



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES PARA LA HIDROGENACIÓN DE
OLEFINAS C₈ LINEALES Y RAMIFICADAS**

PRESENTA:

I. Q. MA. LUISA RAMÓN GARCÍA

**T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS (QUÍMICA)
ÁREA DE CATÁLISIS**

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. GLORIA A. DEL ANGEL MONTES
ASESOR INTERNO DEL I. M. P.: DR. GERARDO FERRAT TORRES**

Julio del 2001

DEDICATORIAS

A Dios:

Por darme la oportunidad de vivir
y disfrutar de las cosas maravillosas
que hay en el mundo.

A mis queridos padres:

Leonor y Emiliano: gracias por su amor
y apoyo brindado en todo momento.
los amo.

A mis Hermanos:

Ricardo, Luciano, José Luis, Yolanda
y Cristina por su apoyo, comprensión
y cariño. Por que siempre estemos
unidos sin importar la distancia,
ya que hemos aprendido que juntos
podemos superar las adversidades de la vida

A mi cuñado:

Raúl González Zavala
Por su apoyo incondicional.
Que tus metas sean una realidad.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Gloria A. del Angel M.
Gracias por su comprensión y apoyo
brindado en la realización de este trabajo.
A quién admiro por su dedicación y
Entusiasmo en la realización de su trabajo.

Dr. Gerardo Ferrat:
por su apoyo, comprensión y comentarios que
me ayudaron no sólo a redactar la tesis si no a
mejorar como persona.
Mil Gracias

A los miembros del jurado:
Dr. Maximiliano Asomoza,
Dra. Gloria A. Del Angel y
Dr. Gerardo Ferrat
por sus aportaciones que ayudaron
a enriquecer éste trabajo.

Dr. Ricardo Gómez:
por su ejemplo, interés y apoyo
incondicional.
Mil gracias

AGRADECIMIENTOS

A mis Amigos y Compañeros:
Luis, Eduardo, Adriana, Yolanda,
Raúl, Ma. Elena, Gonzalo, Emma.
Gonzalo, Marcial, Juan, Albino,
Jesús, Mary, Vicente, Silvia.
Por su apoyo y compartir momentos
de alegría, tristeza y preocupaciones,
no los olvidaré y espero conservar su amistad.

Dr. Estebán López.
Por su apoyo e interés de que
concluyera con una de las metas que
tuve al ingresar en ésta institución.

A la Dra. Ma. Elena Llanos, Dr. Juan Navarrete,
Victor Hugo Lara, Dr. Armando Vázquez
por su apoyo en la realización de los análisis de
las técnicas de caracterización.

A las personas del I. M. P., que de
alguna manera contribuyeron en la
realización de éste trabajo.

AGRADECIMIENTOS

El Tema de Tesis formó parte del proyecto
“Hidrogenación de fracciones olefínicas
intermedias C₆-C₉ para la obtención de
gasolinas ecológicas de alto octano”

Responsables:

Dr. Gerardo Ferrat Torres

I. Q. Ma. de los Angeles Mantilla R.

Al proyecto FIES 96-31-III “Desarrollo de
materiales mesoporosos para la refinación y
medio ambiente” por la beca otorgada.

Responsables:

Dr. J. Manuel Domínguez

Dr. Alberto Rojas

Al proyecto Conacyt REF-33567-E
“Combustión de compuestos orgánicos
volátiles”

por la ayuda económica otorgada

Responsable:

Dra. Gloria A. Del Angel

INDICE

DEDICATORIAS

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN.....	i
INTRODUCCIÓN.....	ii
MARCO TEÓRICO	iv
OBJETIVOS	viii

CAPÍTULO 1	1
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Hidrogenación	1
1.1.1 Catalizadores empleados en la hidrogenación.....	1
1.1.2 Soportes que se emplean en la hidrogenación	3
1.1.3 Hidrogenación de olefinas	4
1.1.4 Principales venenos de los catalizadores de hidrogenación.....	5
CAPÍTULO 2.	6
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
2.1 Preparación	6
2.1.1 Preparación de los soportes	6
2.1.1.1 Síntesis de MCM-41	6
2.1.1.2 Preparación de MCM-41 en forma ácida	7
2.1.2 Preparación de los catalizadores	8
2.2 Técnicas de Caracterización	10
2.2.1 Difracción de Rayos X	10
2.2.2 Determinación de Propiedades Texturales	11
2.2.3 Espectroscopía de Absorción Atómica	12
2.2.4 Microscopía Electrónica	12

2.2.4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva	14
2.2.5 Reducción con H ₂ a Temperatura Programada	15
2.2.6 Desorción de H ₂ a Temperatura Programada	15
2.2.7 Termodesorción Programada de Amoníaco	17
2.2.8 Adsorción de Piridina por Espectrometría de Infrarrojo	17
2.3 Evaluación Catalítica	19
2.3.1 Cálculos	21
2.3.2 Cálculo de las presiones de vapor de los reactivos	21
2.3.3 Velocidad de reacción	21
2.3.4 Actividad por sitio	22
2.3.5 Selectividad	22
 CAPÍTULO 3	 23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Caracterización	23
3.1.1 Difracción de Rayos X	23
3.1.2 Propiedades Texturales	27
3.1.3 Cuantificación del Níquel por Espectroscopía de Absorción Atómica y Microscopía Dispersiva	28
3.1.4 Microscopía Electrónica de Alta Resolución	33
3.1.5 Temperatura Programada de Reducción y Desorción con H ₂	34
3.1.6 Determinación de acidez	41
3.1.6.1 Absorción de Piridina por Espectrometría de Infrarrojo	41
3.1.6.2 Termodesorción Programada de Amoníaco	44
3.2 Evaluación Catalítica	50
3.2.1 Hidrogenación de 1-Octeno	50
3.2.2 Hidrogenación de 2, 4, 4-Trimetil-1-Penteno	54
3.2.3 Hidrogenación de O-Xileno	57
3.2.4. Hidrogenación de Fenilacetileno	59

CONCLUSIONES	62
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	63
APÉNDICE A: Materiales Mesoporosos	66
APÉNDICE B: Identificación de los productos de las reacciones de hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno por espectrometría de masas.....	71

RESUMEN

En este trabajo se prepararon catalizadores de níquel soportados en alúmina, sílice y un material mesoporoso denominado MCM-41. Los prototipos se caracterizaron físico-químicamente mediante difracción de rayos X, método BET, Absorción atómica, TPR-TPD de H_2 , TPD de NH_3 y adsorción de piridina por espectrometría de infrarrojo. Los catalizadores se evaluaron en las reacciones de hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno para corroborar la capacidad hidrogenante del níquel en una olefina sin impedimento estérico y otra con impedimento estérico respectivamente.

En el estudio realizado se observó que los catalizadores de níquel con 5 % en peso soportados en sílice y alúmina favorecieron la hidrogenación del doble enlace, mientras que con el soporte MCM-41 se presentó principalmente la isomerización del doble enlace debido probablemente a la presencia de los sitios ácidos tipo Brönsted que se encuentran en éste material.

Para corroborar el comportamiento del níquel en las reacciones de hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno se emplearon dos reacciones prueba, las cuales nos permitieron tener mayor información de la forma en que el níquel se encuentra depositado en los soportes, ya que además de la actividad, nos dan información de la selectividad. Estas reacciones fueron las hidrogenaciones de o-xileno y fenilacetileno. Los resultados de estos estudios demostraron que la actividad de los catalizadores de níquel sobre sílice y alúmina es similar, mientras que el catalizador de MCM-41 presentó poca actividad, lo cual podría deberse a: 1). El material mesoporoso presenta mayor acidez que los materiales anteriores, lo que ocasiona que las partículas de níquel estén en su forma oxidada siendo difíciles de reducir. 2). En la alúmina y la sílice el níquel se encuentra en la superficie del soporte, mientras que en MCM-41 se encuentra en las cavidades de los poros, por lo que las moléculas de los reactivos tienen dificultad para entrar en contacto con el metal.

INTRODUCCIÓN.

Como resultado de las regulaciones ambientales para la protección del medio ambiente se ha incrementado la búsqueda de alternativas para la obtención de gasolinas que se quemen limpiamente, es decir que no emitan sustancias tóxicas. En los procesos comerciales de alquilación de isobutano con olefinas, para la obtención de gasolinas, se emplean ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico) como catalizadores, los cuales presentan problemas en su manejo ya que son ácidos corrosivos que dañan al equipo y al medio ambiente. Lo anterior ha motivado el estudio de catalizadores sólidos que puedan sustituir a los catalizadores líquidos.

El empleo de catalizadores sólidos en la reacción de alquilación de isobutano con olefinas, principalmente 1-buteno e isobutileno, para la obtención de productos isoparafínicos, ha presentado el problema de la generación de productos olefínicos C_8 los cuales favorecen la formación de oligómeros que pueden desactivar el catalizador. Además, estos compuestos olefínicos son sustancias no deseadas en la formulación de combustibles debido a restricciones ambientales por ser precursores de ozono.

En las reacciones de hidrogenación se emplean catalizadores metálicos como el platino, níquel y paladio, los cuales se encuentran depositados en diferentes materiales. De éstos el níquel es el catalizador comúnmente utilizado debido a su gran capacidad hidrogenante y bajo costo. Por otro lado se ha demostrado que el soporte juega un papel importante en las propiedades catalíticas del metal dispersado. Estas propiedades se ven afectadas principalmente por el método de preparación, tratamientos térmicos y acidez del soporte, teniendo como consecuencia la modificación de la actividad y selectividad del catalizador.

En el presente trabajo se estudiaron catalizadores de níquel depositado en distintos soportes: γ - Al_2O_3 , SiO_2 y un material mesoporoso denominado MCM-41. Tanto la γ - Al_2O_3 como la SiO_2 han sido ampliamente estudiadas, en cambio MCM-41 es un material recientemente desarrollado por los investigadores de la Mobil Oil Corp., que posee un

arreglo hexagonal de mesoporos uniformes con alta área superficial y gran capacidad de adsorción, debido a estas características se cree que podría ser un soporte alternativo para preparar catalizadores de hidrogenación que presenten mayor actividad y selectividad que los soportes convencionales.

Este trabajo consta de tres capítulos, conclusiones y una sección de apéndices, los temas que se abordan son los siguientes.

Capítulo 1: Se expone brevemente los antecedentes teóricos de la hidrogenación que permiten comprender el tema de estudio.

Capítulo 2: Se presenta una explicación breve de las técnicas usadas para la caracterización de los catalizadores, así como las condiciones experimentales de preparación de los mismos.

Capítulo 3: Se presentan los resultados y discusión de la caracterización así como la evaluación catalítica de los diferentes catalizadores.

Conclusiones: Los resultados más relevantes que se obtuvieron en la realización de este trabajo.

Apéndice A: Se presenta un breve resumen del material mesoporoso denominado MCM-41, el cual se propuso como soporte alternativo.

Apéndice B: La identificación de los productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno mediante espectroscopía de masas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Planteamiento del problema

La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que varía ampliamente en sus propiedades físicas y químicas. Se usa como combustible en los automóviles, cuando se quema emite sustancias tóxicas, lo que ha llevado a buscar alternativas para obtener gasolinas con las siguientes características: ^(1,2)

- **Alto Número de Octano:** Es la medida de un combustible para resistir la autoignición bajo un incremento de presión, el cual está determinado por la estructura de la molécula, es decir, los hidrocarburos con cadenas lineales tienen un bajo número de octano mientras que los hidrocarburos ramificados y aromáticos tienen altos valores de octano, los compuestos que se utilizan como referencia para determinar esta propiedad son el n-heptano y el 2,2,4-trimetil pentano los cuales tienen un valor de 0 y 100 respectivamente.
- **Reducir la Volatilidad:** Es la capacidad de vaporización de la gasolina, es decir, el cambio de líquido a vapor, este parámetro es importante ya que se pueden presentar dos fenómenos dependiendo del grado de volatilidad. 1). Si la gasolina no es lo suficientemente volátil, el encendido del motor del automóvil se dificulta, la temperatura de operación es baja lo que trae como consecuencia el incremento de depósitos nocivos. 2). Si es muy volátil se vaporiza muy rápidamente y ebulle en las bombas que lo transportan al carburador, dentro de él las temperaturas son muy elevadas, el vapor formado provoca que el auto se pare. La prueba de la presión de vapor se realiza mediante el método Reid en el cual se calcula de manera indirecta el contenido de productos volátiles presentes en la gasolina.
- **Reducir el Contenido de Azufre.** Ya que pueden generar compuestos ácidos que reducen la eficiencia del aceite lubricante, aditivos, etc., afectando gravemente los dispositivos catalíticos que se incorporan a los vehículos para disminuir las emisiones de gases parcialmente oxidados, estas sustancias se emiten como óxidos de azufre que son sumamente nocivos al medio ambiente.
- **Reducir el Contenido de Olefinas:** Para evitar la formación de gomas que precipitan, ya que la gasolina contiene olefinas, las cuales son sustancias que

reaccionan entre ellas a temperatura ambiente formando polímeros nocivos para el motor.

- Disminuir el Contenido de Aromáticos: Especialmente el benceno.
- Incrementar el Contenido de Aditivos oxigenados: Aumentan el número de octano, generalmente son éteres, tales como el metil-terbutil-éter (MTBE) y el ter-amil-metil-éter (TAME).

Los procesos que se emplean en la obtención de gasolinas son ^(2,3):

- Destilación del petróleo: Proceso en el cual se separan diferentes fracciones de hidrocarburos por diferencia de su punto de ebullición. (Fig. 1.1).

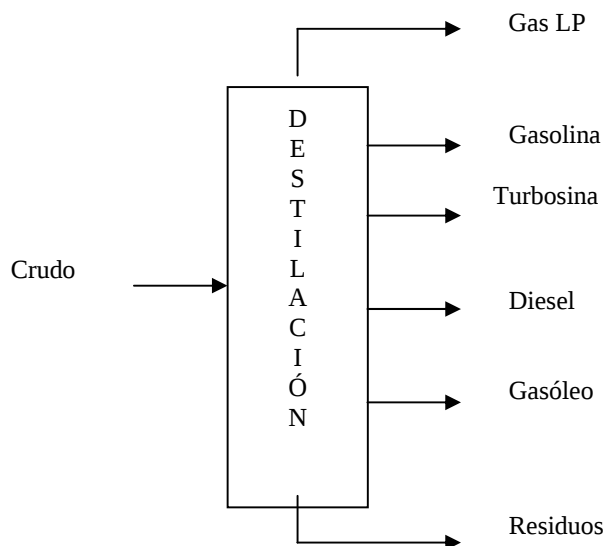


Fig. 1.1 Principales productos de la destilación del petróleo.

- Desintegración Catalítica: Proceso que consiste en el rompimiento de hidrocarburos de cadena larga que componen el gasóleo pesado, obteniéndose gasolina que contiene aproximadamente un 30 % de aromáticos y de 20 a 30 % de olefinas, además de compuestos más ligeros.
- Isomerización: Consiste en la transformación de las moléculas de cadena lineal en hidrocarburos de cadena ramificada sin cambiar el número de átomos de carbono.

El proceso es una fuente alterna para incrementar el octanaje de la gasolina que se obtiene por destilación del crudo.

- Reformación: Transforma los hidrocarburos saturados en aromáticos, además de generar, también hidrocarburos de cadena ramificada (isoparafinas), es un proceso en el cual se aumenta el octanaje de las gasolinas. Las principales reacciones que se llevan a cabo son: isomerización, hidrociclización, deshidrogenación e hidrogenación.
- Alquilación es el proceso en el cual reacciona una olefina de bajo peso molecular (mezcla de isómeros de butenos) con una isoparafina (isobutano) para obtener compuestos isoparafínicos que aumentan la calidad de la gasolina.

La alquilación se ha convertido en uno de los procesos más importantes para la obtención de gasolinas de alta calidad, ya que tiene como principales constituyentes isooctanos ramificados como son el 2,2,3-trimetilpentano; 2,2,4 trimetilpentano; 2,3,3-trimetilpentano y el 2,3,4- trimetilpentano, que son sustancias con alto número de octano igual o superior a 100. Comercialmente el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico se emplean como catalizadores en la reacción de alquilación de isobutano con butenos⁽⁴⁻⁶⁾. Estos ácidos son corrosivos y dañan al equipo y al medio ambiente, por lo que su uso empieza a ser restringido.

En los procesos comerciales de alquilación de isobutano con olefinas se emplean ácido sulfúrico concentrado y ácido fluorhídrico, como catalizadores, los cuales presentan algunos inconvenientes, por ejemplo; la calidad del alquilado con ácido sulfúrico es un poco menor que el alquilado que se obtiene con ácido fluorhídrico, además de que el ácido que se emplea queda mezclado con los productos por lo que hay que darle un tratamiento externo incrementando el costo del alquilado. El problema con el ácido fluorhídrico es diferente, recientemente se ha mencionado sobre la toxicidad de éste compuesto, en particular su corrosividad y volatibilidad. Por lo que en muchos países industrializados se está prohibiendo su uso.

La prohibición del ácido fluorhídrico en el proceso de alquilación debido a su toxicidad ha motivado el estudio de catalizadores sólidos que puedan sustituirlo. El inconveniente del empleo de estos catalizadores es la producción de olefinas C_8 , los cuales son sustancias no deseadas por restricciones ambientales, por ser precursoras de ozono⁽⁷⁻⁹⁾.

Lo mencionado anteriormente nos conduce a plantear el problema que se pretende resolver en este trabajo de investigación.

¿Como se puede solucionar el problema de la generación de productos olefínicos C_8 en la reacción de alquilación de isobutano con olefinas cuando se emplean catalizadores sólidos?

1.2 Hipótesis

Si estos productos olefínicos se pudiesen hidrogenar se obtendrían compuestos isoparafínicos de un alto número de octano, los cuales son requeridos en la formulación de gasolinas.

1.3 Estrategia de la investigación

Para hidrogenar estos compuestos olefínicos se preparan catalizadores a base de níquel depositado en diferentes materiales como son: la alúmina, sílice y un material mesoporoso denominado MCM-41. Tanto los catalizadores de níquel depositados en sílice y alúmina han sido ampliamente estudiadas⁽¹⁰⁻¹²⁾, en cambio MCM-41 es un material recientemente desarrollado^(13,14), por lo que sería interesante estudiar su comportamiento en la reacción de hidrogenación. Los prototipos preparados se caracterizarán y evaluarán en la reacción de hidrogenación de una olefina C_8 lineal y una ramificada.

OBJETIVO GENERAL.

1. Estudiar las propiedades hidrogenantes del níquel soportado en γ -alúmina, sílice y un material mesoporoso MCM-41 en la hidrogenación de Olefinas C_8 para la obtención de compuestos isoparafínicos que puedan ser utilizados en la formulación de gasolinas.

Objetivos Específicos

1. Caracterizar los catalizadores preparados mediante técnicas fisico-químicas: Difracción de Rayos X, propiedades texturales por el método BET, TPR - TPD de H_2 , Absorción Atómica, Adsorción de piridina por Espectrometría de Infrarrojo y TPD de NH_3 , para conocer el efecto del níquel en los diferentes soportes.
2. Evaluar los catalizadores en las reacciones de hidrogenación de 1-Octeno, 2,4,4-Trimetil-1-Penteno, o-Xileno y Fenilacetileno.
3. Realizar un estudio comparativo del efecto del soporte en la reacción de hidrogenación de 1-Octeno y 2,4,4-Trimetil-1-Penteno.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En esta sección se describe de manera breve los antecedentes teóricos de la hidrogenación.

1.1 HIDROGENACIÓN

La hidrogenación tiene su origen en los trabajos de Sabatier y Senderens, quienes publicaron en 1897 que los hidrocarburos no saturados podían hidrogenarse en fase vapor sobre catalizadores de Níquel. Después de este descubrimiento se desarrollaron varios catalizadores para la hidrogenación, tales como los Niquel-Raney, los catalizadores de Adam y los de Adkin, entre otros. Estos catalizadores contienen metales nobles o de transición los cuales generalmente se encuentran soportados. La introducción de H_2 a altas presiones por Ipatieft⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ permitió el uso de este proceso en la industria petrolera y petroquímica⁽¹⁵⁾.

La primera aplicación comercial de la hidrogenación catalítica fue el uso de catalizadores de Níquel para la reducción de grasas y aceites insaturados para la producción de jabones. Actualmente se emplea en la saturación de aceites vegetales para la elaboración de margarinas y aderezos de origen vegetal; en la producción de compuestos orgánicos es de importancia, pero no a gran escala, debido a que es sólo uno de los pasos utilizados en la síntesis de estos productos. El mayor uso de los catalizadores de hidrogenación es en la industria petroquímica, donde los catalizadores se escogen dependiendo de la reactividad del hidrocarburo y de las condiciones de trabajo tales como: fase líquida o fase vapor, presión y temperatura.

1.1.1 Catalizadores empleados en la hidrogenación.

Los principales catalizadores que se han desarrollado para la hidrogenación son los llamados Níquel- Raney (aleación de níquel-aluminio), los catalizadores de Adams (óxido de platino), los catalizadores de Adkins (cromita de cobre), los cuales contienen metales

nobles por ejemplo: (Pt, Ni, Ru, Pd) y metales de transición (Zn, Cu, Co) o una combinación de éstos, los cuales se encuentran depositados sobre materiales como son: γ - Al_2O_3 , SiO_2 , carbón activado, etc. Estos muestran variaciones importantes en la selectividad, en algunos casos es posible por una elección adecuada del catalizador hidrogenar selectivamente uno de los grupos reducibles de una molécula sin hidrogenar grupos adyacentes, tal es el caso de los óxidos de los metales de transición (ZnO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , etc), ya que debido a su baja actividad se utilizan para hidrogenar selectivamente, por ejemplo: la cromita de cobre es usada en la hidrogenación selectiva de nitrobenzeno a anilina, en la cual se hidrogena el grupo funcional pero no el anillo aromático.

El catalizador de níquel es el más antiguo y probablemente el más común que se ha utilizado en los procesos de hidrogenación, es capaz de hidrogenar todo tipo de enlaces múltiples de los hidrocarburos incluyendo al anillo del benceno. Algunas de las formas en las que se ha usado es formando una aleación con algún metal (tipo Níquel-Raney) o bien soportado sobre algún material (Níquel-Kieselgur). A continuación se describen algunas características de estos catalizadores:

El catalizador de Níquel-Aluminio es el más popular de los catalizadores metálicos tipo Raney, su nombre se debe a su inventor Murray Raney. Los catalizadores metálicos tipo Raney son preparados de aleaciones que contienen uno o más metales catalíticamente activos (Ni, Co, Fe, Cu, Pd, etc.) y uno ó más metales inactivos que se disuelven fácilmente (Al, Mg, Zn). El metal catalíticamente activo de la aleación está presente en el estado llamado disuelto, el componente inactivo es removido de la aleación por un disolvente que no ataca al metal activo, los disolventes que se usan generalmente son soluciones alcalinas. La actividad de los catalizadores tipo Raney se ve afectada en mayor grado por el tiempo de almacenamiento, mientras que en los catalizadores preparados por la reducción del óxido del metal la disminución de actividad es menor⁽¹⁶⁾. El catalizador Níquel-Kieselguhr, muestra poca actividad a 20 °C y 1 atm., sin embargo a altas presiones presenta una gran actividad, similar al Níquel-Raney.

Los catalizadores de hidrogenación generalmente son de níquel soportado ya que los catalizadores de platino y paladio no presentan ventajas adicionales, pero sí el inconveniente de su precio. Estos catalizadores están disponibles comercialmente en forma de “pellets” de varias formas y tamaños.

La preparación de los catalizadores de níquel soportado se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Depósito del metal en el soporte: puede ser por impregnación, precipitación o intercambio iónico.
2. Calcinación: consiste en remover el agua fisisorbida y descomponer la sal del metal utilizada para formar el óxido del metal correspondiente.
3. Reducción: es la descomposición del óxido en átomos metálicos los cuales funcionan como centros activos del catalizador.

Cabe mencionar que la variación de la temperatura de calcinación y reducción, así como el contenido del metal son factores que afectan la dispersión, el tamaño de cristal, la actividad y la selectividad del catalizador.

1.1.2 Soportes que se emplean en los procesos de hidrogenación.

Entre los soportes que usualmente se emplean para preparar catalizadores de hidrogenación se encuentran: SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Zeolitas, Carbón activado, etc.. Cada uno de estos soportes proporciona diferentes propiedades catalíticas al catalizador, que son generadas por las interacciones metal-soporte. El papel de los soportes es diluir, soportar y dispersar los metales así como estabilizar la dispersión de los pequeños cristales metálicos evitando la aglomeración y sinterización. Además, gracias a su porosidad facilitan la difusión de reactivos y productos de las reacciones efectuadas en los sitios catalíticos⁽¹⁷⁾. De estos soportes los más usados son la SiO_2 y la Al_2O_3 .

La alúmina es ampliamente utilizada como soporte en varios procesos industriales, presenta varias fases cristalográficas (Chi, kappa, delta, teta, gamma, etha, alfa) de las cuales la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las más importantes, catalíticamente hablando, debido

a su acidez y área superficial. Ambas presentan estructura tipo espinela y su diferencia depende principalmente de sus precursores, la primera proviene de la Bohemita y la segunda de la Bayerita⁽¹⁸⁾. La γ - Al_2O_3 es la que más se emplea en los diferentes procesos.

Aunque la sílice no es usada tan frecuentemente como la alúmina, tiene propiedades que la hacen útil en casos donde la Al_2O_3 no lo es. La SiO_2 es más resistente al medio ácido, sin embargo, la Al_2O_3 y la SiO_2 son afectadas por medios básicos por lo cual no son recomendadas para su uso en estos sistemas⁽¹⁷⁾.

Los catalizadores comerciales de níquel se encuentran soportados en sílice y alúmina, en el primer caso se emplea principalmente en la hidrogenación de olefinas y aromáticos mientras que el segundo se utiliza para aldehídos y cetonas. Se venden en diferentes presentaciones, en la forma de extruídos, cilindros, tabletas, etc., con un contenido de níquel variable.

1.1.3 Hidrogenación de olefinas

En general, la saturación de un enlace olefínico ocurre rápidamente en la presencia de algún catalizador típico de hidrogenación, solamente las olefinas altamente impedidas son las que se resisten a la hidrogenación, el incremento de la sustitución del doble enlace va acompañado por el decremento de la hidrogenación. Las olefinas terminales reaccionan más rápidamente mientras que las olefinas tetrasustituídas se hidrogenan con dificultad, particularmente si los grupos adyacentes son voluminosos. La velocidad de hidrogenación decrece en el siguiente orden: $\text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$. Los isómeros cis se hidrogenan preferentemente a los trans, por ejemplo, en la presencia de platino, el cis-etilbenceno se hidrogena más rápidamente que el trans-etilbenceno⁽¹⁹⁾.

Durante la reacción de hidrogenación pueden presentarse reacciones alternas de isomerización, cuya velocidad de reacción depende del tipo de olefina, catalizador y temperatura de reacción. Los metales difieren en su tendencia de promover la migración del doble enlace de acuerdo con la estructura de la olefina, por ejemplo: en la

hidrogenación de 1-Hexeno, el Paladio promueve más la migración del doble enlace que el Níquel⁽²⁰⁾.

1.1.4 Principales venenos de los catalizadores de hidrogenación

El azufre es el principal veneno de los catalizadores de níquel para la hidrogenación, una libra de azufre puede desactivar de 50 a 100 lb de catalizador, por lo que estos catalizadores se recomiendan para cargas con poco contenido de azufre. Para cargas con alto contenido de azufre se recomienda el uso de catalizadores de metales nobles como Pt y Pd, los cuales son más resistentes al envenenamiento causado por haluros y azufre. Su tolerancia depende de la cantidad y tipo de metal empleado.

CAPÍTULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento que se siguió en la preparación de los soportes y catalizadores, así como las técnicas que se emplearon para su caracterización.

2.1 Preparación.

2.1.1 Preparación de los Soportes

En la preparación de los catalizadores se emplearon tres soportes, de los cuales dos son comerciales y el tercero se sintetizó en el laboratorio. Los comerciales fueron sílice Baker, la cual se calcinó a 550 °C durante 4 h con flujo de aire (316 m²/g, diámetro de poro promedio 153 Å) y γ -alúmina la cual se obtuvo al calcinar bohemita Vista Chemical a 600 °C durante 4 h (214 m²/g, diámetro de poro promedio 90 Å) y en el laboratorio se sintetizó MCM-41.

2.1.1.1 Síntesis de MCM-41

La preparación del material MCM-41 se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Térres y col.⁽²¹⁾ el cual se resume en la Fig.2.1. En un vaso de teflón que contenía 60 ml de una solución 0.3 M de ácido sulfúrico se añadieron 2.4 g de aluminato de sodio y 28.05 g de silicato de sodio, los cuales se dejaron en agitación durante 10 min. Por separado, se disolvieron 27 g de Bromuro de Cetil Trimetil Amonio (BCTA) en 75 ml de agua desmineralizada, la solución de BCTA se agregó al vaso de teflón y la mezcla resultante se colocó en un autoclave a una temperatura de 140 °C durante 24 hrs. El producto obtenido se filtró y se lavó con agua desmineralizada, calcinándose a 550 °C durante 7 h. (3 h. con flujo de nitrógeno y 4 h. con aire). La relación molar Si/Al fue de 6.5. En el apéndice A se encuentra un breve resumen de los materiales mesoporosos.

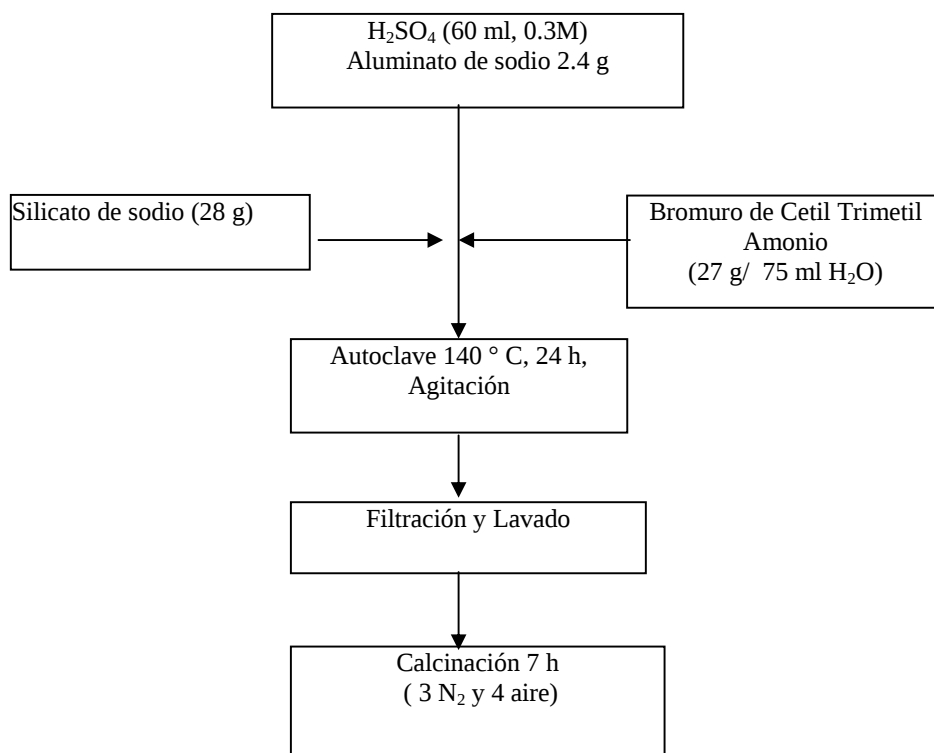


Fig. 2.1 Síntesis de MCM-41

2.1.1.2 Preparación de MCM-41 en forma ácida

Para intercambiar los iones sodio de MCM-41 por protones y así obtener el material mesoporoso en forma ácida se utilizó el procedimiento de la Fig. 2.2. En un vaso de precipitados se colocaron 10 ml de una solución 1 M de nitrato de amonio (NH₄(NO₃), Baker) por cada gramo de MCM-41, dejándose en agitación durante 2 h, después el sólido se filtró y lavó con agua desmineralizada hasta obtener un pH de 7. El sólido obtenido se secó a 100 °C durante 12 h, posteriormente se calcinó a 550 °C en flujo de aire, con una velocidad de calentamiento de 1 °C / min. durante 4 h.

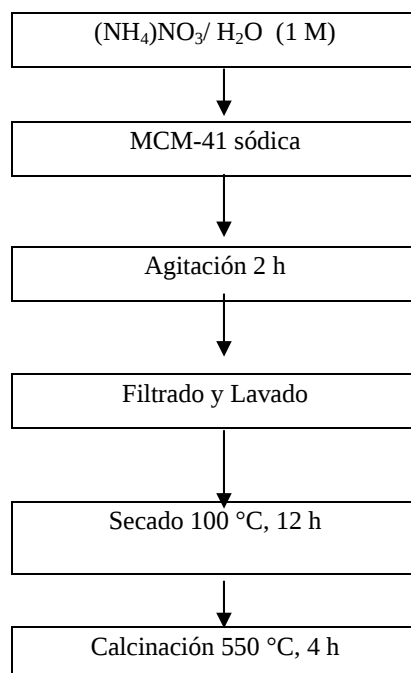


Fig. 2.2 Preparación de MCM-41 en forma ácida

2.1.2 Preparación de los catalizadores

Antes de la impregnación los tres soportes se secaron a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. La preparación de los catalizadores se realizó mediante impregnación, usando la cantidad necesaria de una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) para obtener catalizadores con 1y 5 % en peso teórico de Ni. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación magnética durante 2 h., el disolvente se evaporó en un rotavapor a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y el sólido obtenido se seco en una estufa con vacío, a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Los catalizadores metálicos se calcinaron a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h con flujo de aire con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, finalmente fueron reducidos con flujo de H_2 (60 cc/min) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 4 h. En el caso de MCM-41 en forma ácida sólo se preparó el catalizador con 5 % teórico de Ni.

La nomenclatura utilizada para los prototipos preparados se presenta en la Tabla 2.1

TABLA 2.1. Nomenclatura empleada en los catalizadores.

Clave	Soporte	% Ni (Teórico)
NS-00	Sílice	0
NS-01	Sílice	1
NS-05	Sílice	5
NA-00	γ -Alúmina	0
NA-01	γ -Alúmina	1
NA-05	γ -Alúmina	5
NMC-00	MCM-41	0
NMC-01	MCM-41	1
NMC-05	MCM-41	5
NMCH-00	MCMH-41	0
NMCH-05	*MCMH-41	5

* MCMH-41 en forma ácida

2.2 Técnicas de Caracterización.

2.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X permite determinar parámetros importantes como el grado de cristalinidad, la identificación de fases, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características. Los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X originando patrones de difracción característicos para cada compuesto químico.

Con la finalidad de explicar los ángulos observados por los haces difractados en un cristal, Bragg propuso que la diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \sin \theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente y d es la distancia entre los planos. Por otro lado, una interferencia constructiva sólo se produce cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda resumida en la relación conocida como la ley de Bragg⁽²²⁾.

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

1. Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz difractado intenso.
2. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Si $\lambda / 2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable, lo cual ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

La relación entre el diámetro promedio de los cristales D y la anchura de las líneas de difracción, se conoce como la ley de Scherrer, la cual nos da información sobre el tamaño de cristal de la muestra, entre más ancho sea el pico menor es el tamaño de cristal, la fórmula que se emplea para el cálculo del tamaño de cristal^(23,24) es la siguiente:

$$D = \lambda / \beta \cos \theta$$

donde:

D es el diámetro promedio del tamaño de cristal

λ es la longitud de onda en Å

θ es la posición angular correspondiente al máximo pico de difracción

β es el factor de Anantharaman y Christian definido como:

$$\beta = (B^2 - b^2) / B$$

donde:

B = ancho medio del pico problema

b = ancho medio del pico de referencia el cual no muestra efectos de tamaño de cristal.

Los difractogramas de rayos X de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito, λ ($\text{CuK}\alpha_1$) = 1.54 Å, adaptado a un sistema computarizado con un programa Diffract A/T. Las muestras de MCM-41 fueron analizadas en la región de bajo ángulo (de 1.5 ° a 10 ° en una escala 2 θ), la escala angular se amplió para obtener mejor resolución en esta región, la identificación de la fase fue realizada a través de la comparación de los resultados presentados por Vartuli⁽²⁵⁾.

2.2.2 Determinación de Propiedades Texturales

El estudio de las propiedades texturales de los sólidos proporciona información sobre el área específica, volumen de poro y distribución del diámetro promedio de poro, obtenidos mediante las isothermas de adsorción y desorción. Estas propiedades son importantes debido a que las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales, que en principio se verán favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, debemos de tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre difusión de los reactivos hacia el centro de actividad catalítica y la salida del producto.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realiza generalmente mediante la adsorción de una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para la medición del área específica está

basada en el fenómeno de adsorción, que da lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller conocido como el método BET. Este método está basado en las propiedades que tienen las moléculas de los gases de ser fisisorbidas en la superficie del sólido para formar una interfase entre el gas y el sólido. Mediante las isothermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa⁽²²⁾. El gas que frecuentemente se emplea es N₂ a 77 K. La caracterización textural de los soportes se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Instrument Digisorb ASAP2000 empleando el método anterior.

2.2.3 Espectroscopía de Absorción Atómica.

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica que nos permite determinar la cantidad del elemento químico presente en una muestra. Esta técnica se basa en la propiedad que tienen los átomos de absorber luz a una longitud de onda específica en estado fundamental para pasar a un estado excitado, midiendo la cantidad de luz absorbida se puede efectuar una determinación cuantitativa del elemento químico presente. El uso de fuentes especiales de luz para la selección cuidadosa de la longitud de onda permite la determinación cuantitativa de elementos específicos en presencia de otros.

Debido a que la absorción de luz es proporcional a la absorbancia y concentración de las especies absorbantes, para determinar la cantidad de analito presente, primero se realiza una curva de calibración midiendo la absorbancia de soluciones patrón que contienen concentraciones conocidas del elemento químico en estudio. Después se mide la absorbancia de soluciones de concentración desconocida para obtener directamente la concentración de la curva de calibración⁽²⁶⁾.

Los análisis de Absorción Atómica se realizaron con un equipo Perkin Elmer 5000, el níquel se obtuvo por medio de digestiones con agua regia en microondas para su cuantificación.

2.2.4 Microscopía Electrónica.

El microscopio electrónico es un instrumento que proporciona información sobre la textura, composición química, orientación, cristalinidad, morfología, etc. de diversos materiales. Esta información proviene de la interacción de los electrones con la materia en la que ocurren diversos procesos que se ilustran en la Fig. 2.3. Las señales pueden ser detectadas por medio de dispositivos adecuados proporcionando información física y fisicoquímica del material observado.

Los componentes fundamentales de un microscopio electrónico son: la fuente de electrones que ilumina la muestra, la fuente de voltaje que acelera a los electrones, un sistema de lentes electromagnéticas que desvía el haz de electrones y un sistema de registro. Dentro de la microscopía tenemos microscopía electrónica de transmisión (TEM) por sus siglas en inglés, y microscopía electrónica de barrido (SEM), normalmente estas técnicas están en diferentes equipos y en algunos casos ambas técnicas pueden estar integradas en un equipo STEM, éste es, una combinación de TEM y SEM⁽²⁷⁾.

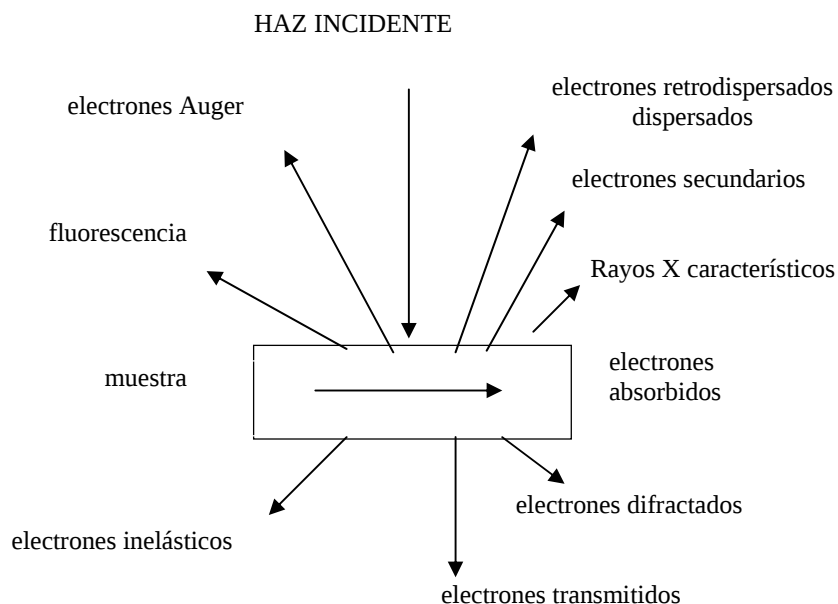


Fig. 2.3 Señales que se desprenden en la interacción del haz de electrones con la muestra.

2.2.4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

El método de espectroscopía de energía dispersiva, permite determinar la composición química elemental de una zona pequeña del material (análisis puntual) o bien de una región de la muestra con dimensiones variables (análisis promedio). El tamaño de la región que se requiere analizar en la muestra depende del diámetro del haz de electrones incidente. Este análisis se hace por la detección de los Rayos X característicos que se emiten cuando el haz de electrones incide sobre la muestra. Los rayos X característicos son detectados por dispositivos de estado sólido a base de Si/Li, los cuales son sensibles a los elementos cuyos números atómicos sean iguales o mayores que el sodio ($Z=11$), cada fotón emitido de rayos X tiene una frecuencia característica que depende del número atómico del elemento que lo emite⁽²⁸⁾. En la Fig. 2.4 se muestra un esquema de los componentes de la espectroscopía de energía dispersiva.

Los espectros de EDS se obtuvieron en un equipo Philips XL-30 con detector de Rayos X BSe marca EDAX DX-4.

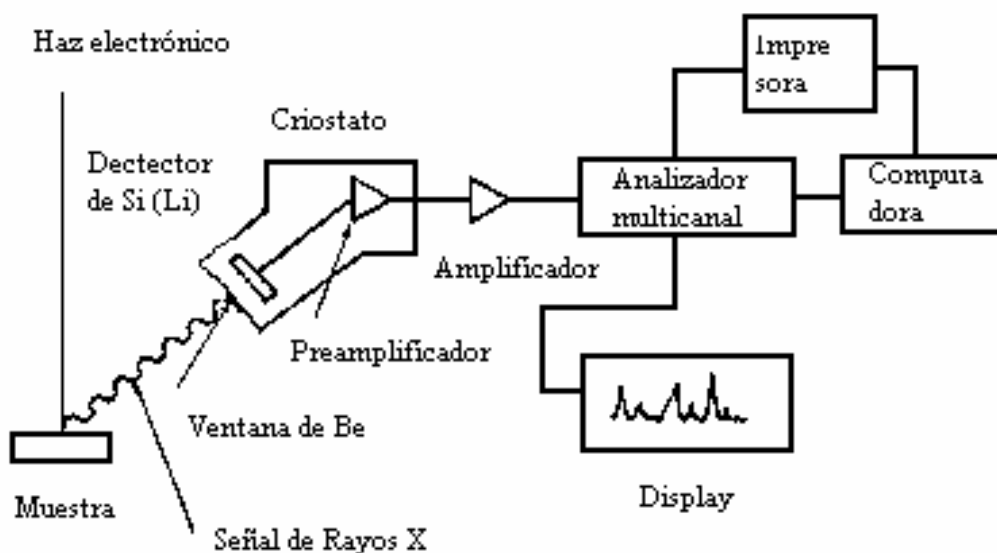
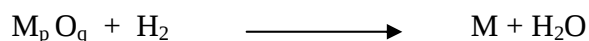


Fig.2.4 Esquema de los componentes de la espectroscopía de energía dispersiva.

2.2.5 .Reducción con H₂ a Temperatura Programada (TPR-H₂).

Los compuestos metálicos presentes en el catalizador antes de la reducción son comúnmente óxidos metálicos, los cuales se reducen generalmente con hidrógeno, y el proceso de reducción se puede representar por la siguiente reacción⁽²⁹⁾.



Donde:

M indica el Metal

O oxígeno

p y q indican las valencias del oxígeno y el metal respectivamente

la reducción de los óxidos metálicos soportados es generalmente lenta comparada con la de los precursores, debido al fenómeno de nucleación del metal que limita la movilidad del hidrógeno y a la interacción de las especies metálicas con el soporte. La reducción con H₂ a temperatura programada es la técnica de caracterización frecuentemente usada para determinar la temperatura de reducción de la fase metálica y el tipo de especies presentes.

Los análisis de TPR con H₂ se llevaron a cabo en un equipo automatizado Zeton-Altamira, modelo AMI-3. Los análisis de TPR se realizaron de 30 a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. utilizando una mezcla de 10% de H₂ en Argón. El grado de reducción fue calculado por el consumo de H₂.

2.2.6 Desorción de H₂ a Temperatura Programada TPD-H₂.

Esta técnica es útil porque nos permite tener información sobre la naturaleza de la interacción, entre las especies adsorbidas y la superficie del catalizador, la cual se divide en:

- a) número de especies adsorbidas
- b) cantidad aproximada de la población de cada especie
- c) la energía de enlace entre las especies adsorbidas y la superficie
- d) la posibilidad de formar químicamente partículas adsorbidas

El número de señales y el área bajo la curva proporciona información de los incisos a y b, la temperatura de la señal da información sobre los incisos c y d⁽³⁰⁾.

La adsorción selectiva de un gas que se quimisorbe sobre el metal sin quimisorberse sobre el soporte, permite obtener información del área superficial del primero sin interferencia del segundo. El área metálica superficial puede ser calculada mediante la medición del volumen de gas adsorbido, asumiendo la estequiometría del gas por átomo metálico y la geometría del metal. Los gases que generalmente se emplean para este análisis son H₂, O₂ y CO. Los principales problemas asociados son: la preparación de superficies metálicas no contaminadas, la determinación de la presencia ó ausencia de adsorción del soporte y el establecimiento de la estequiometría en el proceso de adsorción.

La quimisorción también permite determinar el tamaño de cristal del metal, el cual puede ser expresado en términos de dispersión, la cual se define como:

$$\%D = (N_s / N_t) * 100$$

donde:

%D= Porcentaje de Dispersión;

N_s = número de átomos metálicos en la superficie

N_t = número de átomos metálicos totales presentes en el catalizador.

Una dispersión igual a 1 significa que todos los átomos del metal están sobre la superficie en la forma de cristales muy pequeños. Una dispersión de 0.1 significa que 1 de cada 10 átomos del metal están en la superficie con un diámetro promedio de aproximadamente 100 Å. El área superficial del metal se emplea para expresar la velocidad de las reacciones catalizadas por metales.

En los análisis de TPD de hidrógeno la muestra reducida se sometió a un pretratamiento con He durante 2 h a 550°C, la quimisorción de H₂ se realizó a 100 °C durante 180 min, la muestra se purgó durante 30 min. con Argón de ultra alta pureza, el TPD de H₂ se obtuvo al incrementar linealmente la temperatura con una velocidad de

10 °C/min. desde 100 hasta 700 °C empleando Ar como gas de arrastre. Los análisis de TPD de H₂ se realizaron en un equipo automatizado Zeton Altamira Modelo AMI-3.

2.2.7 Termodesorción programada de NH₃ (TPD-NH₃).

La desorción a temperatura programada de una molécula básica como el NH₃ ha sido ampliamente usada para caracterizar las propiedades ácidas de los óxidos metálicos, debido a que los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en una cantidad equimolar para formar interacciones con la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido, es decir, los sitios débiles desorberán NH₃ a bajas temperaturas (T < 200 °C), los de fuerza media a (200 ≤ T ≤ 400 °C) y los fuertes a (T > 400 °C). Las moléculas de NH₃ desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica, la acidez total se reporta como el número total de amoníaco desorbido por gramo de sólido. La densidad de sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica⁽³¹⁾.

En los análisis de TPD - NH₃, a las muestras se les dió un pretratamiento con flujo de helio, durante una hora a la temperatura de calcinación. La saturación de las muestras con amoníaco se realizó a temperatura ambiente haciendo pasar una corriente de una mezcla de 20 % en peso de NH₃ en Helio con un flujo de 30 cm³ / min por 30 min. para eliminar el exceso de amoníaco las muestras se purgaron con Helio durante 30 min. El TPD de NH₃ se obtuvo al incrementar linealmente la temperatura con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. Los análisis se realizaron en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado.

2.2.8 Adsorción de Piridina por Espectrometría de Infrarrojo (IR)

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendido entre las regiones visible y de microondas. Una molécula adsorbe la radiación infrarroja en el intervalo de 10000 cm⁻¹ - 100 cm⁻¹ y la convierte en energía de vibración molecular, esta adsorción se cuantifica apareciendo en el espectro de vibración en forma de bandas, debido a que un cambio simple de energía vibracional va

acompañado de varios cambios de energía vibracional-rotacional, particularmente las que se presentan entre 4000 y 600 cm^{-1} son de nuestro interés.

Las posiciones de las bandas en los espectros de infrarrojo se presentan ya sea como longitudes de onda o como números de onda (cm^{-1}) debido a que es directamente proporcional a la energía. Las intensidades de las bandas se expresan ya sea como Transmitancia (T) o como Absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra⁽³²⁾.

La adsorción de piridina por espectrometría infrarroja nos permite detectar el tipo de acidez presente en el sólido debido a que se adsorbe de diferente forma, como ión piridinio en los sitios ácidos Brønsted o bien enlazada coordinadamente en los sitios ácidos Lewis, causando cambios vibracionales del anillo de la piridina los cuales se registran en diferentes longitudes de onda del espectro Infrarrojo. En la región de 1545 cm^{-1} se localiza los sitios ácidos Brønsted y en 1445 cm^{-1} los sitios ácidos Lewis. Además, se toma en consideración que la piridina adsorbida a temperaturas menores de 200 °C está fisisorbida y arriba de esta temperatura está quimisorbida^(33,34).

Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra “in situ”, así como la adsorción y desorción de la molécula sonda. Las muestras se comprimieron en pastillas delgadas (autosoportadas) que se introdujeron dentro de la celda y desgasificaron a 400 °C durante 30 min. Cuando la muestra se enfrió a temperatura ambiente se realizó la adsorción de piridina durante 30 min., el exceso de piridina se extrajo aplicando vacío por 30 min. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron desde temperatura ambiente hasta 400 °C con intervalos de 100 °C.

2.3 Evaluación Catalítica.

La evaluación catalítica en microescala permite identificar cuales son los parámetros que afectan la actividad, selectividad y estabilidad de los prototipos en la reacción de interés además, de ahorrar tiempo y dinero al eliminar las muestras que presentan poca actividad y selectividad para tomar en cuenta únicamente aquellas que tengan posibilidades de ser evaluadas en una escala más importante (planta de banco, planta piloto) antes de su empleo en plantas industriales.

La hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno para obtener el n-octano y el 2,2,4-trimetilpentano respectivamente, son reacciones que no se han estudiado con anterioridad, debido a que la obtención del isooctano se realiza mediante alquilación de isobutano con isobutileno en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico de ahí que sea de interés su estudio ya que se tendría un nuevo proceso de obtención del isooctano en cuestión.

La evaluación de los catalizadores se realizó en el sistema de reacción que se muestra en la Fig. 2.5, empleando como gas de arrastre hidrógeno. El análisis de los productos de la hidrogenación del 1-octeno y del 2,4,4-trimetil-1-penteno se realizó en un cromatógrafo de gases HP acoplado a un espectrómetro de Masas HP 5973 y para la hidrogenación de o-xileno y fenilacetileno un Cromatógrafo Shimadzu GC-14A equipado con un detector de Ionización de Flama (FID). Las condiciones de reacción para los diferentes reactivos se muestran en la Tabla 2.

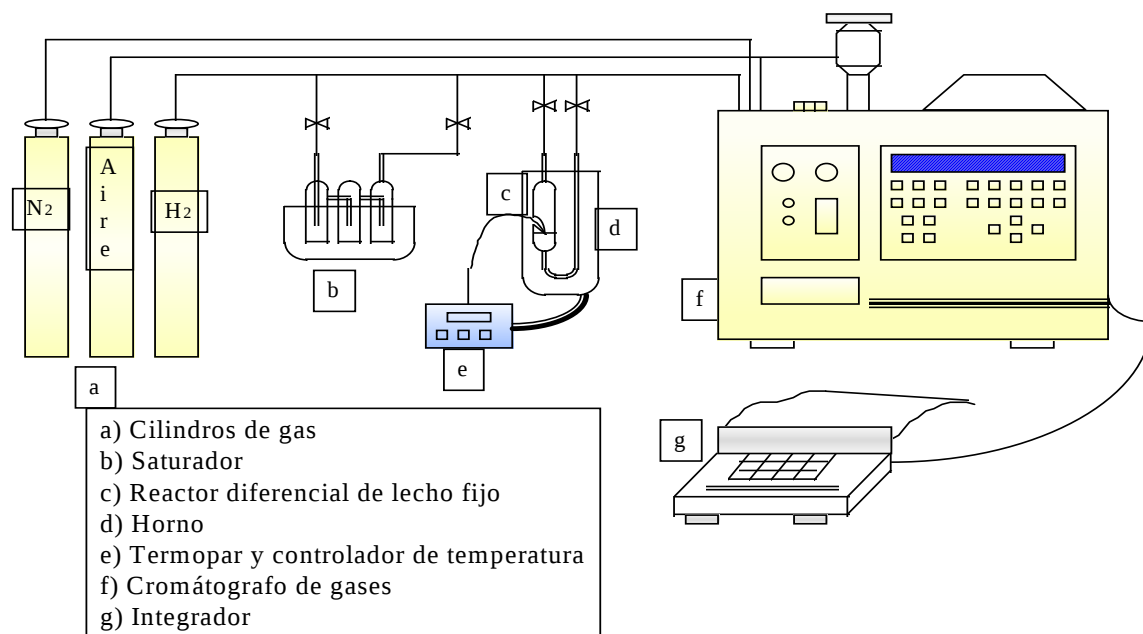


Fig. 2.5 Esquema del sistema de reacción

TABLA 2.2 Parámetros que se tomaron en cuenta en las reacciones de hidrogenación.

Parámetros	1-Octeno	2,4,4-trimetil 1-penteno	Orto-xileno	Fenilacetileno
Temp. de reacción (°C)	30	30	100	45
Temp. del saturador (°C)	14	0	14	14
Flujo de hidrógeno ml/s	1-2	1-2	1	0.5-2
Masa del catalizador (mg)	10-30	10-30	100-200	25-50
Temp. de activación del cat. (°C)	400	400	400	400
Tiempo de activación (min)	90	90	90	90
Presión de vapor del reactivo (torr)	9.22	11.54	3.7	3.5

2.3.1 Cálculos

2.3.2 Presiones de vapor de los reactivos.

Las presiones de vapor del orto-xileno y Fenilacetileno se tomaron de Tablas⁽³⁵⁾ y la de 1-Octeno y 2,4,4-Trimetil-1-Penteno se calcularon empleando la fórmula de Antoine⁽³⁶⁾, cuya expresión es:

$$\text{Log } p = A - B / (t + C)$$

donde:

p= presión de vapor en mmHg

t = temperatura en °C

A, B y C son las constantes de Antoine cuyo valor depende del compuesto químico. En la Tabla 2.3 se muestran los valores de estas constantes para los reactivos en estudio.

TABLA 2.3. Valores de las constantes de Antoine.

Sustancia	A	B	C	Intervalo de temperatura ° C
1-Octeno	6.93495	1355.46	213.05	14-147
2,4,4-Trimetil 1-Penteno	6.83457	1273.416	220.62	-3 a 128

2.3.3 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción reportada se calculó usando la siguiente ecuación:

$$v = \frac{F}{22400} \times \frac{p}{760} \times \frac{273}{T} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\% C}{100}$$

donde:

v = velocidad expresada en moles de reactivo transformadas por segundo y por gramo de catalizador [moles / s g de cat.].

F = flujo de Hidrógeno [ml / s]

p = presión de vapor de los reactivos en el saturador [torr]

T = temperatura ambiente [K]

m = masa del catalizador [mg]

% C = porcentaje de conversión.

2.3.4 Actividad por sitio (TOF)

El TOF (por su siglas en inglés Turn Over Frecuencias), expresa la relación de moléculas de reactivo transformadas por unidad de tiempo por sitio activo del metal, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = \frac{v \times N}{\text{A.T.S.}}$$

donde:

v = velocidad de reacción [moles / s g cat.]

N = número de Avogadro [molécula / mol]

A.T. S. = número de sitios activos por gramo de catalizador.

2.3.5 Selectividad

La selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se considera para un catalizador, su cálculo permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varios mecanismos, por ello el catalizador podría orientar la reacción química hacia la formación de un producto. La selectividad se calcula de la siguiente forma.

$$\% \text{ Select.} = F_i / F_{\text{tot}} * 100$$

donde:

% Select = porcentaje de selectividad,

F_i = Fracción molar del producto i

F_{tot} = Fracción molar total transformada.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización realizadas, así como la evaluación catalítica de los catalizadores.

3.1 Caracterización

3.1.1 Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases presentes en los diferentes catalizadores se hicieron estudios de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas de los catalizadores con menor contenido metálico no se presentan debido a que no se observan las reflexiones del NiO y Ni metálico debido a que nos encontramos en el límite de detección del equipo.

En la Fig. 3.1 se muestran los difractogramas obtenidos del catalizador con 5 % de Níquel soportado en sílice, en el cual podemos observar: (a) patrón de difracción característico de la SiO₂ pura y calcinada a 550 °C, que tiene un pico de difracción ancho, el cual es característico de este material debido a que sus átomos no presentan periodicidad, (b) sílice impregnada con níquel y calcinada, se observan los picos característicos del NiO, que es un material cristalino, el pico principal se encuentra en $2\theta = 43^\circ$ y los secundarios en $2\theta = 37^\circ$ y $2\theta = 63^\circ$, los cuales se distinguen perfectamente de la señal del soporte, indicándonos que no se formó ningún compuesto entre el soporte y el metal, además de que se encuentra en la superficie del material, (c) muestra anterior reducida, en donde se muestran las reflexiones características del Ni metálico, en $2\theta = 44.5^\circ$ y $2\theta = 52^\circ$, se observa cristales relativamente grandes porque la anchura del pico es estrecha, ya que esta característica proporciona información cualitativa sobre el tamaño de los cristales del material.

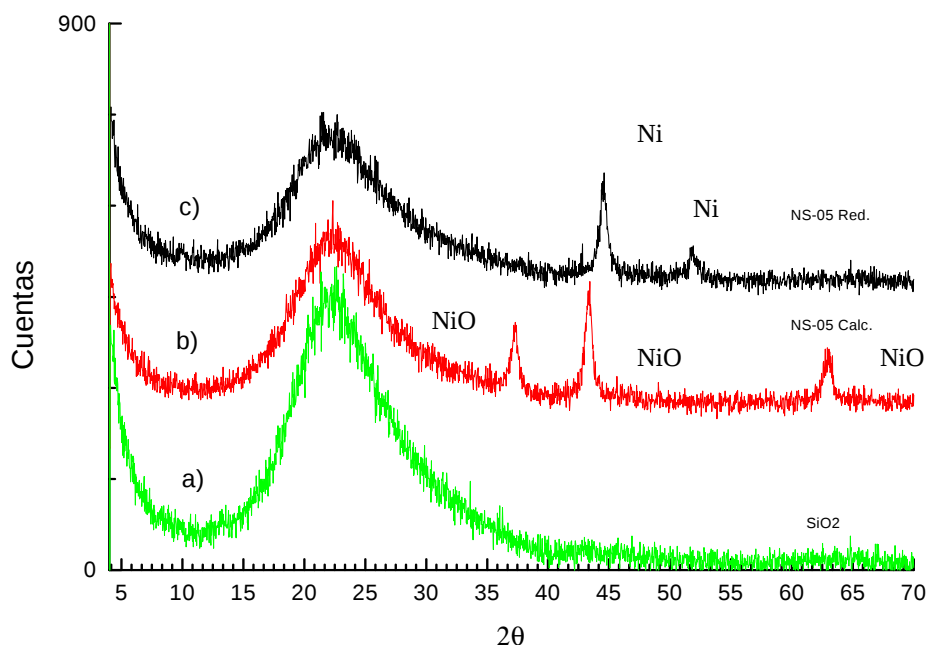


Fig.3.1. Difractogramas del catalizador con 5 % de Ni soportado en SiO₂, a) soporte calcinado a 550 °C, (b) NS-05 calcinada, (c) NS-05 reducida.

En la Fig. 3.2 se muestran los difractogramas del catalizador con 5 % de Ni soportado en γ -Al₂O₃ en donde se observa: (a) el patrón de difracción característico de la γ -Al₂O₃ que presenta partículas con cierta periodicidad y de mayor tamaño que los de la sílice, (b) soporte impregnado con níquel, calcinado a 450 °C, en el cual no se ven los picos característicos del NiO, debido a que se traslapan con los de la γ -Al₂O₃, (c) muestra NA-05 reducida a 500 °C, tampoco se observan las reflexiones del Ni metálico por las razones comentadas, sin embargo su presencia se confirmó con los resultados de absorción atómica.

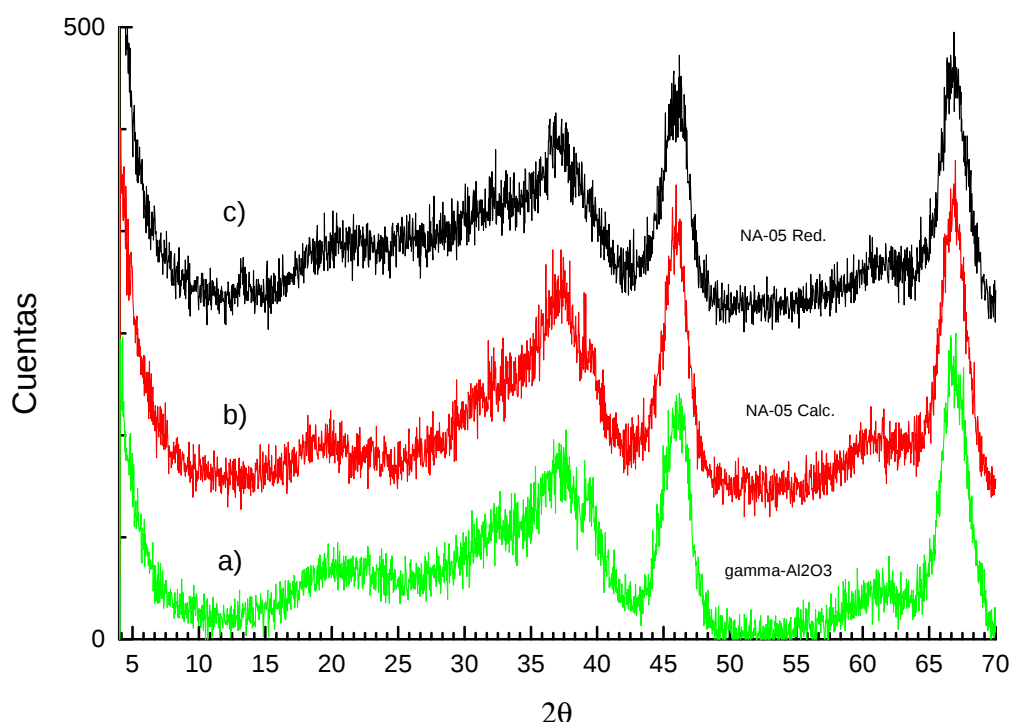


Fig. 3.2 Difractogramas del catalizador con 5 % de níquel depositado sobre (a) γ -Al₂O₃ calcinada, (b) NA-05 calcinada, (c) NA-05 reducida.

Para la identificación del material MCM-41 se hicieron análisis de DRX, los cuales se corrieron en una escala de $2\theta = 1.5^\circ$ a 12° debido a que este material presenta señales a bajo ángulo; también se realizó microscopía electrónica de transmisión. En la Fig. 3.3 se muestran los difractogramas del material mesoporoso, tal como se obtuvo después de su calcinación y después del intercambio de los iones sodio por protones, en el primer caso se observa un pico intenso en $2\theta \cong 2^\circ$ con reflexiones secundarias alrededor de $2\theta = 4^\circ$, el cual fue identificado por Vartuli y col.⁽²⁵⁾ como MCM-41, esta fase presenta una estructura hexagonal de poros ordenados, el pico a 2° corresponde al plano 100 y tiene una distancia interplanar de 36.41 Å (Fig. 3.3a).

En la Fig. 3.3b se muestra el difractograma del material mesoporoso intercambiado, en donde no se observan variaciones significativas con respecto al difractograma obtenido del material en forma sódica, lo que nos indica que este material no sufrió cambios en su

estructura después del proceso de intercambio de los iones Na^+ por los iones NH_4^+ , el cual al descomponerse durante la calcinación en protones (H^+) y amoníaco proporciona mayor acidez al soporte.

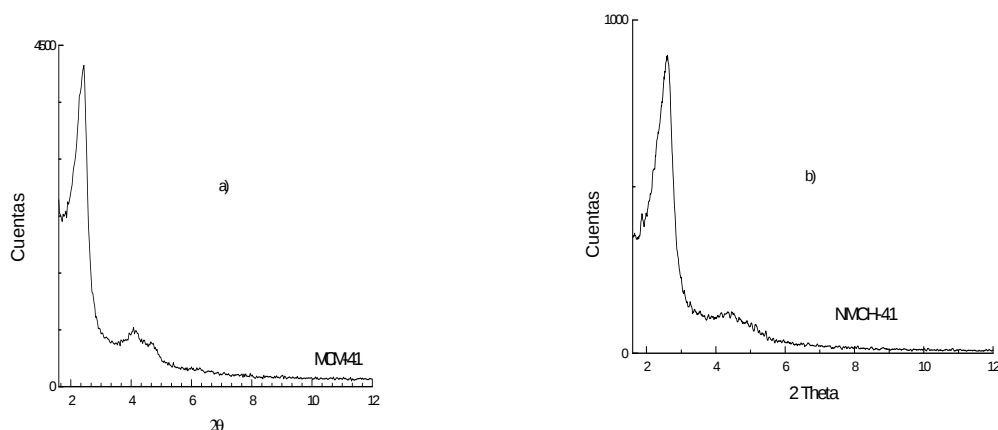


Fig. 3.3 Difractogramas de MCM-41 a) Calcinada a 550 °C, b) intercambiada y calcinada.

En la Fig. 3.4 se muestran los difractogramas de MCM-41 con 5 % en peso de Ni: (a) patrón de difracción característico del soporte MCM-41, el cual se analizó desde $2\theta = 1.5^\circ$ hasta 70° verificándose que efectivamente este material sólo presenta reflexiones a bajo ángulo, (b) MCM-41 impregnada con níquel y calcinada, en donde se observa que el pico secundario de MCM-41 prácticamente desapareció, aunque no hay indicios de que se haya formado un nuevo compuesto entre el níquel y el soporte. La reflexión principal del NiO es tan pequeña que apenas si se observa lo cual nos hace suponer que se encuentra dentro de los poros del material debido a que el soporte presenta poros ordenados uniformemente. Además, la cantidad de metal que se encuentra en la superficie es tan pequeña que se detecta ligeramente con las condiciones de análisis utilizadas en el equipo. Las líneas que se observan en el difractograma son parásitos originados por cambios en la corriente eléctrica durante el análisis de la muestra, c) muestra anterior reducida a 500 °C, se observa ligeramente la reflexión principal del Ni metálico, por las razones comentadas anteriormente.

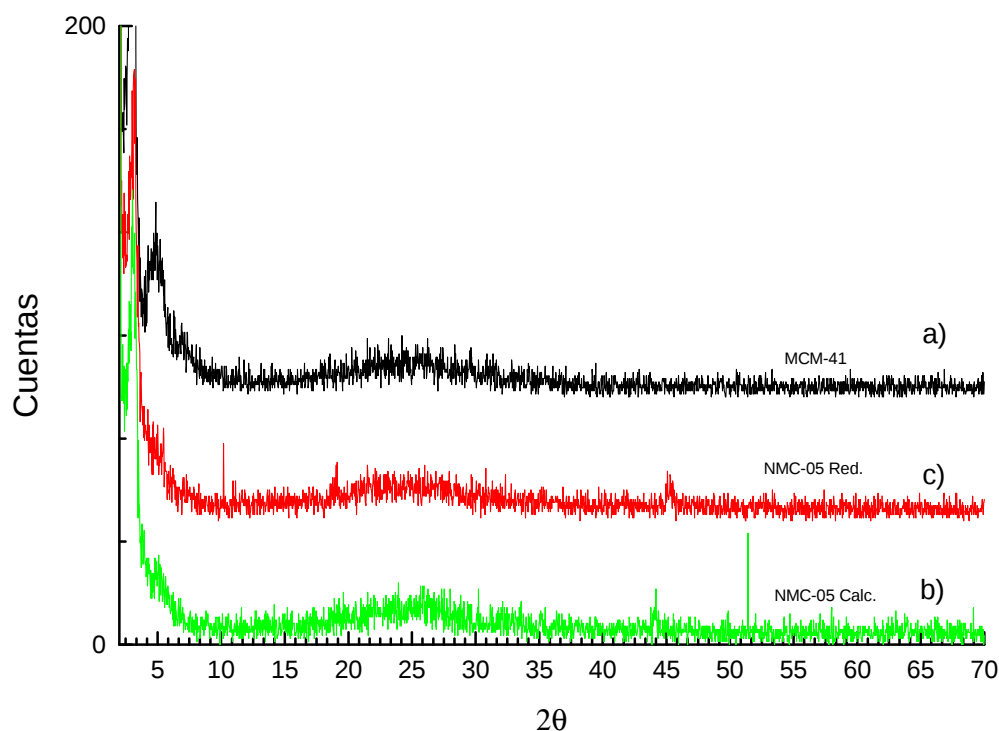


Fig. 3.4 Difractogramas de (a) MCM-41 calcinada, (b) NMC-41 impregnada con níquel calcinada, (c) muestra anterior reducida.

3.1.2 Propiedades texturales

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores calcinados. Como se puede observar los tres soportes presentan área superficial y tamaño promedio de poro diferente, estas características modificarán las propiedades de los catalizadores, debido a que las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales, que se verán favorecidas con catalizadores de área elevada, sin embargo, se debe de tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre entrada y salida de los reactivos y productos de la reacción. Se observa que los soportes impregnados con níquel sufren cambios en el área superficial, la cual disminuye con el incremento del contenido metálico. Esto podría ser ocasionado por la obstrucción de los poros con las partículas metálicas.

En cuanto al diámetro promedio de poros, se observa que la sílice y la alúmina presentan mayor diámetro de poro promedio que el material MCM-41, el cual esta

representado por la distancia entre un grano y otro grano en el primer caso mientras que en MCM-41 es el diámetro entre poros, lo cual podría afectar la difusión de reactivos y productos teniendo como consecuencia la modificación de la selectividad en las reacciones catalíticas.

Tabla 3.1 Resultados Texturales

Muestra	Area m²/g	Volumen cc/g	Diámetro de poro promedio Å
NS-00	317	1.2	153
NS-01	303	1.2	164
NS-05	269	1.1	165
NA-00	214	0.5	90
NA-01	212	0.5	90
NA-05	192	0.4	91
NMC-00	873	1.0	47
NMC-01	676	0.7	45
NMC-05	550	0.6	46
NMCH-00	765	0.83	44
NMCH-05	613	.6	38

3.1.3 Cuantificación del Niquel por Absorción Atómica y Microscopía Dispersiva (EDS).

El contenido real de Ni impregnado sobre los distintos soportes se determinó mediante el análisis de Absorción Atómica y Microscopía Dispersiva (EDS), los resultados se muestran en la Tabla 3.2, donde se puede observar que hay cierta variación entre el contenido teórico y el real según la técnica empleada, lo cual podría deberse a que el análisis se realiza de diferente forma. En absorción atómica se estudia una cantidad representativa de la muestra mediante la digestión de la misma para determinar el contenido metálico mientras que en EDS la cantidad analizada corresponde a una pequeña zona del catalizador. Como los resultados obtenidos por EDS son mayores que los

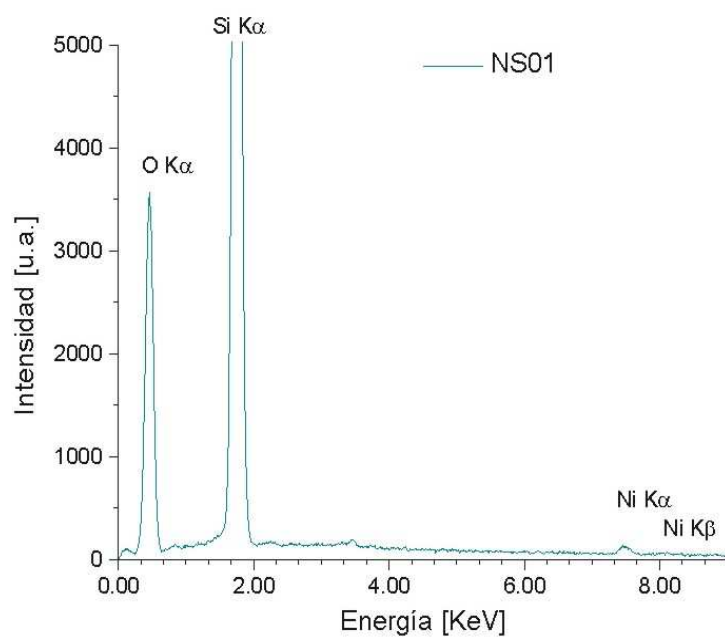
contenidos teóricos podríamos inferir que la impregnación del Ni en los soportes no fue homogénea.

En la Fig. 3.5a se muestran los espectros de EDS de los catalizadores de níquel sobre sílice en el cual se pueden observar las señales correspondientes de los átomos que se encuentran en éste material Si, O y Ni. La intensidad de la señal del níquel se incrementa al aumentar el contenido metálico. En la Fig. 3.5b se observan las señales de los átomos que están presentes en los catalizadores de níquel sobre alúmina.

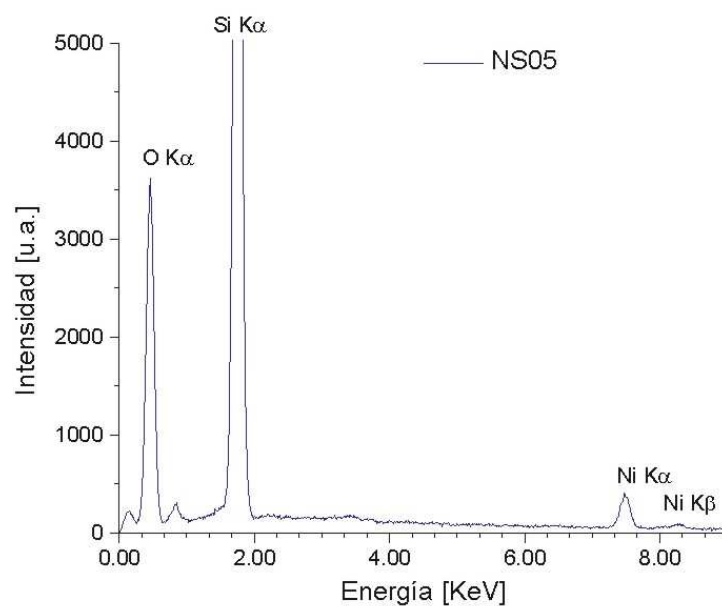
El contenido de sodio en el material MCM-41 se determinó mediante EDS. En las Fig. 3.5c y 3.5d se muestran los espectros obtenidos de níquel sobre el material mesoporoso, donde se pueden apreciar las señales de los átomos de Si, Al, O y Ni que se encuentran en los catalizadores, exceptuando la señal de Na que se observa en NMC-01 y NMC-05 ya que en el catalizador NMCH-05 fue preparado con material mesoporoso en forma ácida. Debido a lo anterior el material NMCH-05 debería de presentar mayor acidez que NMC-05.

Tabla 3.2 Resultados de Absorción Atómica, EDS de los catalizadores

Muestra	% Teórico de Ni	% Real de Ni A. A.	% de Ni EDS	% de Na EDS
NS-01	1	0.78	1.38	0
NS-05	5	4.26	5.33	0
NA-01	1	0.94	1.4	0
NA-05	5	4.39	7.11	0
NMC-01	1	0.80	0.88	1.42
NMC-05	5	4.90	5.42	1.5
NMCH-05	5	4.62	5.38	0

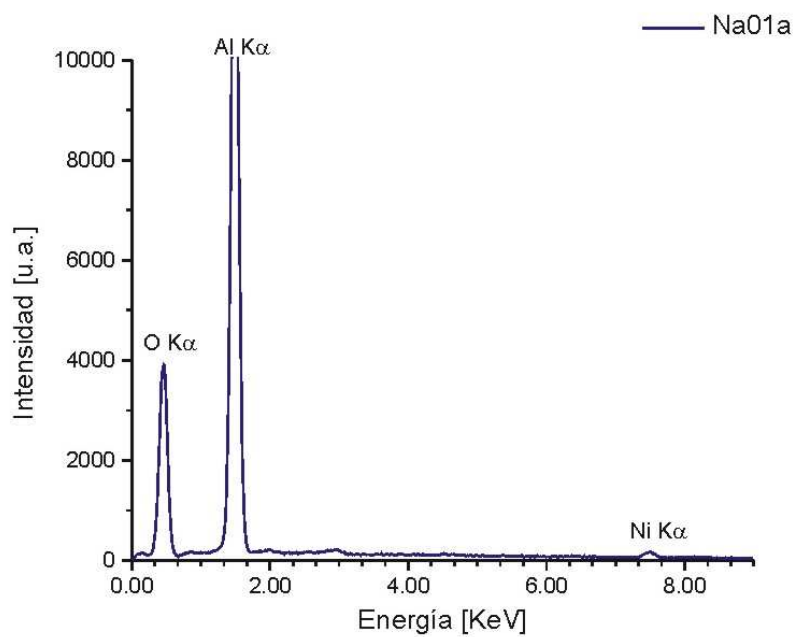


a)

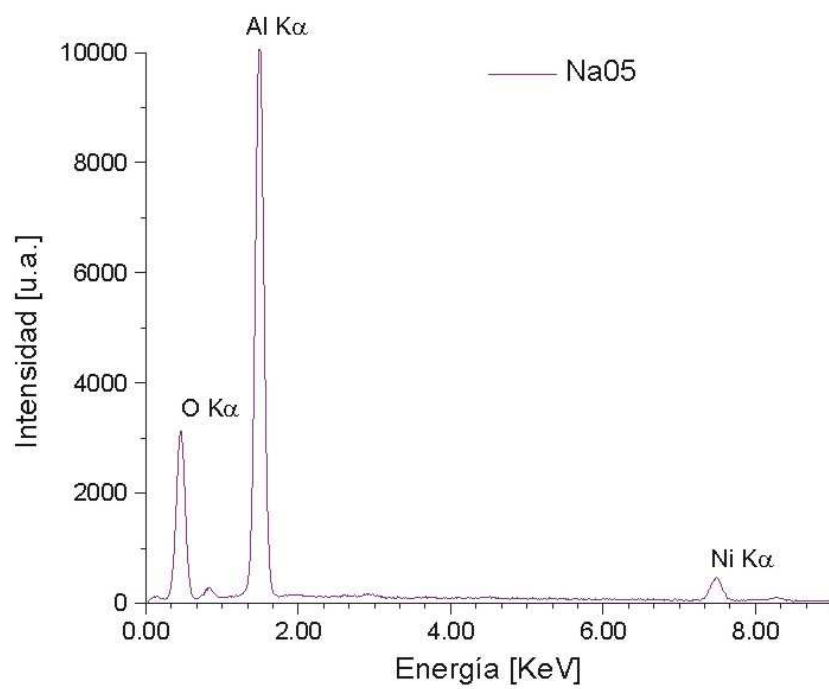


b)

Fig. 3.5a Espectros de EDS de níquel en sílice a) NS-01 y b) NS-05

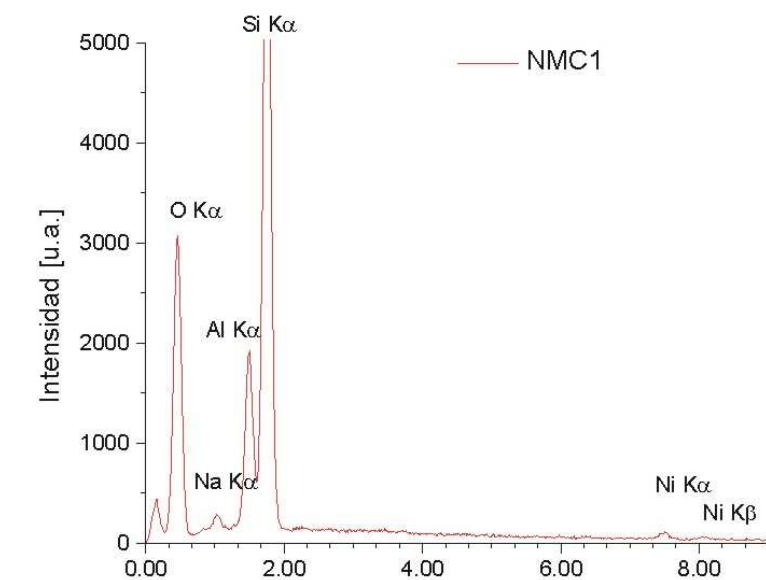


a)

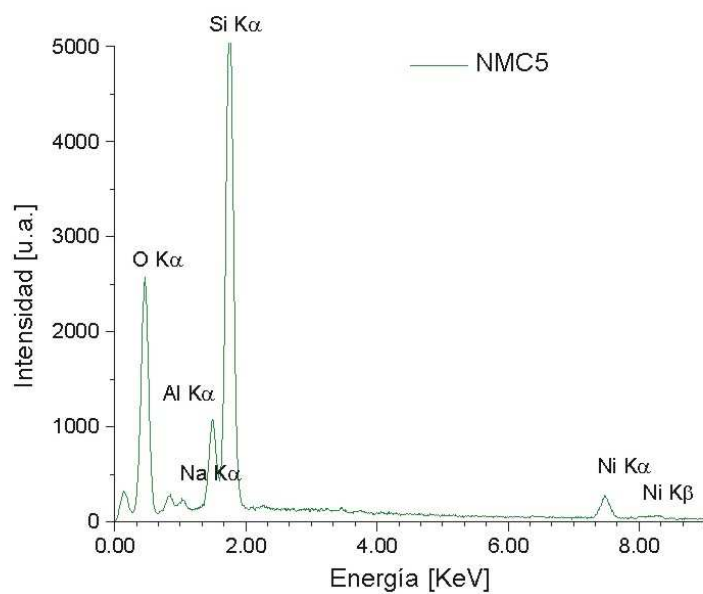


b)

Fig. 3.5b Espectros de EDS de níquel en alúmina a) NA-01 y b) NA-05



a)



b)

Fig. 3.5c Espectros de EDS de níquel en MCM-41 a) NMC-01 y b) NMC-05

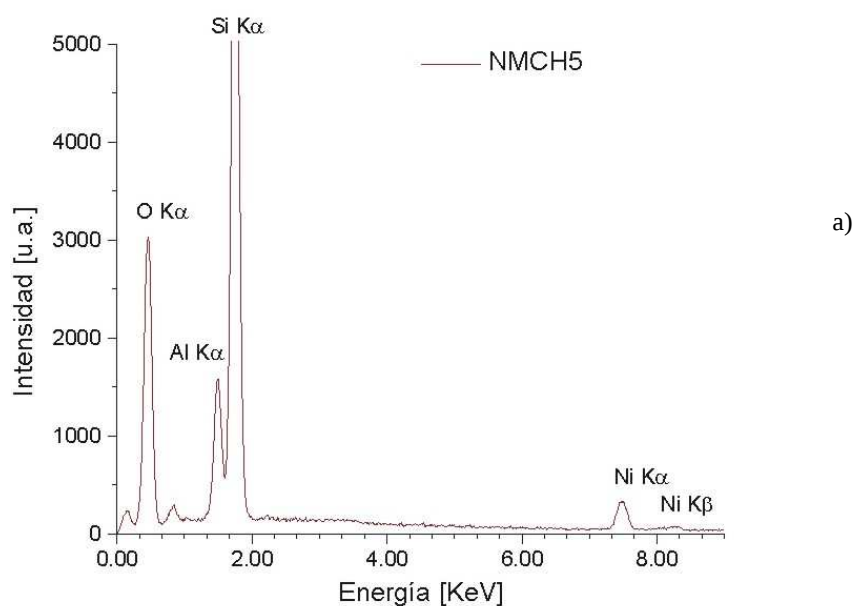


Fig. 3.5d Espectros de EDS de níquel en MCMH-41 a) NMCH-05

3.1.4 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)

En la Fig. 3.6 se muestra una imagen de microscopía electrónica de alta resolución de MCM-41, en el cual se observa el arreglo hexagonal de poros altamente ordenados⁽³⁷⁾, este material tiene como característica que en la síntesis se pueda controlar el diámetro interno de los poros de 20 Å hasta 100 Å, de acuerdo a la longitud de la cadena del tensoactivo usado⁽³⁸⁾. Los poros se ven como círculos claros y los cambios de tonalidad son debido al contraste del microscopio.

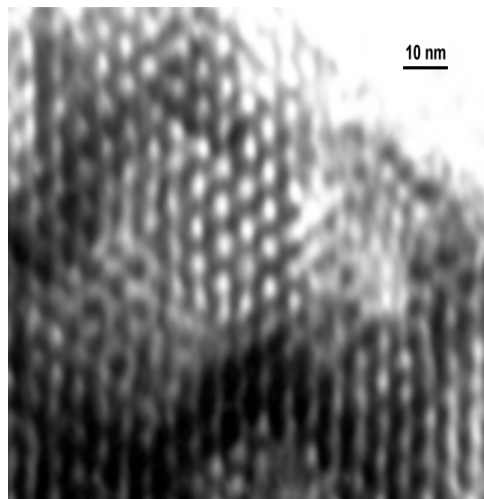


Fig. 3.6 Imagen de microscopía de alta resolución de MCM-41

3.1.5 Temperatura Programada de Reducción y desorción con hidrógeno (TPR - TPD de H_2).

Los resultados de TPR - TPD de H_2 se reportan en la Tabla 3.3. Donde se observa que en general no hay una diferencia significativa en la temperatura de reducción del Ni sobre los diferentes soportes al aumentar el contenido metálico de las muestras, con excepción de la muestra NS-05 la cual presentó un valor mayor, indicando una fuerte interacción química del Ni con los oxígenos superficiales de la SiO_2 .

También se observa que para los catalizadores de alúmina y sílice la temperatura de reducción es ligeramente mayor que la del nitrato de níquel, mientras que en los catalizadores de MCM-41 es menor. Lo anterior indica un efecto del soporte en la temperatura de reducción del níquel, el cual se reduce más fácilmente en el material MCM-41, lo que equivaldría a una menor interacción del metal con el soporte mientras que en sílice y alúmina, esta interacción es mayor.

Tabla 3.3. Resultados de TPR y TPD de H₂.

Muestra	% en peso de Ni real	Temperatura de Reducción °C	% de Reducción	% de Dispersión	Tamaño de Cristal Å
Ni(NO ₃) ₂	32	367	96	-----	-----
NS-01	0.78	383	90	26	39
NS-05	4.26	435	93	17	59
NA-01	0.94	388	88	25	41
NA-05	4.39	390	90	18	59
NMC-01	0.80	346	96	22	47
NMC-05	4.90	345	95	16	62
NMCH-05	4.62	---	---	38	27

En la Fig. 3.7 a) se muestran los perfiles de TPR de Ni/ SiO₂ donde se observa que presenta un pico con un máximo a 400 °C que corresponde a la temperatura de reducción del óxido de níquel sin soportar, el cual se encuentra reportado en la literatura^(39,40). Esto podría indicar la presencia de cristales grandes de óxido de níquel que interactúan fuertemente con la sílice. Mile y col.⁽⁴¹⁾ encontraron que los iones de níquel II más fácil de reducir se encuentran localizados en los poros pequeños de la sílice mientras que los menos fáciles de reducir se encuentran en los poros grandes de este material.

El perfil de temperatura de reducción de Ni/γ-Al₂O₃ se muestra en la Fig. 3.7 b). Donde se observa que el catalizador NA-01 presenta un pico asimétrico, lo que de acuerdo a la literatura podría deberse a la presencia de dos tipos de óxido de níquel Ni₂O₃ y NiO. En NA-05 se observa un pico simétrico con un máximo en 400 °C, que coincide con el óxido de níquel sin soportar, el cual Zielinsky⁽⁴²⁾ denominó óxido de níquel “libre” debido a que no está enlazado químicamente con el soporte, Scheffer y col.⁽⁴³⁾, lo atribuyeron a la presencia de iones de Ni²⁺ dispersos en la superficie que difieren en la reducibilidad por el número de iones de aluminio alrededor de los iones Ni²⁺. Además Rynkowski y col.⁽⁴⁴⁾ mencionaron que si el catalizador presenta un color gris oscuro corresponde a la presencia de óxido de níquel libre. Chen y col.⁽⁴⁵⁾ encontraron que el óxido de níquel que se deposita en los poros pequeños de la alúmina es más fácil de reducir, en cambio el que se

encuentran en los poros de mayor tamaño son más difícil de reducir, lo cual coincide con lo reportado por Mile para el sistema Ni / SiO₂.

En la Fig. 3.7 c) se encuentran los perfiles de reducción de Ni/MCM-41. Se observa que NMC-01 y NMC-05 presentan un pico simétrico que tiene un máximo en 346 °C, esta temperatura es menor que la del óxido de níquel sin soportar lo cual podría deberse a partículas pequeñas que se encuentran dentro de los poros del material. Este resultado coincide con lo encontrado por Mile, Chen y Huang quienes establecieron que el óxido de níquel que se encuentra en los poros pequeños se reduce con mayor facilidad. Además NMC-05 presenta un pico a mayor temperatura, el cual podría deberse a la presencia de NiAl₂O₄, que se reduce a temperaturas mayores de 650 °C.

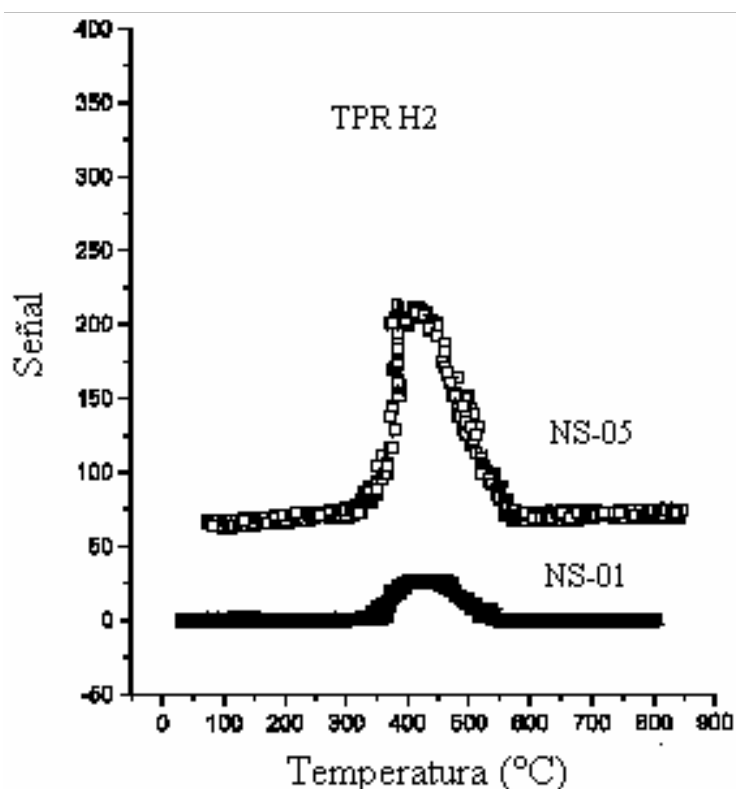


Fig. 3.7a Perfiles de TPR a) níquel sobre sílice

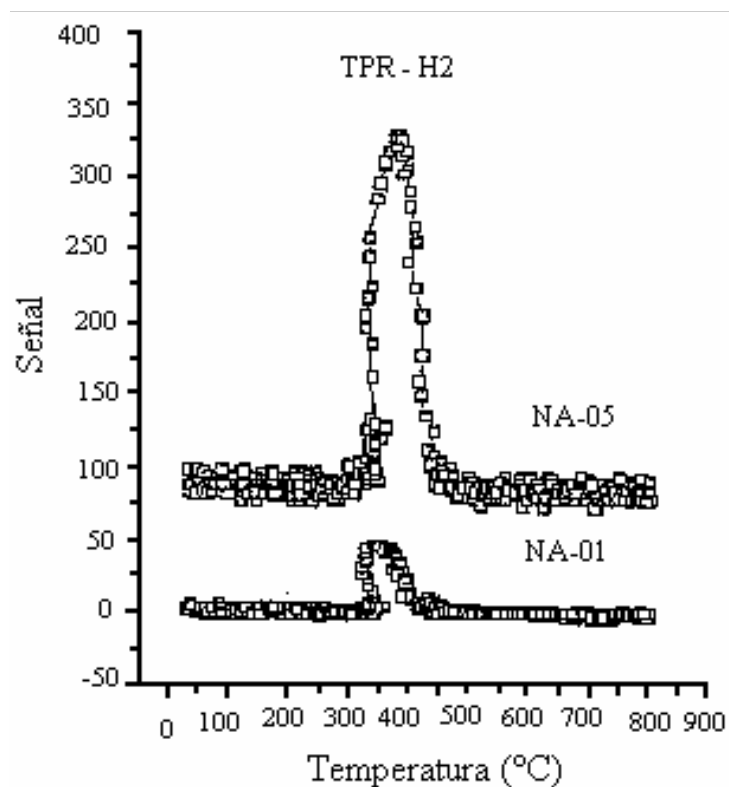


Fig. 3.7b Perfiles de TPR c) níquel en Alúmina

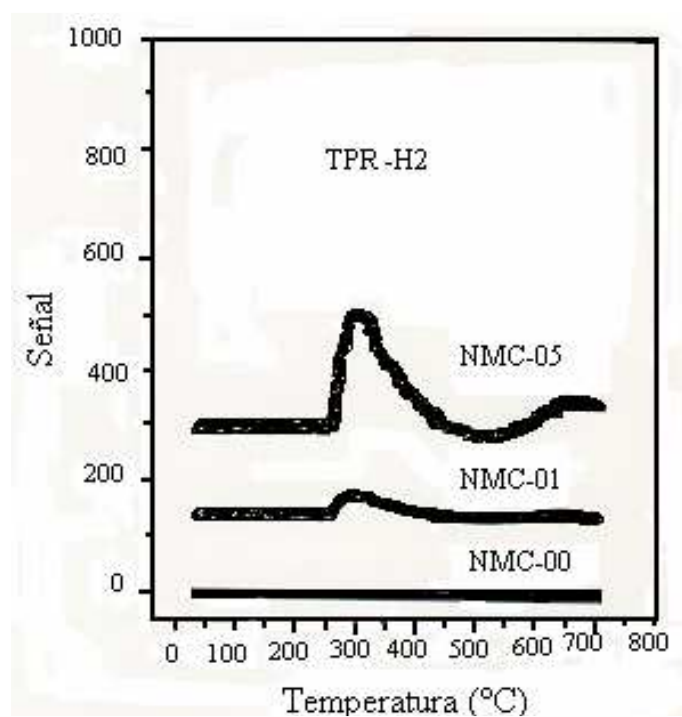


Fig. 3.7c Perfiles de TPR c) níquel en MCM-41

El tamaño y la dispersión del metal fueron calculados por Termodesorción Programada de H₂. En la Fig.3.8a se muestra el espectro obtenido para NS-01 y NS-05, donde se observa que presenta un pico asimétrico con un máximo en 180 °C indicándonos que la temperatura de desorción de hidrógeno es independiente del tamaño de las partículas metálicas. Sin embargo, hay una fuerte dependencia de la temperatura de reducción y la cobertura del área bajo el pico de desorción con el contenido metálico, esto podría deberse al control de la difusión de las partículas o bien a la adsorción y desorción de especies^(46, 47).

En la Fig. 3.8.b se muestra el TPD-H₂ de níquel soportado en alúmina, el cual presenta heterogeneidad de superficie y es posible observar tres especies que están interaccionando de diferente forma con la alúmina, un pico a menor temperatura aproximadamente 180 °C, un pico principal alrededor de los 344 °C con un hombro a 418 °C y el tercer pico a 550 °C. Lo anterior podría confirmar lo encontrado por Scheffer quien establece que la presencia de diferentes especies de Ni²⁺ con un número diferentes de iones de aluminio alrededor modifica su comportamiento químico. También podría deberse a la presencia de aluminato de níquel detectado por Huang y Schwarz⁽⁴⁸⁾ mediante un análisis químico de ESCA.

En el perfil de TPD-H₂ de los catalizadores de Níquel/ MCM-41 Fig. 3.8c se observa que también presentan un pico asimétrico con un máximo en aproximadamente 180 °C, semejante a los perfiles que se observaron en los catalizadores de Ni/SiO₂. Este comportamiento podría indicarnos que en estos dos soportes el TPD de H₂ es independiente del tamaño de partícula metálica y de la textura del soporte.

En la Fig. 3.8d se observa el espectro de TPD-H₂ del catalizador NMCH-05 donde se observan dos picos lo cual podría deberse a la presencia de dos especies diferentes del óxido de níquel en la superficie del catalizador.

Los catalizadores de menor contenido metálico presentaron menor tamaño de cristal que los catalizadores de mayor contenido, exceptuando el catalizador mesoporoso en forma ácida que presentó mayor dispersión con un tamaño de cristal de 27 Å.

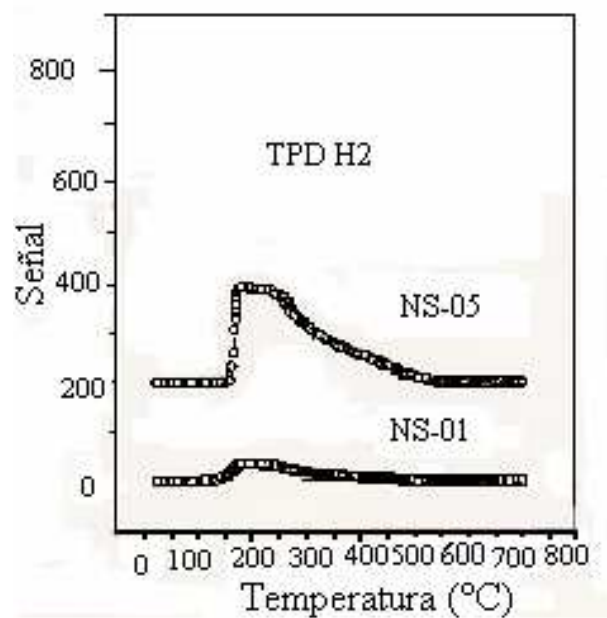


Fig. 3.8a Perfiles de TPD – H₂ de níquel en sílice

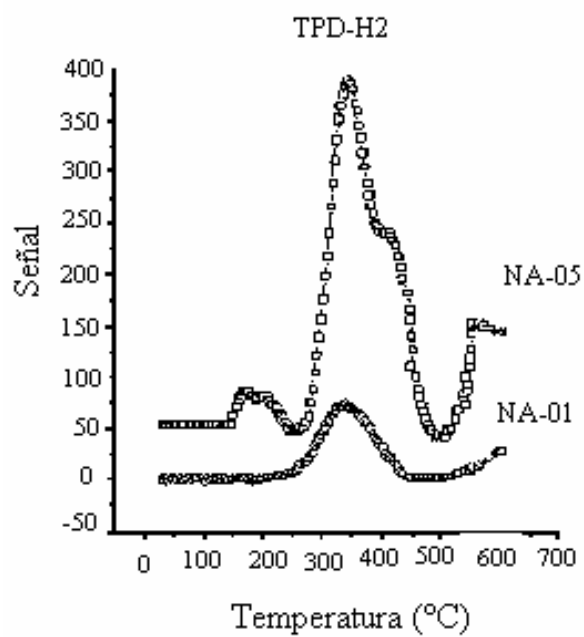


Fig. 3.8b Perfiles de TPD – H₂ de níquel en alúmina

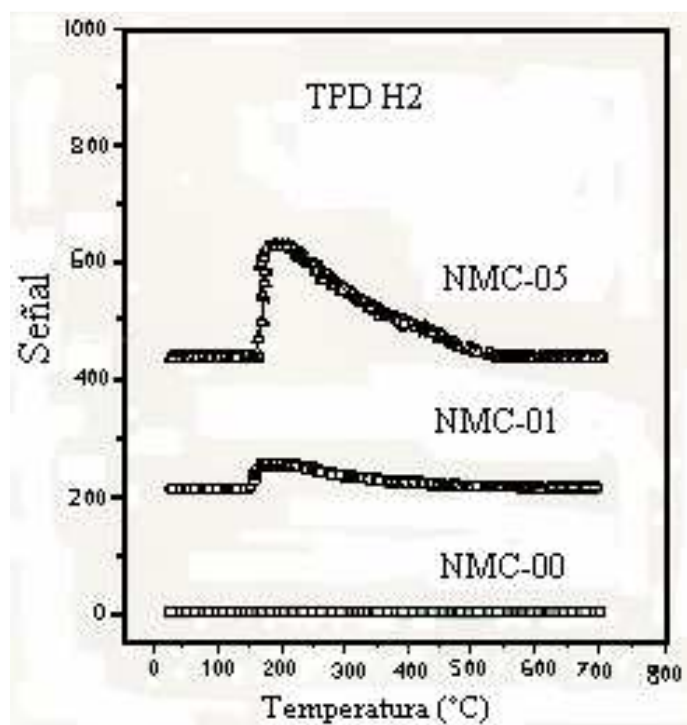


Fig. 3.8c Perfiles de TPD – H₂ de níquel en MCM-41

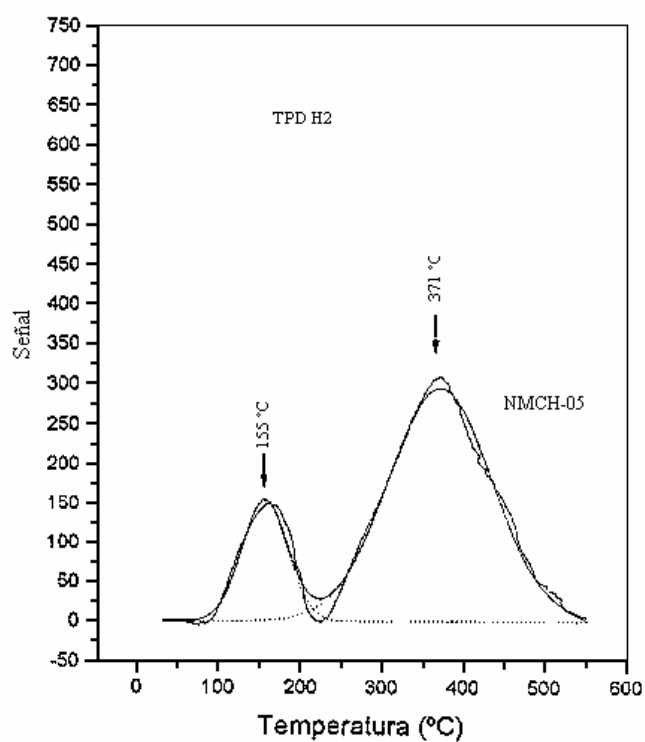


Fig. 3.8d Perfiles de TPD – H₂ de níquel en MCMH-41

3.1.6 Determinación de acidez

3.1.6.1 Adsorción de Piridina por Espectrometría de Infrarrojo

Las bandas de adsorción de piridina en I. R. nos permiten detectar los tipos de sitios ácidos presentes en los catalizadores, los cuales pueden ser tipo Brönsted y Lewis presentando una banda en 1545 cm^{-1} y 1445 cm^{-1} respectivamente, los sitios ácidos totales se identifican por la señal en 1489 cm^{-1} . En la Fig. 3.9 a) se muestran los espectros de IR obtenidos en la adsorción de piridina para la sílice donde se puede observar sitios ácidos débiles tipo Lewis, ya que a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ la intensidad de las bandas disminuye considerablemente, éstas señales son originadas por la adsorción de la piridina en forma coordinada.

En la Fig. 3.9 b) se observan los espectros de la adsorción de piridina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual presenta únicamente acidez tipo Lewis (1448 cm^{-1}). Estos sitios ácidos son de mayor fuerza que los de la sílice, ya que retienen a ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) la piridina adsorbida.

En la Fig. 3.9 c) y d) se muestran los espectros obtenidos de NCM-00 y NMCH-00 donde se observa que éste material presenta sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis. La acidez Brönsted es identificada por la señal a 1545 cm^{-1} que es originada por el ión piridinio mientras que los sitios ácidos tipo Lewis (1545 cm^{-1}) son originados por la adsorción de piridina en forma coordinada. La fuerza de éstos sitios ácidos es mayor que los de la sílice pero menor que los de la alúmina ya que se desorben a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

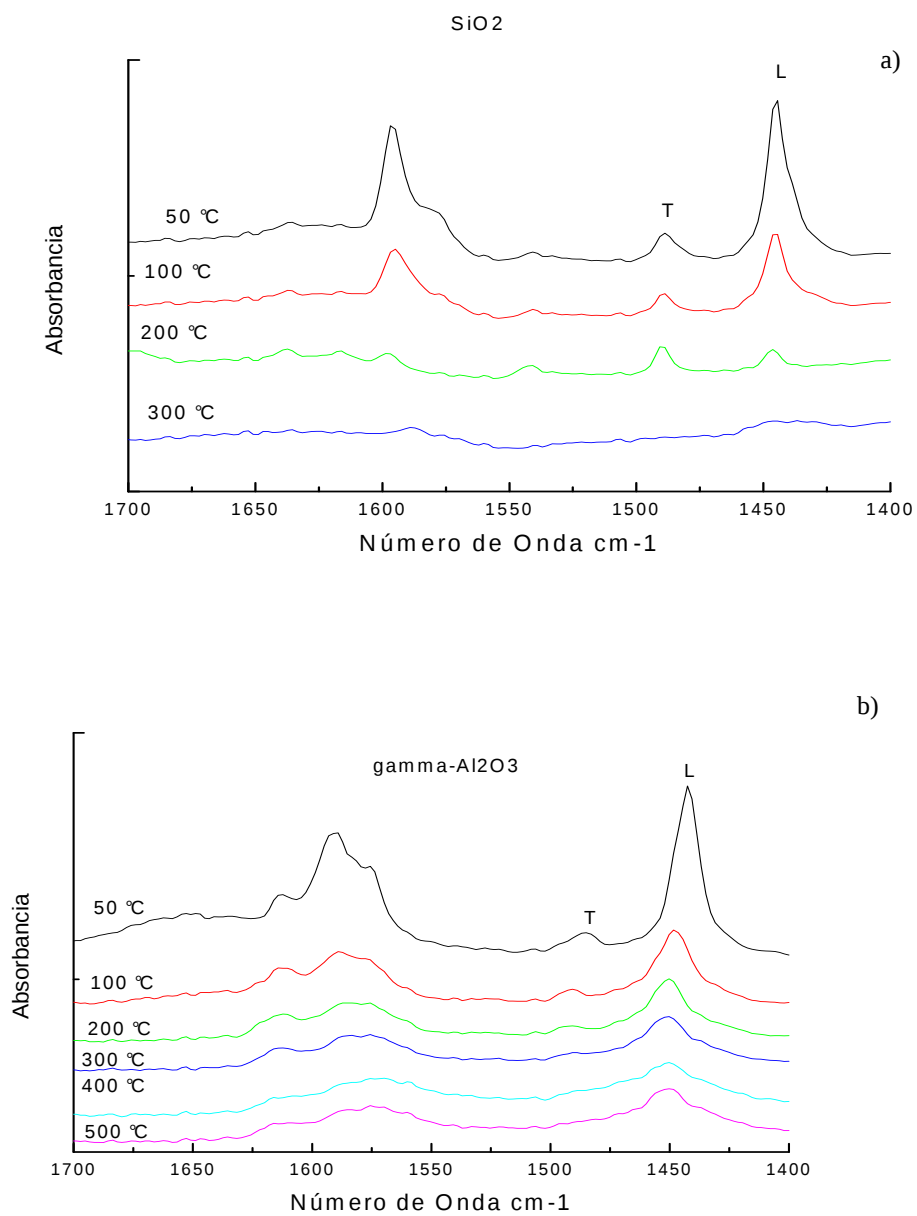


Fig. 3.9 Espectros de Adsorción de piridina mediante espectrometría de I. R. en a) SiO₂, b) Al₂O₃

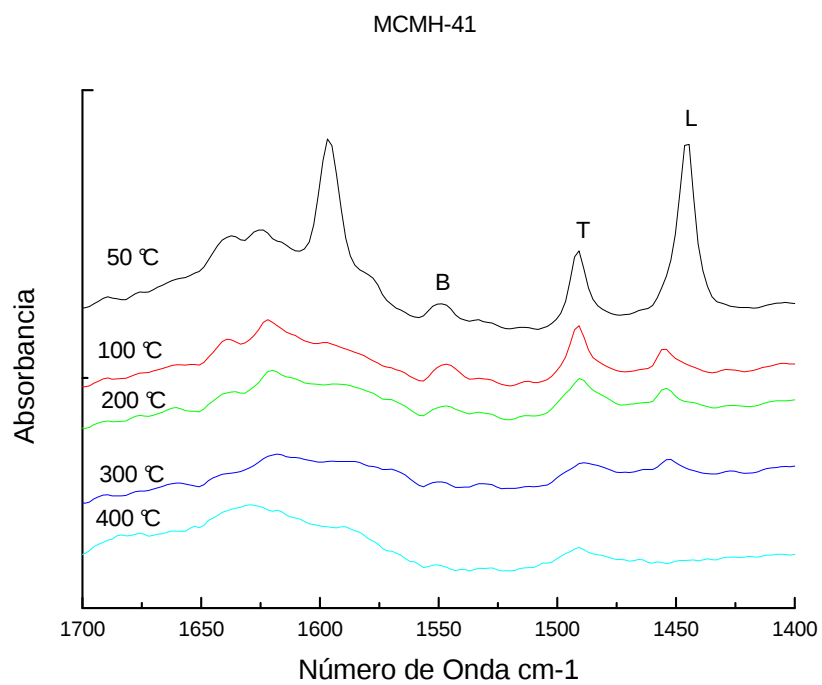
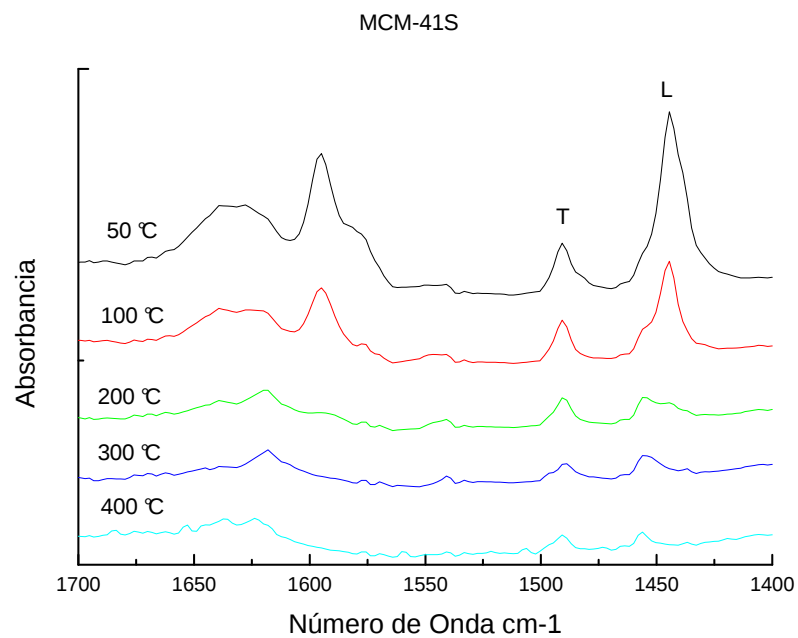


Fig. 3.9 Espectros de Adsorción de piridina mediante espectrometría de I. R en c) NMC-00 y d) NMCH-00

3.1.6.2 Termodesorción Programada de Amoníaco

Los estudios de TPD de NH_3 nos ayudan a predecir la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos presentes en un material. La cantidad de sitios ácidos se obtiene del área bajo la curva de TPD mientras que la fuerza se determina por la temperatura de desorción de amoníaco, la cual puede ser débil si desorbe amoníaco de 25 a 200 °C, intermedia de 200 a 400 °C y fuerte de 400 a 550 °C⁽⁵⁰⁾. En la tabla 3.4 se presentan los resultados de TPD de NH_3 de los catalizadores, en donde se observa que en general los catalizadores presentaron sitios ácidos con fuerza débil e intermedia.

La sílice presentó 48 sitios ácidos / gramo de catalizador, de los cuales el 56 % son débiles. Cuando se le impregna níquel la cantidad de sitios ácidos se incrementa ligeramente. En la Fig. 3.10a se muestra el perfil de TPD de NH_3 de níquel sobre sílice, en donde se observa que la sílice presenta un pico ancho con un máximo en 142 °C indicándonos la presencia de sitios ácidos débiles. NS-01 presenta cuatro picos, el primero tiene un máximo en 125 °C, que corresponde a sitios débiles, el segundo y tercer pico tienen máximos en 211 °C y 378 °C respectivamente indicándonos la presencia de acidez intermedia, el cuarto pico tiene un máximo en 515 °C, el cual no podemos asignar a sitios con acidez fuerte debido a que el catalizador se trato térmicamente hasta 500 °C y no podemos asegurar que ésta señal corresponda a amoníaco ya que el detector de conductividad térmica no distingue entre el amoníaco y el grupo hidroxilo. NS-05 presentó tres picos amplios el primero tiene un máximo en 190 °C y el segundo en 312 °C indicándonos la presencia de sitios ácidos con fuerza débil e intermedia.

Los estudios de adsorción de piridina por espectrometría de infrarrojo de la alúmina mostraron que éste material presenta sitios ácidos fuertes. En la Fig. 3.10b se muestra el espectro de TPD de NH_3 de NA-01 donde se aprecian dos picos el primero a 197 °C indica la presencia de sitios con acidez débil y el segundo con un máximo en 505 °C que muestra una tendencia de ascenso, los cual pudiera deberse a un error en el análisis de ésta muestra, desafortunadamente no se pudo repetir el análisis. NA-05 muestra un pico muy ancho, con dos máximos el primero a 182 °C y el último a 354 °C respectivamente señalándonos la presencia de sitios ácidos con fuerza débil e intermedia.

MCM-41 presentó 782 sitios ácidos por gramo de catalizador de los cuales el 59 % corresponde a sitios con acidez intermedia, al impregnar 5% de níquel la cantidad de éstos sitios ácidos disminuye considerablemente. Esto podría ser ocasionado por la presencia de partículas metálicas grandes que obstruyen los sitios ácidos. En la Fig. 3.10c se muestra el Perfil de TPD de NH_3 de NMC-00 donde se observa un pico muy amplio con un máximo en 182 °C que indica la presencia de sitios ácidos débiles, también se observa una cantidad considerable de sitios con acidez intermedia. NMC-01 presentan un perfil de TPD de NH_3 similar al NMC-00 aunque se observa una mayor amplitud de la curva indicándonos que se incrementa el número de sitios ácidos con fuerza intermedia. NMC-05 muestra dos picos con un máximo en 232 °C y 383 °C respectivamente, donde el primero es más extenso que el segundo observándose la disminución de sitios ácidos con acidez intermedia.

NMCH-00 presentó 1000 sitios ácidos por gramo de catalizador, de los cuales el 80 % corresponde a sitios con fuerza intermedia, al impregnar níquel la cantidad de sitios ácidos disminuye en un 30 %. En la Fig. 3.10d se muestra el espectro de TPD de NH_3 de NMCH-00 observándose una curva amplia con un máximo en 182 °C y 233 °C. En NMCH-05 se observa un pico con un máximo en 214 °C indicándonos la presencia de sitios con acidez débil e intermedia.

Tabla 3.4 Resultados de TPD de NH_3

Clave de la muestra	Acidez Parcial $\mu\text{Moles de NH}_3$ / g de catalizador			Acidez Total $\mu\text{Moles de NH}_3$ / g de catalizador
	Débil	Intermedia	Fuerte	
NS-00	27	21	---	48
NS-01	7	51	---	58
NS-05	70	86	---	156
NA-00	---	---	---	---
NA-01	21	392	---	413
NA-05	156	542	---	698
NMC-00	321	461	---	782
NMC-01	220	660	---	880
NMC-05	13	180	---	193
NMCH-00	205	795	---	1000
NMCH-05	2	705	---	707

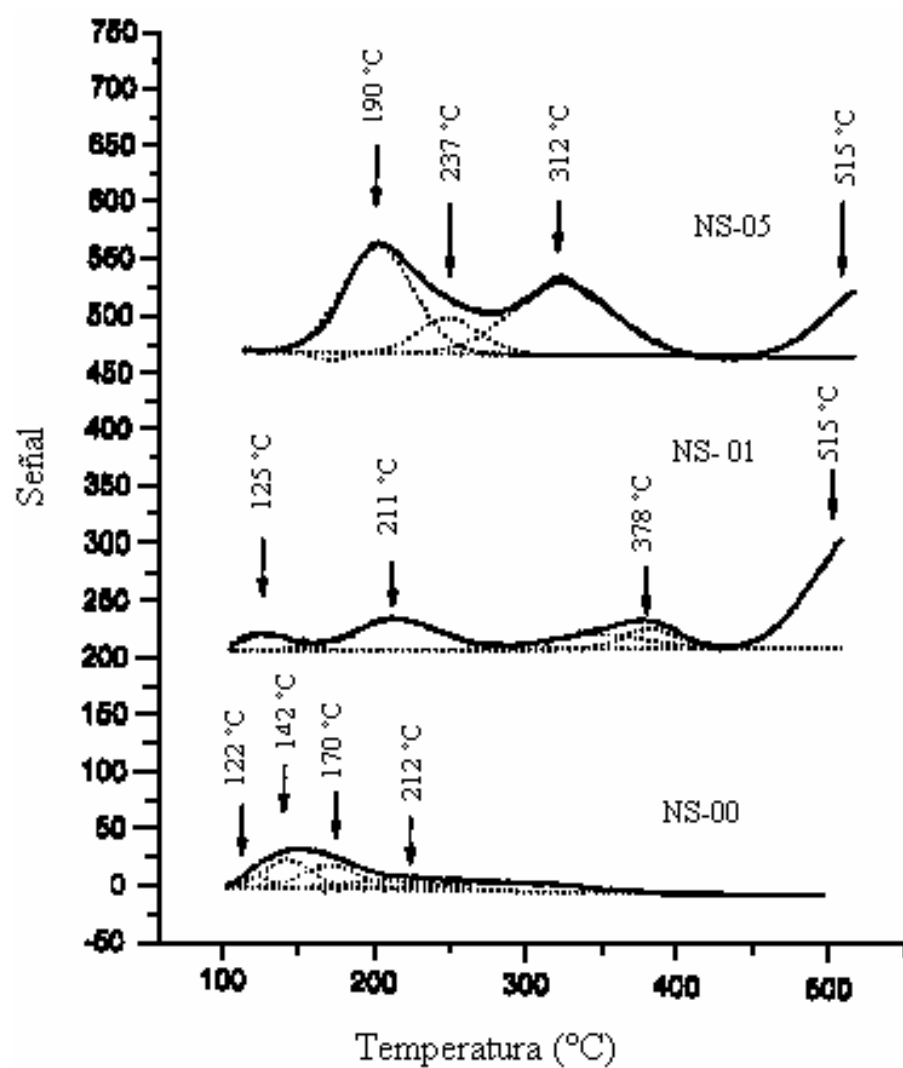


Fig. 3.10 a Perfiles de TPD de NH_3 de níquel sobre sílice.

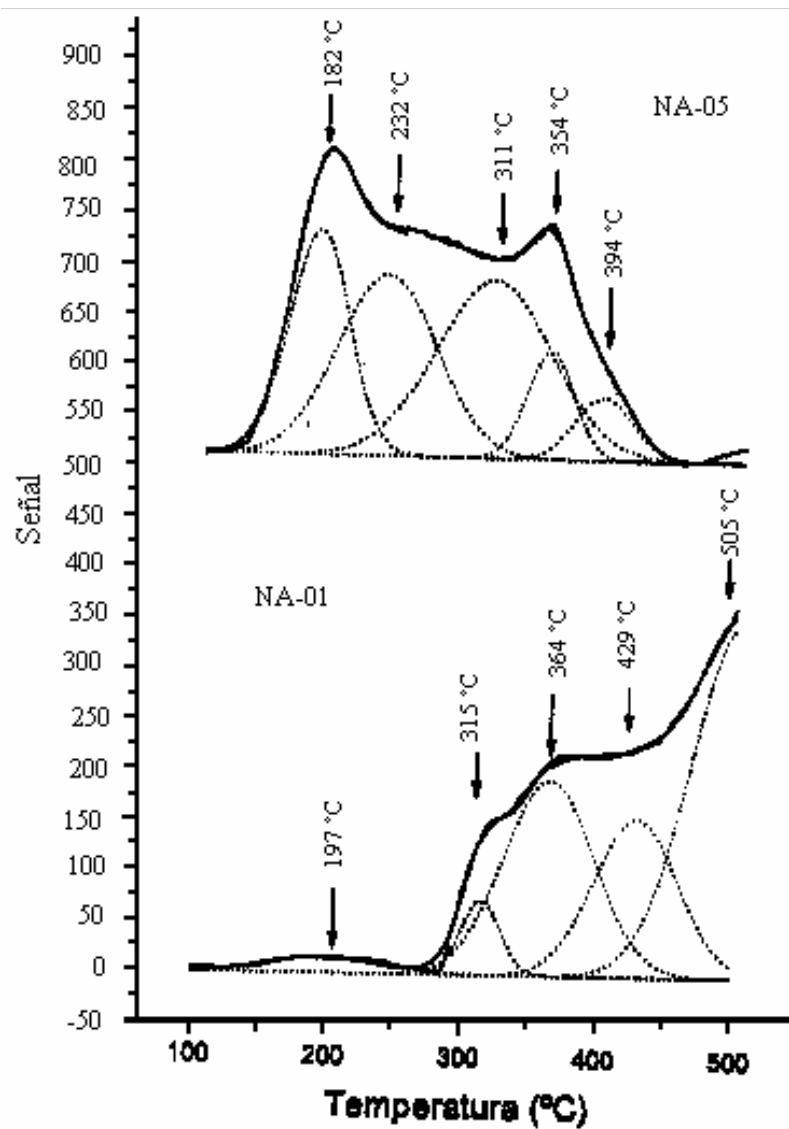


Fig. 3.10 b Perfiles de TPD de NH₃ de níquel sobre alúmina.

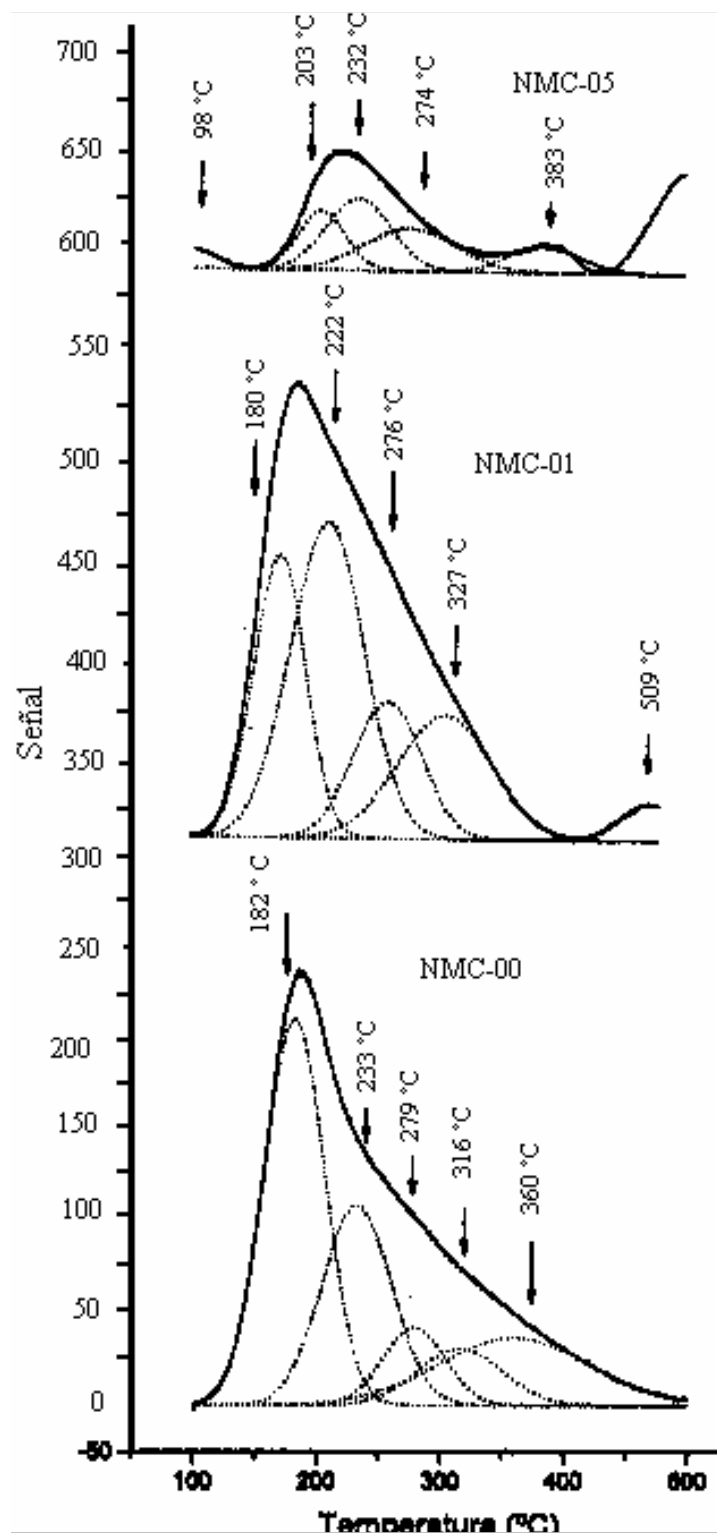


Fig. 3.10 c Perfiles de TPD de NH₃ de níquel sobre el material MCM-41

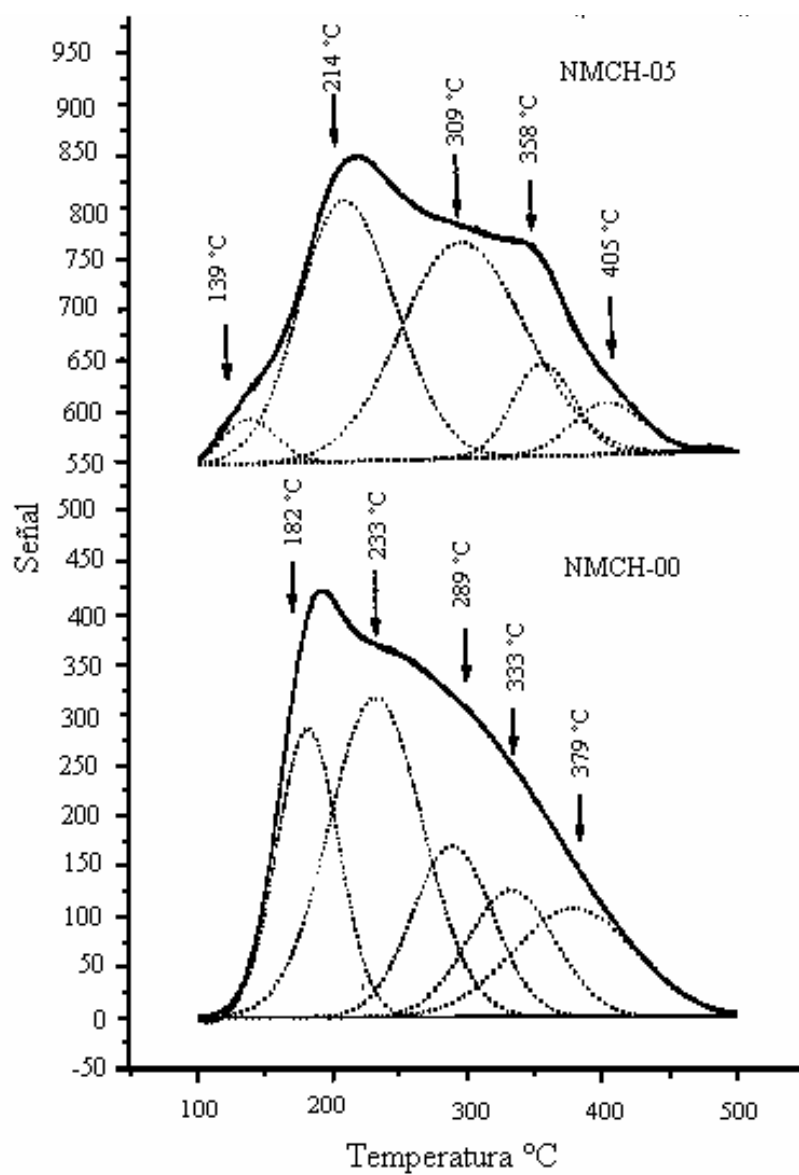


Fig. 3.10 d Perfiles de TPD de NH_3 de níquel sobre el material mesoporoso en forma ácida.

3.2 Evaluación Catalítica.

3.2.1 Hidrogenación de 1-Octeno

En la reacción de hidrogenación de 1-Octeno se presentó como reacción competitiva la isomerización como se muestra en la Fig.3.11.

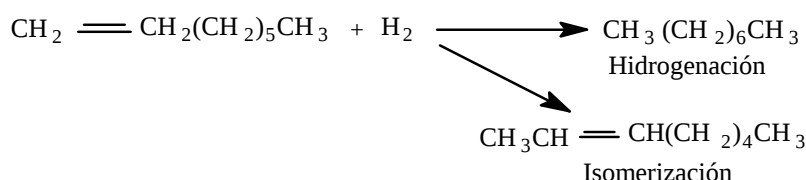


Fig. 3.11 reacciones presentadas en la hidrogenación de 1-Octeno

Los resultados de la hidrogenación de 1-Octeno se reportan en la Tabla 3.5. Se observa que además de la hidrogenación de la olefina se produce la isomerización del doble enlace de la cadena.

La actividad que presentan los catalizadores NS-01 y NS-05 corresponden principalmente a la hidrogenación del doble enlace, también se observa un porcentaje pequeño del producto de isomerización. Como es de esperarse el Ni soportado en sílice, soporte que no presenta acidez, promueve la actividad hidrogenante, la cual es más importante cuando el contenido metálico es alto.

Los valores de la velocidad de reacción de NS-01 $= 0.24 \times 10^{-6}$ mol/ s.g y NS-05 $= 19.0 \times 10^{-6}$ mol/ s.g no guardan ninguna proporcionalidad con el contenido metálico ya que deberían de encontrarse actividades del orden de 5 veces mayor en el catalizador con mayor contenido metálico. Esta desproporción puede interpretarse sobre la base de resultados reportados por varios autores los cuales encuentran que a bajos contenidos de níquel no importando la naturaleza del soporte, la mayor parte de las partículas de níquel se encuentran en forma oxidada y por lo tanto sus propiedades hidrogenantes se ven disminuídas⁽⁵⁰⁻⁵²⁾.

En efecto, los tamaños de partícula metálica determinados mediante TPD de hidrógeno muestran que el catalizador NS-01 al 0.78 % de Ni tienen un tamaño de partícula promedio de 39 Å mientras que el catalizador NS-05 con 4.2 % de Ni presenta tamaños de partícula promedios de 59 Å , (Tabla 3.3). Estos valores de tamaño de partícula pudieran ser contradictorios a la aseveración hecha anteriormente, es decir que a bajos contenidos de níquel las partículas deberían de tener un tamaño menor al reportado. Sin embargo la dispersión metálica, determinada por quimisorción, se obtiene mediante la relación de átomos totales quimisorbidos de hidrógeno sobre átomos de metal contenido en el catalizador, por lo tanto el tamaño de partícula calculado para pequeños contenidos metálicos puede presentar un error debido a que aún cuando las partículas sean pequeñas, los átomos de la superficie de éstas podrán encontrarse en el estado oxidado que no son capaces de quimisorber hidrógeno. Este concepto es aplicable también a los demás soportes y por lo tanto se tendrá en cuenta implícitamente en la discusión de las otras preparaciones.

En el caso de Ni soportado en alúmina a bajos contenidos metálicos (0.94 % de Ni) la actividad es muy baja (0.13×10^{-6} mol/s.g) y el producto obtenido es el de isomerización del doble enlace, mientras que cuando el contenido metálico aumenta la función predominante es la hidrogenación. En este caso, por naturaleza la alúmina es más ácida que la sílice, las partículas de Ni que están oxidadas en la alúmina son incapaces de hidrogenar mientras que cuando se incrementa el contenido de Ni a 4.3 %, las partículas metálicas presentan una actividad catalítica hidrogenante superior.

Con respecto a los soportes MCM-41 y MCMH-41 (forma ácida) éstos presentan una importante actividad isomerizante del doble enlace en la reacción de 1-octeno. Lo cual podría ser ocasionado por la presencia de sitios ácidos tipo Brönsted, que fueron identificados por adsorción de piridina en estos materiales. Esto indica que estos soportes presentan una acidez superior a la sílice y la alúmina ya que en estos materiales la actividad isomerizante es nula.

Cuando el contenido de Ni es de 0.8 % (catalizador NMC-01), se observa únicamente la isomerización del doble enlace. Sin embargo ésta es ligeramente mayor a la

del soporte ya que el níquel cuando se encuentra en pequeñas cantidades en el soporte aumenta la acidez del material. Cuando el contenido de Ni es de 4.9 % (catalizador NMC-05), se favorece la hidrogenación de la olefina ya que con este contenido la actividad isomerizante debe de ser fuertemente disminuida. Por otro lado en la Tabla 3.5 puede verse claramente que en el catalizador NMCH-05 la actividad isomerizante predomina, este resultado es esperado debido a que este soporte presenta mayor acidez que los materiales anteriores, las partículas de níquel están fuertemente oxidadas y son muy difíciles de reducir como ha sido reportado.

Los resultados anteriores muestran que la hidrogenación de olefinas lineales en catalizadores de níquel sobre soportes con diferente acidez, las velocidades relativas en la hidrogenación o la isomerización del doble enlace dependen de la función dominante: hidrogenante en el metal o isomerizante en el soporte ácido, todo parece indicar que la textura del soporte juega un papel secundario en la hidrogenación catalítica de olefinas lineales Fig. 3.12.

Por otro lado en la Tabla 3.5 puede observarse que la cis isomerización se ve disminuída conforme aumenta la acidez del soporte. Existe la tendencia a obtener una mayor isomerización cis en soportes que presentan baja acidez o acidez tipo Lewis, como es el caso de la sílice y la alúmina respectivamente si se compara con los soportes MCM-41 que presentan ambos tipos de sitios ácidos. Por otro lado para llevar a cabo una trans isomerización se requiere la formación de especies sigma fuertemente adsorbidas en sitios ácidos que permitan una rotación de la cadena, como es el caso donde se emplea el soporte MCM-41. La identificación de los productos que se obtuvieron de la hidrogenación e isomerización de la olefina se muestran en el apéndice B.

Tabla 3.5. Hidrogenación de 1-Octeno

Clave	Isomerización			Conv. l		(%) Conv. total	% Isom		Velocidad Mol/g s X 10 ⁶	TOF molec./sitio s X 10 ³
	^a cis	^b trans	%Cis	Hid	Isom		Hid	Isom		
NS-00	---	---	---	---	--	--	---	---	---	----
NS-01	.21	---	100	2.30	.21	2.52	92	8	0.24	6.97
NS-05	.83	.39	68	18.22	1.22	19.44	94	6	19	155
NA-00	---	----	---	---	---	----	---	---	---	---
NA-01	1.23	0.93	76	----	2.16	2.16	---	100	0.13	---
NA-05	1.49	0.46	75	21.36	1.95	23.31	92	8	34.7	257
NMC-00	2.36	2.33	50	---	5.5	5.5	---	100	1.77	---
NMC-01	3.10	3.14	50	---	6.65	6.65	---	100	0.61	----
NMC-05	.37	.20	65	3.29	.57	3.86	85	15	0.95	10
NMCH-00	2.40	2.97	46	---	5.67	5.67	----	100	3.65	---
NMCH-05	1.92	2.01	49	.40	4.3	4.7	8	92	1.07	10

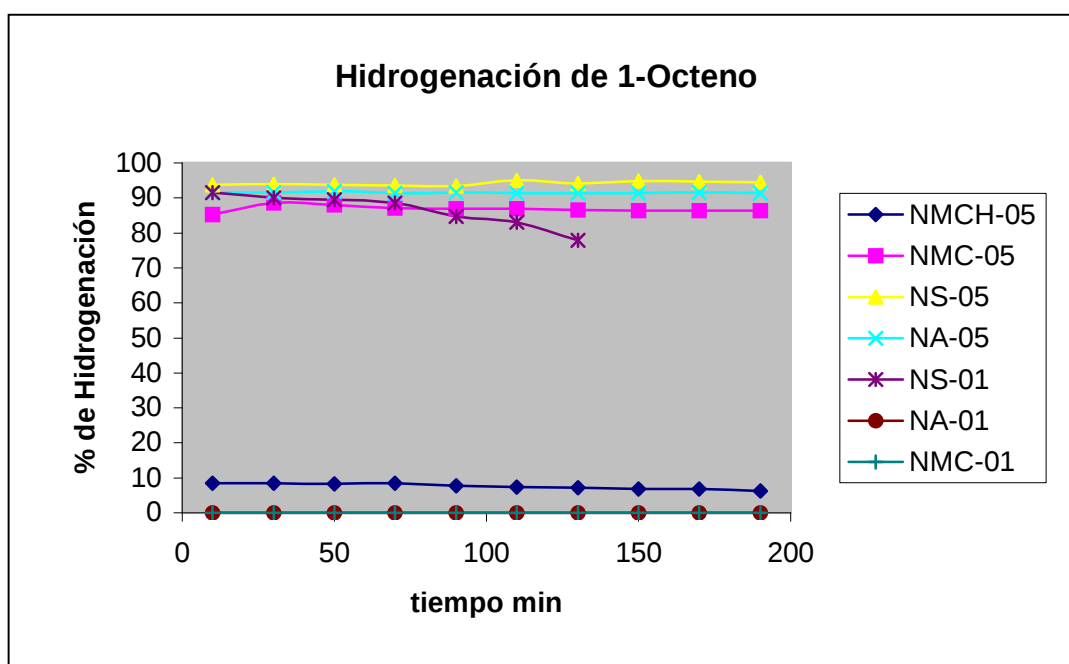


Fig. 3.12 Gráfica del porcentaje de hidrogenación obtenido con los diferentes catalizadores

3.2.2 Hidrogenación de 2,4,4-Trimetil-1-Penteno

Debido a que los catalizadores de menor contenido metálico mostraron poca actividad en la reacción de hidrogenación de 1-Octeno, se decidió evaluar únicamente a los prototipos de mayor contenido metálico en la reacción de hidrogenación de 2,4,4-Trimetil-1-Penteno, ya que es más difícil de hidrogenar un doble enlace con impedimento estérico que un enlace sencillo. En la reacción de hidrogenación de la olefina ramificada se presentaron las siguientes reacciones Fig. 3.13.

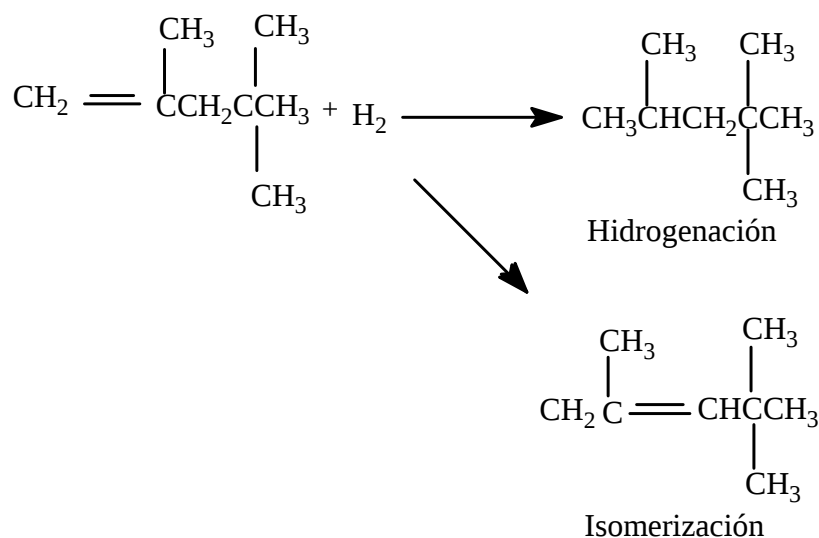


Fig. 3.13 reacciones presentadas en la hidrogenación de 2,4,4-trimetil-1-penteno.

Los resultados de la hidrogenación del 2,4,4-trimetil-1-penteno se encuentran reportados en la Tabla 3.6. Como se puede observar en estos catalizadores además de la hidrogenación se produce la isomerización del doble enlace de cadena, obteniéndose el 2,2,4, trimetil pentano como producto hidrogenado y el 2,4,4-trimetil-2-penteno como producto isomerizado. Los catalizadores de Ni soportados en sílice y alúmina presentan velocidades de 8.2×10^{-6} y 23.9×10^{-6} mol/s.g respectivamente. Como se puede ver el catalizador de Ni soportado en alúmina es más activo que el soportado en sílice, esta actividad corresponde principalmente a la hidrogenación de la olefina en ambos catalizadores. Debido a que la alúmina y la sílice presentan acidez tipo Lewis o poca

acidez, la función metálica es la que actúa preponderantemente, aunque se observa la formación de una pequeña cantidad del producto de isomerización Fig. 3.14.

De igual manera que en la hidrogenación de 1-octeno, los soportes sílice y alúmina no presentaron actividad en la isomerización de 2,4,4-trimetil-1-penteno. Los soportes NMC-00 y NMCH-00 presentaron valores de isomerización del doble enlace de 4.7 y 3.6 x 10⁻⁶ mol / s.g respectivamente.

Los catalizadores NMC-05 y NMCH-05 en su forma sódica y ácida respectivamente presentan actividades parecidas (3.9 y 2.7 x 10⁻⁶ mol / s .g) y una selectividad total hacia el producto isomerizado. Como se puede observar la función ácida del soporte es la que esta actuando en estos catalizadores, estos valores son ligeramente menores a los que presentan los soportes, debido probablemente a que el metal se encuentra depositado en los sitios ácidos del soporte.

El hecho de que no se observe el producto hidrogenado en estos catalizadores puede ser debido a dos efectos: 1) que la reacción se lleve a cabo en un soporte con fuerte acidez, por lo tanto la velocidad de isomerización del doble enlace terminal del 2,4,4-trimetil-1-penteno a una olefina con un doble enlace más estable como la del 2,4,4-trimetil-2-penteno, puede llevarse a cabo extremadamente rápido. En consecuencia la olefina trisustituída, se encontrará con mayor impedimento estérico para la hidrogenación del doble enlace, que cuando se trata de una olefina terminal. La hidrogenación del doble enlace por lo tanto no se llevará a cabo en las partículas metálicas del níquel aún cuando éstas sean capaces de quimisorber hidrógeno, 2) que la hidrogenación no se efectúa debido a que las partículas metálicas se encuentran en el interior de los poros de la MCM-41, y por ser una molécula más impedida que el 1-octeno difícilmente se desplaza en el interior de los canales; una posible evidencia de lo anterior, es decir, de que el metal se encuentra en las cavidades del soporte, es que cuando se aumenta la masa del mismo se lleva a cabo la hidrogenación y la isomerización Fig. 3.15. Por efectos difusionales se logra que la olefina altamente sustituida se hidrogene en cantidades apreciables. Hay que hacer notar que las

velocidades son del mismo orden para la reacción con 30 mg de catalizador que para la reacción con 100 mg de catalizador. Este tipo de fenómenos se encuentra frecuentemente en el diseño de reactores, y se explican como un efecto en el que la velocidad de difusión es la que gobierna la velocidad de transformación de los reactivos.

Tabla 3.6 Resultados de la hidrogenación de la olefina ramificada.

Catalizador	% conv. Isom.	% conv. Hid.	% Conv. total	Velocidad (moles/g s) $\times 10^6$	TOF (mólec./ sitio . s) $\times 10^3$	% Hid Isom	
NS-00	----	----	---	----	----	----	----
NS-05	0.87	16.73	17.6	8.2	6.6	95	5
NA-00	----	---	----	----	----	----	----
NA-05	2.27	36.3	38.6	23.9	164	94	6
NMC-00	22.8	----	22.8	4.7	----	----	100
NMC-05	22.0	----	22.00	3.9	----	----	100
NMCH-00	17.66	----	17.66	3.65	----	----	100
NMCH-05	17.54	---	17.54	2.72	---	---	100
NMC-05	18.19	19.06	37.25	2.31		51	49
NMCH-05	18.85	6.25	25.1	1.55		24	76

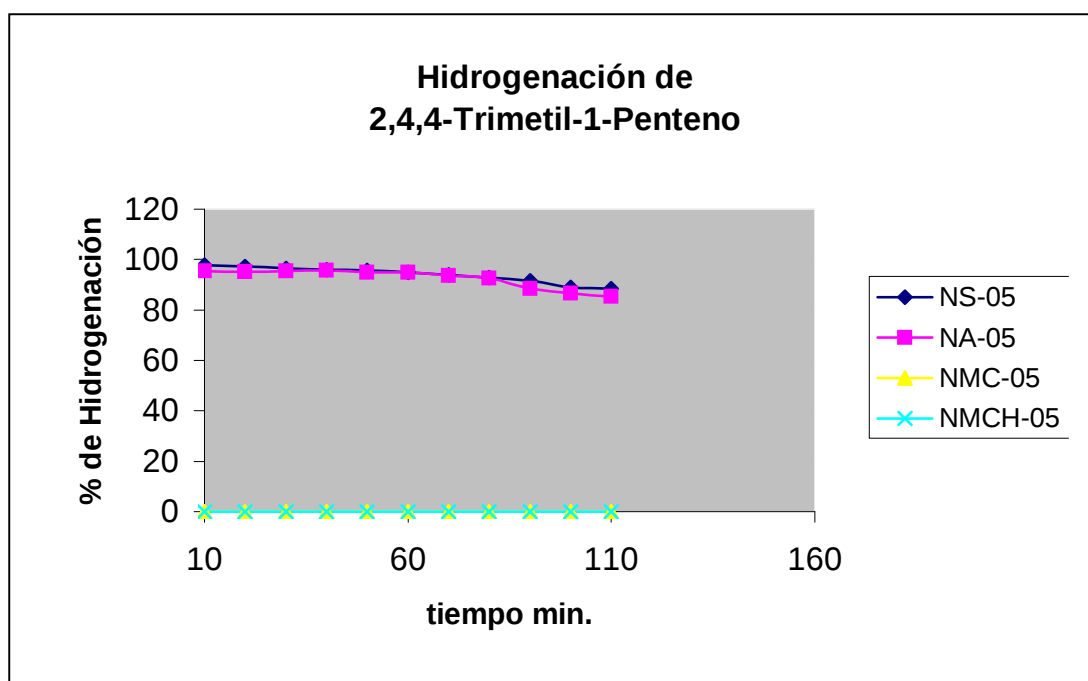


Fig. 3.14 Gráfica de % de hidrogenación del 2,4,4-Trimetil-1-Penteno.

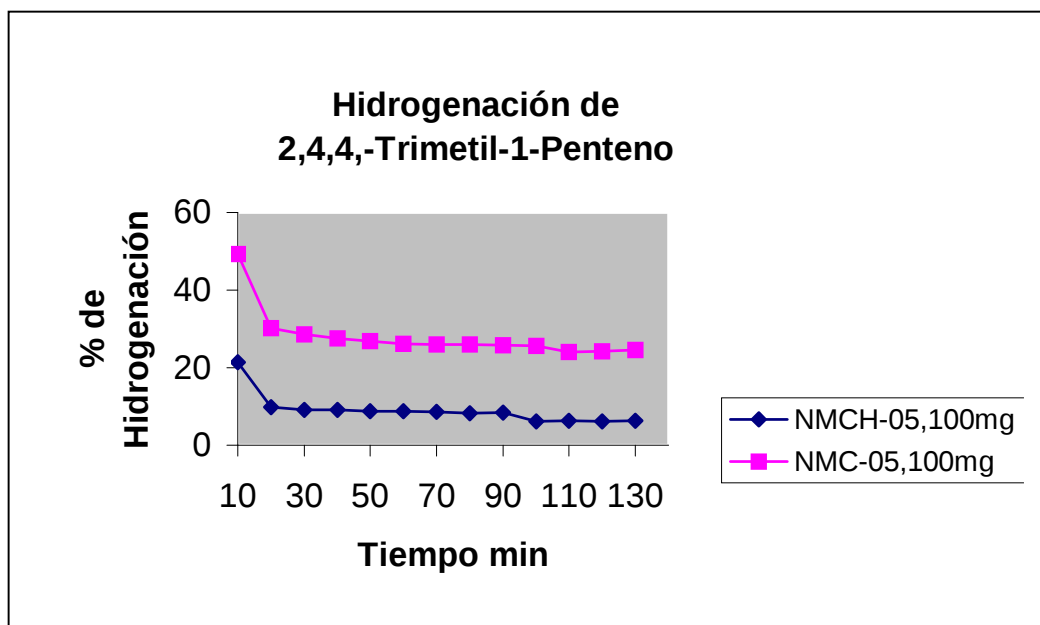


Fig. 3.15 Gráfica de % de Hidrogenación con los catalizadores de MCM empleando 100 mg de catalizador

3.2.3 Hidrogenación de O-Xileno

Los resultados de la reacción de hidrogenación de O-Xileno se muestran en la Tabla 3.7. Como se puede observar los catalizadores de Ni presentan actividades por sitio menores para la reacción de hidrogenación de o-xileno que las que presentan las reacciones de hidrogenación del doble enlace (1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno). Esto es normal debido a que la hidrogenación del anillo aromático es más difícil.

Las actividades de los catalizadores NS-01 y NS-05 para la hidrogenación de o-xileno son parecidas, ya que como se puede ver la velocidad del catalizador NS-05 es aproximadamente 5 veces la del catalizador NS-01, lo cual corresponde a la diferencia en el contenido metálico de los dos catalizadores. Comparando el catalizador con mayor contenido de Níquel (4.39%) soportado en alúmina con el catalizador soportado en sílice (4.26 % de Ni) se observa también que los valores de velocidad son muy parecidos. Sin embargo, cuando el níquel es soportado en MCM-41, catalizador NMC-05 (4.9 % de Ni), la actividad es mucho más baja, de casi un exponencial. La baja actividad que presenta este

catalizador puede deberse a que el metal se encuentre depositado en las cavidades y que la molécula de o-xileno tenga dificultades para estar en contacto con el metal.

En la Fig 3.16 se observan los productos de la hidrogenación de o-xileno, cis-1,2 - dimetilciclohexano (c-DMCH) y el trans-1,2-dimetilciclohexano (t-DMCH), siendo casi siempre más importante la cis adición, debido a que la molécula se acerca al sólido en forma plana y la adición se lleva acabo del mismo lado de la molécula. Estudios en esta reacción han mostrado que la adición cis-trans de hidrógeno es sensible al tamaño de partícula y a la naturaleza del soporte^(53,54).

La adición trans se produce vía el mecanismo de "roll over", el cual sugiere que la adición del hidrógeno a la olefina 1,2 dimetilciclohexeno sucede en el paso determinante de la estereoadición. Un tiempo de residencia largo de la olefina 1,2 dimetilciclohexeno favorece la formación de trans-1,2 dimetilciclohexano. En catalizadores de Pt, Pd, o Rh soportados, se reporta que el tamaño de partícula y la acidez del soporte son factores determinantes para obtener el producto trans⁽⁵⁵⁾. Es decir en partículas deficientes de electrones (pequeñas partículas) y en soportes de alta acidez se obtiene un mayor rendimiento en trans adición de hidrógeno⁽⁵⁶⁾.

Debido a que el níquel soportado se encuentra en gran parte en su forma oxidada, este juega el papel necesario para presentar una "electrodeficiencia" por lo que se puede obtener un rendimiento cercano al 50% de producto trans. Este resultado es interesante ya que la trans adición de hidrógeno es una de las reacciones que se estudian con mayor frecuencia debido a la importancia de los trans productos en la síntesis de moléculas de interés farmacéutico, como es el caso de la hidrogenación de esteroides.

Tabla 3.7. Hidrogenación de O-Xileno.

Catalizador	Velocidad (moles/g · s) x 10 ⁷	TOF (mólec./ sitio · s) x 10 ⁻⁴	% * c-DMCH
NS-01	0.22	6.39	66
NS-05	0.978	7.94	61
NA-01	----	----	---
NA-05	1.07	8.02	56
NMC-01	----	----	----
NMC-05	0.11	1.29	68

* Selectividad promedio

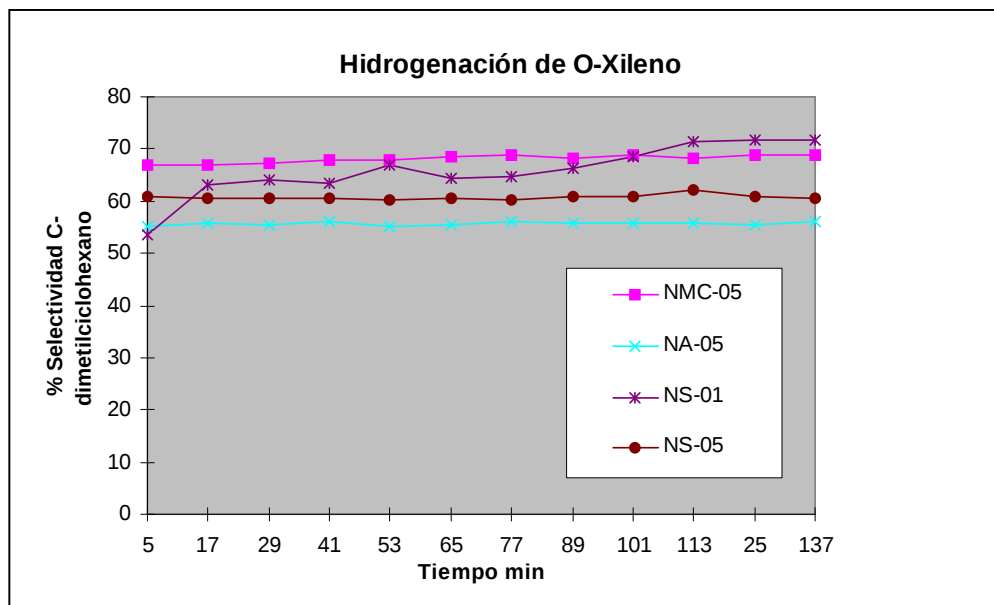


Fig. 3.16 Selectividad a c-DMCH en la hidrogenación de O-Xileno.

3.2.4 Hidrogenación de Fenilacetileno

La hidrogenación de fenilacetileno en los catalizadores de níquel soportado en sílice, alúmina y MCM-41, se encuentran reportados en la Tabla 3.8. La actividad que presentan los catalizadores soportados en sílice de bajo y alto contenido de níquel, prototipos NS-01 y NS-05 respectivamente, es bastante similar 3.4 contra 20.4×10^{-7} mol/s.g considerando que la diferencia en contenido metálico es de 5.

Comparando las actividades de los tres catalizadores con alto contenido de metal en los diferentes soportes, NS-05, NA-05 Y NMC-05 se puede ver que este último es el que presenta la más baja actividad, de un factor de 4, con respecto a los dos primeros. Estos resultados son similares a los observados para la reacción de hidrogenación de o-xileno, la molécula de fenilacetileno es también voluminosa por lo que los efectos geométricos de accesibilidad en las cavidades, donde se encuentra probablemente depositado el metal, sean los responsables de esta baja actividad.

La reacción de hidrogenación de fenilacetileno procede como una reacción consecutiva $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_3$ en donde la interacción entre el metal y el intermediario puede llevar a la formación de estireno o etilbenceno Fig. 3.17. Altas selectividades a estireno se obtienen en pequeñas partículas metálicas⁽⁵⁷⁾, o en partículas en las cuales se ha depositado carbón produciendo un fenómeno de dilución de los conglomerados metálicos, ya que la hidrogenación consecutiva es impedida por este efecto⁽⁵⁸⁾.

En los catalizadores de níquel, se encuentran partículas metálicas rodeadas de un ambiente de Ni en estado oxidado. Este sistema Ni/NiO juega por lo tanto el papel de diluyente de los conglomerados metálicos de níquel activo. Las altas actividades a estireno reportadas en la Tabla 3.8 son una consecuencia, por lo tanto, de este ambiente extremadamente singular. Es decir que con catalizadores de Ni soportado ya sea en sílice, alúmina o MCM-41 se logra tener efectos favorables como son: la obtención de estireno en altos rendimientos sin recurrir a la formación de aleaciones, soportes extremadamente ácidos, o bien por la adición de venenos selectivos como amoníaco, tiofeno, etc.⁽⁵⁹⁾.

Tabla 3.8 Hidrogenación de Fenilacetileno

Catalizador	Velocidad	TOF	% *ES
	(moles/g cat. · s) x 10 ⁷	(mólec./ sitio act. · s) x 10 ²	
NS-01	3.4	0.98	87
NS-05	20.4	1.65	87
NA-01	----	----	----
NA-05	22.8	1.69	90
NMC-01	-----	----	----
NMC-05	5.08	0.57	87

*Selectividad promedio de estireno

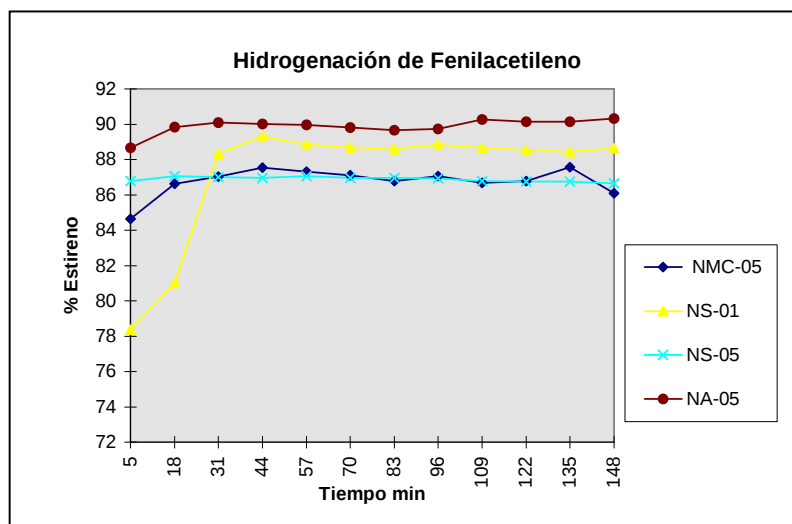


Fig. 3.17 Selectividad a Estireno en la hidrogenación de Fenilacetileno.

CONCLUSIONES.

El níquel ha sido tradicionalmente un catalizador de hidrogenación usado ampliamente. Sin embargo, en años recientes ha sido desplazado por metales como Pt, Rh, Pd, etc., en un gran número de reacciones de hidrogenación. Los resultados de la presente tesis muestran que guardando equilibrios entre el estado reducido y el estado oxidado del níquel, Ni/NiO, inducidos por la acidez del soporte y/o por el tamaño de partículas se pueden obtener resultados interesantes. En efecto, se puede lograr un equilibrio entre la hidrogenación de olefinas terminales y la isomerización del doble enlace, como es el caso reportado para 1-octeno. Además, en olefinas sustituidas controlando los fenómenos de difusión podemos encontrar el equilibrio necesario entre la velocidad de hidrogenación y la velocidad de isomerización del doble enlace.

Por otro lado la trans adición es también controlada por el ambiente Ni/NiO, ya que éste genera efectos similares de tamaño de partícula por dilución o bien efectos de electrodeficiencia en el Ni metálico. Como consecuencia se obtiene una alta selectividad para la trans adición de hidrógeno como es el caso de la hidrogenación de o-xileno.

Por un fenómeno similar, en la reacción selectiva de triples enlaces, se logran obtener altos rendimientos de la olefina ya que la hidrogenación consecutiva es impedida en níquel soportado. Nuevamente el tamaño de partícula, el ambiente Ni/NiO y la acidez del soporte jugaron un papel primordial en la hidrogenación selectiva del fenilacetileno obteniéndose altos rendimientos de estireno.

Los catalizadores de níquel sobre alúmina y sílice favorecieron la reacción de hidrogenación de la olefina ramificada mientras que en los catalizadores de Ni/ MCM-41, tanto en su forma sódica como ácida, se favoreció la isomerización, es decir en algunos catalizadores actuó la función hidrogenante que es causada por el metal y en otros la función isomerizante que es causada por la acidez del soporte.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Corma, A., Martínez, A., *Catal. Rev. Sci, Eng.*, **35**, 483 (1993).
2. Schifter I and López-Salinas E. "*Catalisis y petroquímica*" Octavio Novaro, Colegio de México, 1997.
3. Austin G. "*Manual de procesos químicos en la industria*", Mc Graw Hill, 1993.
4. Fan, L., Nakamura, I., Ishida, S and Fujimoto, K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** 1458-1463 (1997).
5. Weitkamp J and Traa Y, *Catalysis Today*, **49**, 193-199 (1999).
6. Mantilla-Ramírez, A, Ferrat-Torres G, Domínguez J.M., Aldana-Rivero C. Bernal M., *Appl. Catal. A: General*, **143**, 293-214 (1996).
7. Scheckler J. C. and Schmidt. UOP, AM-97-47.
8. Corma A, Martínez A and Martínez- Soria V. *J. Catal.*, **169**, 480-489 (1997).
9. Bruise, J. P., Keely W. M. and Mathes W. B. *Annals of New York Academy of science*, **158**, 2, 443-455 (1969).
10. Burke P. A. and Ko E. I. *J. Catal.* **116**, 230-239 (1989).
11. Cortright, R. D., Goddard S. A., Rekoske J. E., Dumesic, J. A. *J. Catal.* **127**, 342-353 (1991).
12. Aksoylu A. E. and Onsan Z. I. *Appl. Catal*, **164**, 1-11 (1997).
13. Beck J.S., Vartuli J.C. Roth; W.J. , Leonowicz; M. E. and et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10834-10843 (1992).
14. Vortaly Y. C. Schmitt K. D. *Am. Chem. Soc.* (1994).
15. Kirk R. *Enciclopedia de Tecnología Química*, **9**
16. Peterson R. "*Hydrogenation Catalysts*" Noye data corporation
17. Stiles B, Alvin *Catalysis supports and supported catalysis*.
18. Knözinger H and Ratnasamy P., *Catal. Rev. Sci, Eng.*, **17** (1), 31-70 (1978).
19. Pine H. "*The Chemistry of catalytic hydrocarbon conversions*"
20. Germain J. "*conversión catalítica de hidrocarburos*"
21. Terrés E., Ramírez S, Domínguez J. M, Montoya A, Navarrete J, and Gómez-Cisneros M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 431 (1996) Materials Research Society.

-
- 22.P. Bosh, J. M. Domínguez, J. Zénith Rivera, E. Riuffignac, O. Guzmán, J. Tejeda, **“Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores”**, series científicas (IMP), 2 (1986).
- 23.Alvarez, A. G. Bonetto, R. D. Guerin, D.M.A.; Plastino, S. and Rebollo Neira L. **Powder Difracion 2**, 220 (1987).
- 24.Guerin D.M.A, Alvarez, A. G. Rebollo Neira L. Plastino S. and Bonetto, R. D. **Acta Crystallogr. A** 42, 30 (1986).
- 25.Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Mc Cullen, S. B. Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schelenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; **Chem. Master**, 6, 2317-2326, (1994).
- 26.Beaty. R. D. **“Conceptos, Instrumentación y Técnicas de Espectrometría por Absorción Atómica”**.
- 27.Delanney **“Characterization of Heterogeneous Catalys”**
- 28.Paz del Angel V. **“Tesis de Maestría”** Instituto Politécnico Nacional.
- 29.Hurst N. W., Gentry S. J. and Mcnicol J. B. ., **Catal. Rev. Sci, Eng.**, 24 (2), 233 - 309 (1982).
30. Paal, Z ., **Catal. Rev.-Sci. Eng.**,25, 2, 229-324 (1983).
- 31.R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, **Cat. Rev-Sci. Eng.**, 6 (1), 21 (1972).
- 32.Silverstein. R. M, Clayton Bassler G. **“Identificación Espectrometrica de Compuestos Orgánicos”**
- 33.Kung M. C. and Kung H. H. **Catal. Rev.-Sci. Eng**, 27, 3, 425-460 (1985).
34. Tanabe K. **Solid Acids and Bases**
- 35.Perry **“El manual del Ingeniero Químico”**
36. Lange’s, **handbook de Química**, 1985.
- 37.Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. **Nature**, 359, 710-712, (1992).
- 38.Biz S and Occely M. . **Catal. Rev.-Sci. Eng**, 40,3, 329-407 (1998).
- 39.Hadjiivanov K., Mihaylov M., Klissurski D., Stefanov P., Abadjieva N., Vassileva E. and Minchev L. , **J. Catal.**, 185, 314-323 (1999).
- 40.Roman A. and Delmon B. **J. Catal.**, 30, 333-342 (1973),

-
41. Mile B., Stirling D., Zammitt M., Lovell A. and Webb M. *J. Catal.* **114**, 217-229 (1988).
42. Zielinsky J. *J. Catal.*, **76**, 157-163 (1982).
43. Scheffer B., Molhoek P and Moulijn *Appl. Catal*, **46**, 11-30 (1989).
44. Rynkowski, J. M., Paryjczak T and Lenik M. , *Appl. Catal*, **106**, 73-82 (1993).
45. Chen S. L. Zhang H. L. Hund, Contescu C. and Schwarz J. A, *Appl. Catal*, **73**, 289-312 (1991).
46. Lee P. I. And Schwarz *J. Catal.* **73**, 272-287, (1982).
47. Raumussen F. B. Molenbrock A. M. Clausen B. S. and feidenhans R. *.J. Catal*, **190**, 205-208 (2000).
48. Huang V. J. and Schwarz, *J. A. Appl. Catal.* **37**, 229-245 (1988).
49. Berteau P. and Delmon B, *Catalysis Today*, **5**, 121-137 (1989).
50. Bartholomew C. D. and Pannel R. B. *.J., Catal*, **65**, 390- (1980).
51. Turlier P., Praliaud H., Moral, P., Martin, G. A., and Dalmon J. A., *Appl. Catal.*, **19**, 287-300 (1985).
52. Voge, H. and Atkins, *J., Catal*, **1**, 171 (1962)
53. Gómez R, Del Angel G. and Bertin V. *React. Kinet. Catal Letter* **44** , 2, 517-522 (1991).
54. Aramadia, V. B. Jiménez C. Marinas J. M., Roderó F. And Sempre M. E. *React. Kinet. Catal Letter*, **46**, 2, 305-312 (1992).
55. Del Angel G. Bertin V, Pérez A, and Gómez R. *React. Kinet. Catal. Letter* **48** 1, 256-264 (1992).
56. Viniegra, M., Córdoba G., Gómez R., *J. Molecular Catálisis*, **58**, 107-114 (1990).
57. Den Hartog A. J., Deng M, Jongerius F. and Ponc. *J. Mol. Catal.* **60** 99-108 (1990).
58. Del Angel G. and Benitez J. L. . *React. Kinet. Catal. Letter*, **51**, 2, 547-553 (1993).
59. Del Angel G. Benítez J. L. *J. Mol. Catal.*, **94** 404-416 (1994).

APÉNDICE A

A. 1 Materiales Mesoporosos

Ya que uno de los objetivos de la tesis es emplear un material mesoporoso denominado MCM-41 como soporte alternativo en el proceso de hidrogenación, se hará un breve resumen de estos materiales. De acuerdo, a la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA), los materiales se pueden clasificar en tres tipos según el diámetro de poro: microporosos cuando presentan poros uniformes con diámetro menor de 20 Å, mesoporosos los que poseen poros uniformes entre 20 y 500 Å y macroporosos con diámetro de poro mayor de 500 Å. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de materiales con distintos tamaños de poros⁽¹⁾.

Tabla 1. Materiales inorgánicos con distintos tamaños de poros

Tipo de materiales	Diámetro de los Poros Å	Ejemplos
Macroporoso	> 500	vidrios
Mesoporoso	20-500	aerogeles arcillas pilareadas materiales M41S
Microporoso	< 20	zeolitas materiales tipo zeolitas carbón activado

En 1932 Mac Bain⁽²⁾ observó que la chabazita, mineral con un diámetro de poro de 5 Å, tenía la propiedad de adsorber selectivamente moléculas con un diámetro de poro menor de 5 Å, Mac Bain sugirió el término de “Molecular Sieve” (tamiz molecular), para los materiales que tienen la propiedad de adsorber selectivamente moléculas, esta propiedad se debe a que estos materiales poseen una distribución de poros uniforme que le permite la separación selectiva de sustancias. La nomenclatura de los tamices moleculares es un poco ambigua, algunos se nombran empleando un número y una letra, donde el número

corresponde a la dimensión del diámetro de las aberturas que dan entrada a su sistema principal de cavidades, el cual se expresa en Angstroms (Å) y la letra indica el tipo de estructura del material, por ejemplo, ZSM-5 donde la Z representa un material zeolítico, SM siglas de Molecular Sieve, es decir, que posee propiedades de tamiz molecular y el número el diámetro de sus cavidades.

El interés en aumentar el diámetro de los poros de los tamices moleculares de la región de microporos a la región de mesoporos, es debido a la creciente demanda de la industria petrolera para el tratamiento de efluentes pesados, por ejemplo, el procesamiento de alquilados a partir de destilados del petróleo crudo para la obtención de productos ligeros que tienen una mayor demanda, además de necesitar materiales que ayuden a sintetizar y separar moléculas de alto peso molecular, como puede ser la separación de proteínas, la adsorción de compuestos indeseables en el agua de desecho, etc. Varios materiales con estas propiedades se han sintetizado, pero su estabilidad hidrotérmica y actividad catalítica ha sido limitada⁽³⁾.

A.2 Materiales Mesoporosos Tipo M41S

En 1992 los investigadores de la Móbil Oil Corp. sintetizaron una nueva familia de materiales de silicio mesoporoso denominados tipo M41S^(4,5) con alta área superficial y estrecha distribución de tamaños de poros, atribuyéndole la característica de tamiz molecular. Pueden ser sintetizados usando una gran variedad de fuentes de silicio, se les puede incorporar algún metal para modificar sus propiedades, permitiendo mayor flexibilidad en su diseño y preparación, el tamaño de los poros de estos materiales puede ser modificado de 20 a 100 Å variando la longitud de la cadena del surfactante o tensoactivo (un tensoactivo es una molécula anfífilica con una cabeza hidrofílica y un tallo hidrofóbico que sirve como agente estructurante). Estas características hacen atractivos a estos materiales para su posible aplicación en catálisis, en separaciones químicas y en el diseño de materiales de compuestos avanzados⁽⁶⁾. Tres diferentes fases de esta familia han sido identificadas: una hexagonal denominada MCM-41, una cúbica conocida como MCM-48, una laminar MCM-50. Dentro de los materiales de esta familia,

MCM-41 ha sido la fase que más se ha estudiado debido a que los otros miembros son térmicamente inestables y de difícil obtención.

A.3. Síntesis de Materiales Mesoporosos Tipo M41S

Los aluminosilicatos mesoporosos más estudiados son los preparados en medio acuoso en la presencia de grandes cadenas de hidróxidos de alquiltrimetilamonio o halogenuros bajo condiciones básicas. La etapa esencial es la adición de un surfactante en el agua. En un sistema binario de agua - surfactante, las moléculas del compuesto orgánico presentan una alta actividad de sus componentes, los cuales tienden a formar estructuras variables conforme la concentración se incrementa, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.a. A muy baja concentración las moléculas del surfactante existen solamente como monómeros y al incrementarse la concentración las moléculas de la sustancia se aglomeran para formar unidades denominadas “micelas”, disminuyendo la entropía del sistema.

La concentración inicial en la que los monómeros empiezan a agregarse para formar micelas isotrópicas, es denominada concentración micelar crítica (cmc1). Inicialmente se forman sustancias esféricas donde la superficie exterior generalmente corresponde a la cabeza hidrofílica de las moléculas del surfactante mientras que los tallos de estas moléculas son dirigidas al centro. Existe una segunda concentración micelar crítica (cmc2) correspondiente a un número mayor de agregación de micelas cilíndricas, que al aumentar la cantidad pueden formar cilindros con un arreglo hexagonal compacto, produciéndose de esta forma la fase hexagonal⁽⁶⁾. El siguiente paso de este proceso es la coalescencia de las micelas cilíndricas, para producir la fase laminar, en algunos casos la estructura cúbica aparece antes de la laminar, la cual es más compleja y se obtiene a través de una red entrelazada de agregados en forma de rodillos.

La fase particular presente en solución acuosa, a una concentración específica, depende no sólo de la concentración sino, también de la naturaleza del surfactante (la longitud de la cadena de carbono hidrofóbica, el grupo hidrofílico en la cabeza y el

contraíón), los parámetros de síntesis (pH, temperatura, la fuerza iónica) y la incorporación de aditivos.

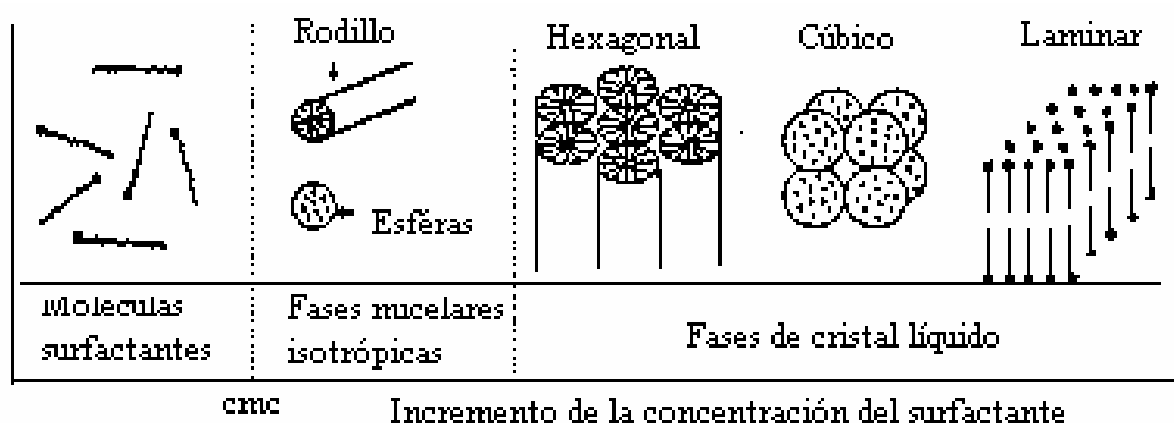


Fig. 1.a. Secuencia de las fases de un sistema binario surfactante - agua

Referencias Bibliográficas

1. Ying, J. Y., Mehner, C. P. and Wong M.S. *Angew. Chem. Int.* **38**, 56-77 (1999).
2. Mac Bain *"The sorption of gases and vapor by solids"* Routledge and Sons London 1932.
3. Zhao, X. S. Lu, G.Q., and Millar G. J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2075-2090 (1996).
4. Beck J.S., Vartuli J.C. Roth; W.J. , Leonowicz; M. E. and et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10834-10843 (1992).
5. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **359**, 710-712, (1992).
6. Chon H. *"studies in Surface Science and Catalysis"*, Vol. 102, Elsevier Science 1996.

APÉNDICE B

Identificación de los productos obtenidos en la hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno por espectrometría de masas.

En la identificación del producto de hidrogenación de 1-octeno y 2,4,4-trimetil-1-penteno no hubo problema en cambio en la reacción de isomerización se obtuvieron dos isómeros: el cis-2-octeno y el trans-2-octeno, los cuales no se pudieron identificar por espectrometría de masas debido a que el espectro de fragmentación prácticamente es el mismo. Para identificar las diferentes señales de los isómeros se tomaron en cuenta las propiedades de separación de las columnas cromatográficas ^(1,2):

- a) Peso molecular del compuesto: en este caso esta característica no es favorable debido a que los isómeros tienen igual peso molecular.
- b) Punto de ebullición de los compuestos: La diferencia en puntos de ebullición de los isómeros en estudio es mínima, 126.6 ° C para el cis-2-octeno y 126 °C para el trans-2-octeno⁽³⁾. Por lo tanto esta propiedad tampoco es favorable.
- c) Polaridad de los compuestos: Las fases polares y fuertemente polares retienen los compuestos polares mayor tiempo que los compuestos no polares, debido a las interacciones dipolo-dipolo de los grupos funcionales de la muestra y la fase estacionaria. “ lo semejante retiene a lo semejante”, es decir una columna polar retendrá más tiempo a los compuestos con mayor polaridad.

La polaridad de una molécula depende de la naturaleza de los átomos, de la electronegatividad y de la geometría, es decir, de la forma en que los átomos de la molécula están acomodados en el espacio, el cis-2-octeno es más polar que el trans-2-octeno⁽⁴⁾. Con base a lo anterior y tomando en cuenta que la columna que se empleó en los análisis es PONA⁽⁵⁾, la cual es no polar, podríamos inferir que el primer pico con menor tiempo de retención corresponde al cis-2-octeno y el segundo pico al trans-2-octeno, tomando esto como base, se calculó el porcentaje de cis obtenido. Los espectros de masa que se obtuvieron se muestran a continuación:

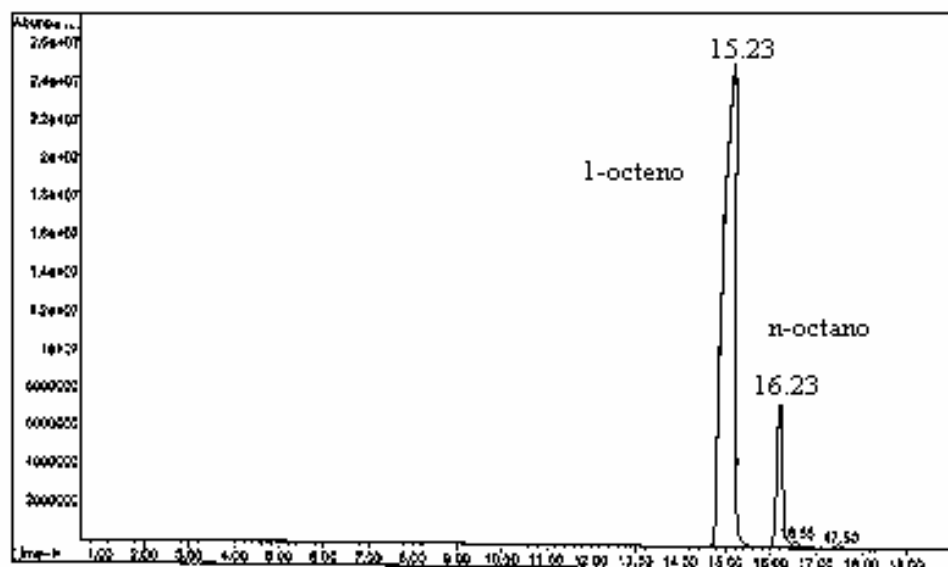


Fig. 1B Productos obtenidos en la hidrogenación de 1-Octeno

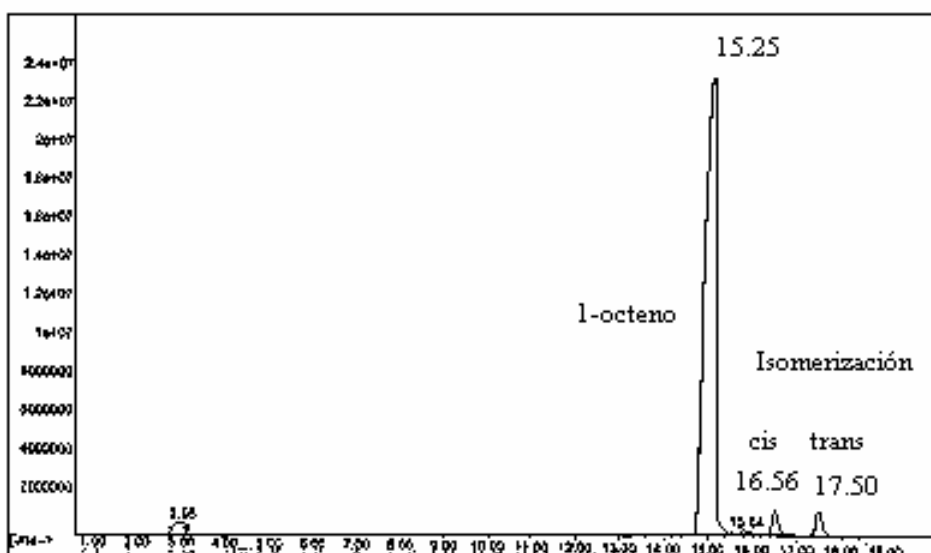


Fig. 2B Productos obtenidos en la isomerización de 1-Octeno

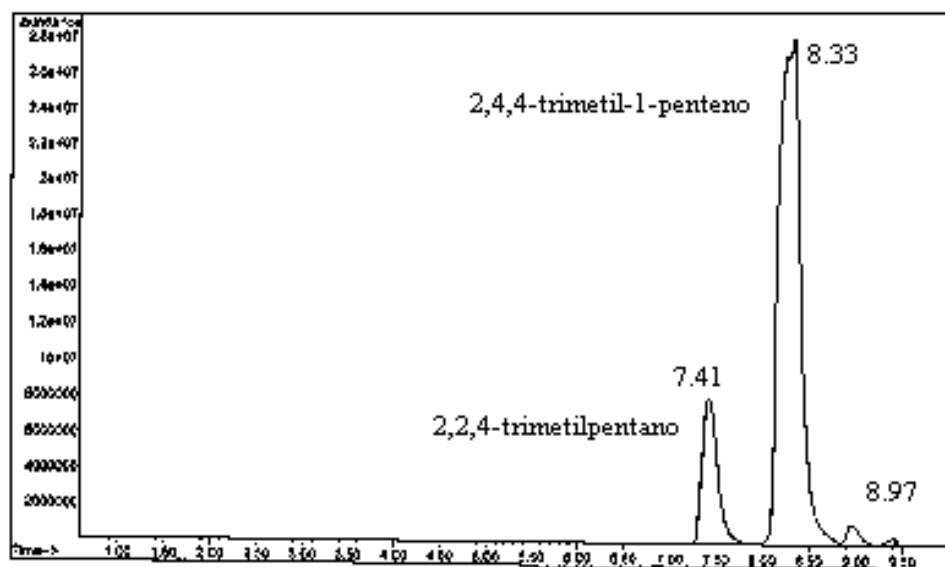


Fig. 3B Productos de la hidrogenación de 2,4,4-trimetil-1-penteno

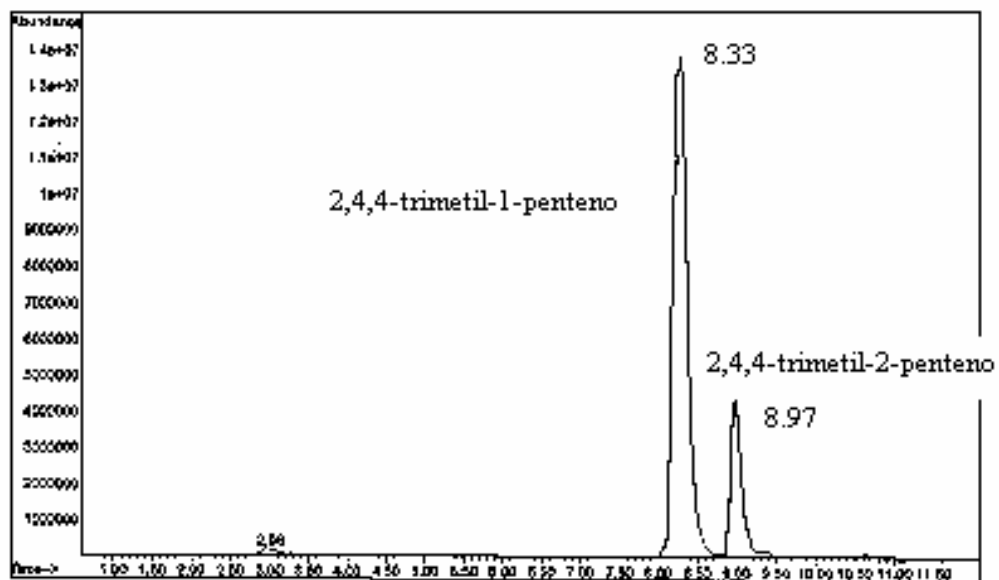


Fig. 4B Productos de la reacción de hidrogenación de 2,4,4-trimetil-1-penteno

Bibliografía

1. MC Nair, **Cromatografía de Gases**, Secretaria General de la organización d los estados Americanos Washington, D. C.
2. Rowland, F. W., **La práctica dela Cromatografía de Gases**, Hewlett- Packard, 1974,
3. Lange's, **Handbook of Chemistry**, 1985.
4. Morrison, R. T. and Boyd R. N., **Química Orgánica**, Fondo Educativo Interamericano, 1983.
5. **Chemical Analysis Columns and Suplies**, Hewlett Packard, 1996-1997.