



Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"
Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Maestría en Ciencias de la Ingeniería



Tesis

"Estudio de escalamiento en la síntesis de catalizadores
Ni/AlMCM-41 para la conversión directa de eteno a propeno"

Que para obtener el Título de Maestra en Ciencias de la
Ingeniería

Presenta:

Yarely Esmeralda Escobedo García

Asesores:

Dr. ING. Leo Alvarado Perea
Dr. Gerardo Martínez Guajardo

MARZO 2018

Dedicatorias

Todo este trabajo está dedicado principalmente a mis padres Yolanda y Juan Manuel.

Los amo muchísimo.

A Metztli, Leonel y Sebastián espero ser un ejemplo para ustedes.

Los amo.

Agradecimientos

Quiero agradecer principalmente a mis padres, Yolanda y Juan Manuel, por su cariño, su cuidado y su apoyo incondicional en lo que llevo de vida. A ellos les debo mi vida y carrera profesional, gracias por su esfuerzo, dedicación laboral y por todo el amor que me han brindado.

A mis hermanos Orlando y Oscar, gracias por ser un ejemplo a seguir y por todo el apoyo brindado siempre.

Dr. Leo Alvarado Perea gracias por su gran apoyo y por creer en mí desde el primer día.

Dra. Tanya Wolff gracias por su dedicación y por transmitirme su conocimiento.

Quiero agradecer de manera muy especial a mis compañeras y grandes amigas Edna y Sahrai, muchas gracias por acompañarme siempre en los momentos más difíciles, por compartir tristezas y alegrías, triunfos y fracasos, fue un placer conocerlas y que se convirtieran en una parte muy especial de mi vida, las quiero.

Sarita, Gilberto, Nora gracias por su amistad y cariño incondicional, son parte importante de mi vida, los quiero muchísimo.

Gracias a José Edgar por siempre creer en mí y apoyarme.

Gracias a todas las personas que forman y formaron parte de mi vida, sin ellas esta etapa de mi vida no hubiese sido la misma, gracias en especial a esa persona que dedico parte de su tiempo en ayudarme a estudiar.

Gracias al Instituto Max Planck por permitirme realizar mi estancia de investigación.

Gracias a la Maestría en Ciencias de la Ingeniería por abrirme las puertas y permitirme realizar este trabajo de investigación.

Gracias a la Universidad Autónoma de Zacatecas por ser la institución donde realice los estudios correspondientes a la educación superior y de Maestría, además de que me brindó todas las herramientas necesarias para mi formación educativa.

ÍNDICE

CAPÍTULO I:	3
ANTECEDENTES	3
1.1 INTRODUCCIÓN.....	3
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3 OBJETIVOS	5
1.3.1 <i>Objetivo General</i>	5
1.3.2 <i>Objetivos particulares</i>	5
1.4 HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO II	6
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
2.1 ANTECEDENTES	6
2.2 PRODUCCIÓN DE PROPENO.	7
2.2.1 <i>Tecnologías para la producción de propeno</i>	7
2.3 CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO (REACCIÓN ETP).....	8
2.3.1 ETP-REACCIÓN	8
2.3.2 <i>Propeno de oligomerización y craqueo de eteno</i>	10
2.3.3 <i>Mecanismo de reacción para propeno por Iwamoto al</i>	10
2.4 <i>Propeno de bioetanol</i>	12
2.5 MATERIALES DE SÍLICE MESOESTRUCTURADA	13
2.5.1 <i>Definición de materiales porosos</i>	13
2.5 <i>Mecanismo de formación MCM-41</i>	15
2.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	16
2.6.1 <i>Método de suspensión</i>	17
2.6.2 <i>Método de impregnación</i>	18
2.6.3 <i>Método de intercambio iónico con el templante</i>	19
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	19
2.7.1 <i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	20
2.7.2 <i>Fisisorción de N₂</i>	22
2.7.3 <i>Quimisorción TPD/TPR</i>	27
2.7.4 <i>Desorción a temperatura programada (TPD)</i>	27
2.7.5 <i>Reducción a temperatura programada TPR-H₂</i>	28
2.8 REACTOR QUIMICO	29
2.8.1 REACTOR HETEROGÉNEO.	29
2.8.2 REACTOR DE LECHO FIJO.	29
2.8.3 SELECTIVIDAD.....	30
2.8.4 CONVERSIÓN.	30
CAPITULO III	31
MATERIALES Y METODOS	31
3.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE.....	31
3.1.1 <i>Método reportado para síntesis de MCM-41 y AIMCM-41</i>	31

3. 2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	33
3.2.1 <i>Síntesis de Ni/MCM-41 y Ni/AlMCM-41</i>	33
3.3 PRUEBA CATALITICA : CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO (REACCIÓN ETP).....	33
CAPITULO IV	35
RESULTADOS Y DISCUSION.....	35
CAPÍTULO V	38
RESULTADOS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y REACCIÓN ETP (CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO)	38
5.1 RESULTADOS: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	39
5.1.1 <i>Difracción de Rayos x</i>	39
5. 1. 2 <i>Fisorción de Nitrógeno</i>	42
5. 1. 3 <i>Desorción a temperatura programada con amoniaco, NH3-TPD</i>	46
5.1.4 <i>Reducción a temperatura programda-H₂, TPR-H₂</i>	48
5.2 ENSAYO DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ETP	50
CAPÍTULO VI	54
CONCLUSIONES	54
CAPITULO VII	56
REFERENCIAS.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 1: PROPUESTA CICLICA DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN DE ETP POR IWAMOTO.....11

FIGURA 2: MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA MCM-41.....16

FIGURA 3: TIPOS DE ISOTERMAS DE FISISORCIÓN.....23

FIGURA 4:REACTOR DE LECHO FIJO.....26

FIGURA 5. TIPOS DE HISTÉRESIS SEGÚN LA IUPAC.....26

CAPÍTULO V: RESULTADOS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y

REACCIÓN ETP (CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO).....40

FIGURA 6. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES ESCALAMIENTOS DEL SOPORTE MCM-41.....40

FIGURA 7. COMPARACION DE ESPECTROS DEL SOPORTE MCM-41 CON DIFERENTE RELACION SI/AL.....40

FIGURA 8. COMPARACIÓN DE ESPECTROS DEL SOPORTE MCM-41 CON DIFERENTE RELACION SI/AL ESCALANDO LOS REACTIVOS POR 6....40

FIGURA 9. COMPARACIÓN DE ESPECTROS DE LOS CATALIZADORES DE NI/MCM-41 SIN ESCALAR Y ESCALADO MULTIPLICANDO LOS REACTIVOS POR 6.....41

FIGURA 10. COMPARACIÓN DE ESPECTROS DE CATALIZADORES NI/MCM-41 CON DIFERENTE RELACIÓN SI/AL ESCALADO, MULTIPLICANDO LOS REACTIVOS POR 6.....41

FIGURA 11. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA LOS SOPORTES MCM-41 SIN ESCALAR Y ESCALADOS POR 3 Y POR 6.....42

FIGURA 12. ISOTERMAS DE ADSORCION PARA LOS SOPORTES MCM-41 CON DIFERENTE RELACIÓN SILICIO/ALUMINIO, ESCALADO POR 6.....43

FIGURA 13. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL CATALIZADOR NI/MCM-41 SIN ESCALAR Y ESCALADO POR 3 Y POR 6.....43

FIGURA 14. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL CATALIZADOR NI/MCM-41 CON DIFERENTE RELACIÓN SILICIO/ALUMINIO ESCALADO POR 6.....	44
FIGURA 15. TPD-NH ₃ DE MCM-41 Y NI/MCM-41 CON DIFERENTES RELACIONES SI/AL.....	47
FIGURA 15. RESULTADOS DE LA REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE H ₂ PARA NI/MCM-41.....	

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1: CANTIDAD UTILIZADA DE ALUMINIO PARA VARIAR LA RELACIÓN DE SILICIO/ALUMINIO DEL SOPORTE MCM-41.....	32
---	----

CAPITULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 2: CANTIDADES OBTENIDAS DEL SOPORTE MCM-41 SIN ALUMINIO SIN ESCALAR, MULTIPLICANDO LOS REACTIVOS POR 3 Y POR 6.....	35
---	----

TABLA 3. CANTIDADES OBTENIDAS PARA EL CATALIZADOR SINTETIZADO CON MCM-41 SIN ALUMINIO.....	36
--	----

TABLA 4. CANTIDADES OBTENIDAS DEL SOPORTE MCM-41 CON DIFERENTES RELACIONES DE SILICIO/ALUMINIO.....	37
---	----

TABLA 5. CANTIDADES OBTENIDAS DEL CATALIZADOR NI/MCM-41 CON DIFERENTES RELACIONES DE SILICIO/ALUMINIO.....	37
--	----

CAPÍTULO V: RESULTADOS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y REACCIÓN ETP (CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO). 45

TABLA 6 DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO PARA SOPORTES MCM-41 CON DIFERENTE RELACION SI/AL SIN ESCALAR.....	45
--	----

TABLA 7 DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO PARA SOPORTES MCM-41 CON DIFERENTE RELACION SI/AL Y DIFERENTE ESCALAMIENTO	45
--	----

TABLA 8 DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO PARA CATALIZADORES NI/MCM-41 CON DIFERENTE RELACION SI/AL Y DIFERENTE ESCALAMIENTO.....46

CAPÍTULO I:

ANTECEDENTES

1.1 Introducción

Este trabajo de tesis se llevo acabo en el Laboratorio de Síntesis y Transformaciones Orgánicas, ubicado en el Campus Siglo XXI de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

El propeno es una de las principales materias primas en la industria química. Su papel principal es debido al crecimiento sostenido de las cifras de producción de polipropileno. Además, grandes derivados de volúmen como cumeno, óxido de propeno y acrilonitrilo contribuyen a la demanda de propeno. Las fuentes principales de esta olefina han sido tradicionalmente: el craqueo con vapor de varias corrientes de hidrocarburos y de craqueo catalítico basado en la refinería. En estos procesos, el propeno es un coproducto de la producción de eteno y refinado de petróleo. Lamentablemente, debido a las características de reacción y la economía del proceso, hay posibilidad limitada para ajustar el espectro de productos a favor de los rendimientos de propeno.

Actualmente existe una mayor tasa de crecimiento en la demanda de propileno en comparación con eteno, por tanto, da lugar a un considerable interés en las tecnologías de producción de propileno. Uno de estos enfoques de síntesis es la conversión directa de eteno a propeno utilizando catalizadores soportados en MCM. Para Ni-MCM-41, Iwamoto y Kosugi propusieron una vía catalítica que consiste en la dimerización de etileno a 1-buteno, cambio buteno doble enlace y, finalmente, de metátesis cruzada entre eteno y 2-butenos para producir propeno. La producción de propeno a partir de etanol como reactivo también es catalizada por Ni-MCM-41 [4]. Iwamoto et al utilizan principalmente el método de síntesis de intercambio iónico con el templante en la preparación de Ni-MCM-4, que fue el utilizado en esta investigación, teniendo como objetivo obtener 6 g de catalizador,

ya que con el procedimiento de síntesis reportado en la literatura, produce una baja cantidad de catalizador (1.2 g).

La caracterización de catalizadores sintetizados, arroja información acerca de la estructura y las propiedades fisicoquímicas de un catalizador, además, muestra los sitios activos de este. Las técnicas de caracterización empleadas en este estudio para el soporte y catalizador son: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, desorción a temperatura programada de amoníaco y reducción a temperatura programada.

1.2 justificación

Recientemente se ha reportado que Níquel soportado sobre materiales porosos del tipo MCM-41 modificado con aluminio (Ni/AlMCM-41) muestra alta actividad catalítica en la conversión directa de eteno a propeno (ETP). Esta reacción representa una atractiva alternativa para satisfacer el aumento en la demanda de propeno a nivel global. Sin embargo, el procedimiento de síntesis reportado produce una baja cantidad de catalizador. Por esta razón, es necesario realizar un estudio sistemático de las condiciones de síntesis que permitan obtener una cantidad mayor a 1.2g obteniendo así 6 g de catalizador por el método de intercambio iónico con el templante, conservando las propiedades características de los materiales tipo MCM-41.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Escalar un método de síntesis de catalizadores Ni/AlMCM-41 empleando el método de intercambio iónico con el templante para la conversión directa de eteno a propeno.

1.3.2 Objetivos particulares

- Reproducir el método de síntesis reportado en la literatura, Alvarado Perea et al (2013).
- Modificar las cantidades de reactivos empleados en el método reportado en la literatura Alvarado Perea et al (2013).
- Realizar caracterización estándar (Difracción de rayos X, Fisisorción de Nitrógeno, Reducción a temperatura programada) de los catalizadores sintetizados.
- Modificar sistemáticamente los parámetros que afectan las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores hasta obtener propiedades características de los materiales MCM-41.
- Continuar con la misma metodología hasta obtener alrededor de 6g de catalizador.

1.4 Hipótesis

Con el método de síntesis seleccionado es posible obtener alrededor de 6 g de catalizadores del tipo Ni/AlMCM-41 conservando las propiedades características de los materiales MCM-41 y manteniendo un comportamiento catalítico similar al reportado en la literatura Alvarado Perea et al (2013), para la conversión directa de eteno a propeno.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Antecedentes.

El eteno y el propeno son actualmente los dos bloques de construcción principales de la industria química. Esto se debe al hecho de que tienen propiedades químicas versátiles para fabricar un amplio espectro de productos químicos, entre ellos polipropileno, isopropanol cumeno, hepteno, alcohol alílico, entre otros. La tecnología desarrollada alrededor del craqueo de vapor ha sido diseñada para maximizar la producción de eteno y propeno, ya que estos solo se obtienen como subproductos. [1] La demanda de derivados de propeno ha crecido rápidamente a lo largo de los años y es probable que siga haciéndolo. Por lo tanto, esto plantea la cuestión de cómo la industria se ocupará de este desequilibrio y asegurara suministros adecuados de propileno en el futuro [1].

El propeno es un bloque de fabricación versátil y es la materia prima para una amplia gama de productos químicos importantes. Esta propiedad proviene de su estructura química, ya que contiene un doble enlace carbono-carbono y contiene un grupo metilo alílico que está cerca del doble enlace, lo que lo convierte en un químico importante para llevar a cabo transformaciones químicas [1].

El propeno es una materia prima muy importante para fabricar un amplio espectro de productos químicos, uno de los productos más importantes del propeno es el polipropileno. La demanda global de polipropileno se ha visto aumentada en un 64% del año 1970 al año 2004[1]. El polipropileno es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino que se obtiene de la polimerización del propeno. Pertenece al grupo de las polioleofinas y es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, equipo

de laboratorio, componentes automotrices y películas transparentes. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra álcalis y ácidos.

2.2 Producción de propeno.

Después del eteno, el propeno es la olefina más importante. En 2010 alrededor del 49% de propeno producido en Estados Unidos se preparó como un co-producto de la producción de eteno en el craqueo con vapor de etano, propano y alcanos superiores [2].

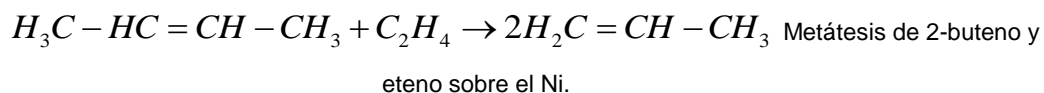
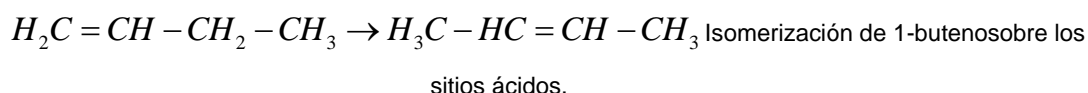
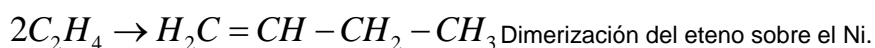
2.2.1 Tecnologías para la producción de propeno.

2.2.1.1 Deshidrogenación de propano: Propano han estado disponible durante varias décadas pero han sido de menor interés debido a la gran cantidad de propeno barato producido por el craqueo catalítico [1].

2.2.1.2 Craqueo catalítico de butenos. En los últimos años el craqueo catalítico de butenos ha abierto la alternativa para producir etileno y propileno. Esta reacción es un proceso complicado, además de la reacción en la que el buteno se convierte en propeno y eteno, también pueden tener lugar otras reacciones, tales como transferencia de hidrógeno, oligomerización, isomerización, aromatización y craqueo protolítico. Por lo que se obtiene un amplio espectro de productos de reacción durante el craqueo catalítico aumentando significativamente el esfuerzo de purificación de los productos [3].

Metátesis de eteno y buteno. La metátesis de olefinas es una de las muy pocas reacciones orgánicas fundamentalmente nuevas descubiertas en los últimos 50 años. En Petrolé Phillips esta reacción fue descubierta por Banks y Bailey en 1964[4]. Esta reacción tiene lugar principalmente en un reactor de lecho fijo que opera a temperaturas altas y presiones altas (260°C a una presión de 30-35 bar sobre una mezcla de WO_3/SiO_2 y MgO , en presencia de Re_2O_7/Al_2O_3 a 60 bar), en donde la conversión del eteno es alrededor del 60% con una selectividad del 90% [5].

Transformación directa de eteno a propeno. Se observó la conversión directa de eteno a propeno (ETP-reacción), en 1972 y 1980 en unos pocos trabajos iniciales sobre metátesis de olefinas sobre catalizadores soportados de molibdeno y tungsteno [6,7]. Desde el año 2006 en adelante, este campo ha sido objeto de intensas investigaciones por diferentes grupos de todo el mundo. La principal contribución puede clasificarse en tres grupos diferentes, basándose en el mecanismo de reacción que se cree que tiene lugar para producir propeno. Primero, hay un proceso de craqueo catalítico para producir propeno. En primer lugar, hay catalizadores que producen propeno por oligomerización de eteno y un subsiguiente proceso de craqueo catalítico para proporcionar propeno. Estos catalizadores pertenecen al caso de los materiales de zeolita SAPO-34 y ZSM-5 [8,9]. El segundo grupo está formado por un catalizador a base de metal de transición, que concuerdan con el siguiente mecanismo de reacción propuesto por Iwamoto [10,11]. En la primera etapa, se considera una etapa de dimerización de eteno para producir 1-buteno. En el segundo paso, el 1-buteno sufre dimerización posicional a 2-buteno, y finalmente esta molécula reacciona con otra molécula de eteno para producir dos moléculas de propeno a través de una reacción de metátesis.



2.3 Conversión directa de eteno a propeno (Reacción ETP)

2.3.1 ETP-reacción

La conversión directa de eteno a propeno (ETP-reacción) fue observada en 1972 y 1980 en trabajos anteriores sobre catalizadores de metátesis de olefinas soportado en molibdeno y en catalizadores de tungsteno [12, 13]. O'Neill et al.,

realizó la metátesis del propeno usando un catalizador de cobalto que causó una desproporción rápida de propeno a cantidades iguales de eteno y buteno. Se observó una distribución diferente de los productos usando un catalizador preparado con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sobre Al_2O_3 . [12]. En 1980, Yamaguchi et al., estudiaron las propiedades ácidas del óxido de tungsteno en diferentes soportes. Ellos estudiaron la reacción de eteno sobre $\text{WO}_2\text{-TiO}_2$ a 200°C y encontraron que el propeno estaba presente en la mezcla de los productos de reacción [13]

Desde 2006 en adelante, este campo ha sido objeto de intensas investigaciones por diferentes grupos de todo el mundo. Las principales contribuciones pueden clasificarse en tres grupos diferentes, basados en el mecanismo de reacción que se cree que requieren para producir propeno. En primer lugar, hay catalizadores que producen propeno por oligomerización de eteno y un subsiguiente proceso de craqueo catalítico para proporcionar propeno. Los catalizadores pertenecen al caso de materiales de zeolita, p. SAPO-34 y ZSM-5 [14,15]. El segundo grupo está formado por catalizadores basados en metales de transición, que concuerdan con el siguiente mecanismo de reacción propuesto por Iwamoto et al [16,17]. En la primera etapa, se considera una etapa dimerización de eteno para producir 1-buteno. En el segundo paso, 1-buteno sufre dimerización de posición en 2-buteno, y finalmente esta molécula reacciona con otra molécula de eteno para producir dos moléculas de propeno a través de un paso de metátesis. El ión de Ni soportado en MCM-41 [16,18] y tungsteno híbrido en alúmina pertenecen a este grupo de catalizadores [19]. Finalmente, el tercer grupo involucra las contribuciones más recientes al campo donde el bioetanol fue utilizado como materia prima para la producción de propeno. En este tipo de catalizadores, el mecanismo de reacción no se elucida y entiende completamente. En los siguientes párrafos se dará una descripción detallada de cada grupo de catalizadores. Se describirá la conversión de eteno y / o etanol, la selectividad del propeno, el catalizador usado y las condiciones de reacción.

2.3.2 Propeno de oligomerización y craqueo de eteno

SAPO-34 y zeolitas ZSM-5 han demostrado alto rendimiento catalítico en la ETP-reacción [14,15,20]. SAPO-34 presentó un rendimiento del 52,2% y una selectividad del propeno del 73,3% a 400 °C. La alta selectividad observada puede atribuirse al efecto de selectividad de la forma de los poros pequeños y a la resistencia de los sitios ácidos. Además, los resultados catalíticos mostraron que SAPO-34 sufrió una grave desactivación. La zeolita ZSM-5 presentó una conversión del 58% con una selectividad del propeno del 42% a 450 °C [20]. Aquí la acidez de Bronsted jugó un papel crucial en la conversión del eteno. El mecanismo de reacción sugerido en ambas contribuciones menciona que el eteno sufre oligomerización y en una segunda etapa estos oligómeros se agrietan para producir propeno debido a la fuerte acidez de los catalizadores.

.3.3 Mecanismo de reacción para propeno por Iwamoto al.

Los catalizadores que soportan el mecanismo de reacción propuesto por Iwamoto son basados en ion de Ni^{+2} soportado sobre materiales mesoporosos del tipo MCM-41. Este tipo de catalizadores ofrecen una distribución regular de poros en el intervalo de mesoporos y una alta superficie específica, alrededor de 1000 m^2g^{-1} [17]. Con estas propiedades interesantes, los catalizadores mesoporosos basados en níquel parecen ser atractivos para producir propeno a partir de eteno. Las contribuciones más importantes al campo se muestran en los siguientes párrafos.

En 2007 Iwamoto et al. Encontraron que el ion Ni^{+2} soportado en MCM-41 es activo para la transformación directa de eteno en propeno. Sugirieron un mecanismo de reacción que explicaba los resultados obtenidos. [16,17]. Se encontró que dos propiedades importantes del catalizador eran cruciales para la alta actividad catalítica del catalizador; los sitios activos de níquel y la acidez del MCM-41. El mecanismo de reacción propuesto consiste en una secuencia de tres reacciones químicas individuales. La primera reacción que está teniendo lugar es la dimerización de eteno a 1-buteno. Este paso se lleva a cabo en sitios activos de níquel. La segunda reacción del mecanismo, es la isomerización posicional de 1-

buteno a 2-buteno en sitios ácidos activos del MCM-41. La última reacción que está teniendo lugar es una reacción de metátesis entre el 2-buteno y otra molécula de eteno para producir propeno con sitios activos de níquel [16,17]. En la figura 1 se muestra el mecanismo propuesto por Iwamoto et al.

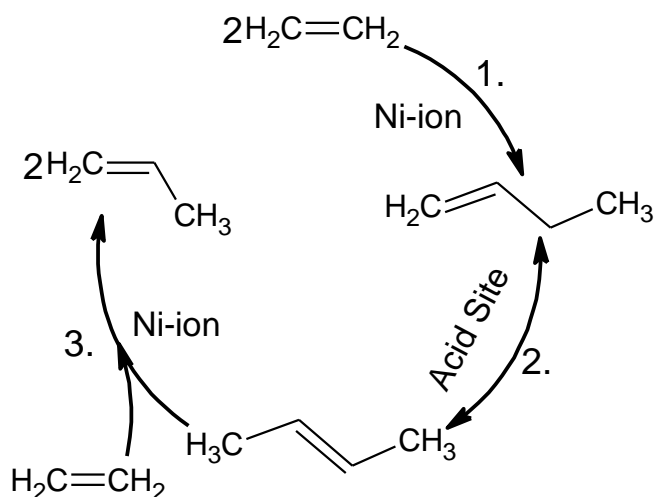


Figura 1: Propuesta de Iwamoto (Iwamoto 2007) del mecanismo cíclico para la reacción de ETP.

Con los catalizadores de MCM-41 soportados con iones de Ni que se prepararon mediante intercambio de iones (método TIE) [16, 21, 22] y el método de adsorción de equilibrio (EA) [17, 23], se observó una conversión de eteno del 68% y una selectividad del propeno del 48%. Estos resultados se obtuvieron usando un flujo continuo con un reactor de lecho fijo a 400 ° C. Se demostró que la acidez de los catalizadores, el estado del níquel y las condiciones de reacción tienen un papel importante en la reacción ETP. Además, el diámetro de poro de los catalizadores demostró un efecto importante sobre la actividad catalítica de los catalizadores [24].

Se realizó una caracterización profunda para comprender la naturaleza de los sitios activos del ion Ni^{+2} soportado en MCM-41. La estructura es parecida a

silicato de níquel en capas del tipo 2:1 de tipo polisilicato que parece ser la fase activa en la reacción ETP y en la dimerización del eteno [17,22,24,27]. Esta fase se formó independientemente del diámetro de poro del catalizador [24] y se propuso que el ion Ni^{+2} es el estado de níquel que es activo en la dimerización de eteno. Esta fase desarrolló diferentes tipos de acidez dependiendo del contenido de níquel de los catalizadores finales, que también será responsable de las diferencias en la actividad catalítica en los catalizadores con diferentes contenidos de níquel [22].

2.4 Propeno de bioetanol

Debido a las crecientes preocupaciones sobre el calentamiento global, la producción de hidrocarburos a partir de bioetanol obtenido por fermentación de biomasa ha atraído considerablemente la atención de la investigación para desarrollar una nueva vía para producir hidrocarburos [25]. La conversión de etanol a hidrocarburos como eteno, gasolina y aromáticos ha sido intensamente estudiada sobre soportes del tipo ZSM-5 zeolita [26]. Especialmente, el proceso de etanol a propeno ha atraído el mayor interés de los científicos académicos e industriales, porque el propeno es uno de los materiales más importantes para la síntesis de diferentes productos químicos [25,27,28]. El catalizador más importante para la conversión de etanol en hidrocarburos es la zeolita ZSM-5. Song et al (2013) estudiaron la conversión de etanol a propeno sobre el soporte del tipo ZSM-5 co-modificado con zirconio y fosforoso. La conversión de etanol fue del 100% y la selectividad del propeno fue del 29,2% a 550 °C [25]. La ZSM-5 modificada con zirconio y fósforo mostró un mejor rendimiento catalítico que H-ZSM-5 y el catalizador ZSM-5 modificado con circonio. Este comportamiento se debió a una importante reducción de la acidez de la H-ZSM-5. Al mismo tiempo, se mejoró la estabilidad del catalizador co-modificado debido a la supresión de la deposición carbonosa y la desaluminación de la fracción de zeolita.

Recientemente se demostró que los péptidos de Ni MCM-41 dopados con Ni, son candidatos atractivos para la conversión directa de bioetanol en propeno alcanzando una conversión máxima de etanol cercano al 100% [29,30]. Sugiyama

et al. (2010) mostró que la conversión de etanol a eteno y propeno procede más favorablemente en FSM-16 y Ni-FSM-16 que MCM-41 y Ni-MCM-41 [29]. La conversión de etanol fue alrededor del 100% en FSM-16 y el producto de reacción principal fue eteno con una selectividad del 95% a 400 °C en un reactor de lecho fijo. Cuando el níquel se incluyó en FSM-16 y MCM-41, la conversión de eteno no cambió significativamente y la selectividad de propeno fue alrededor del 35% en Ni-FSM-16, que fue más alta que la correspondiente Ni-MCM-41 (13 %) [29]. Iwamoto et al (2013) y Hayashi et al. (2013) demostraron que la conversión de etanol a eteno y propeno puede proceder de cerio modificado con itrio y escandio en catalizadores In_2O_3 [30,31]. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El principal problema de este catalizador es su desactivación debido a la formación de coque durante el transcurso de la reacción. El catalizador de itrio modificado reveló una conversión de etanol de 100% y un rendimiento de propeno de 25% a 420-430 °C [32]. Los experimentos se llevaron a cabo usando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El mecanismo de reacción aún no se ha aclarado sobre este tipo de catalizador. Para ambos catalizadores, la presencia de agua aumentó el rendimiento de propeno y mejoró la actividad a largo plazo del catalizador debido a la supresión de la formación de coque.

2.5 Materiales de sílice mesoestructurada

2.5.1 Definición de materiales porosos.

Un material puede ser reconocido como poroso si sus huecos internos pueden llenarse con gases [7].

Los materiales porosos se clasifican en varias clases por su tamaño. Acorde con la notación de la IUPAC, los materiales microporosos tienen diámetro de poro menores de 2 nm y los materiales macroporosos tienen diámetro de poro mayor a 50 nm y la categoría de los mesoporosos contienen poros con diámetro de entre 2 nm y 50 nm [8].

A principios de los años 90, científicos de la Mobil Oil Corporation presentaron una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados de sílice bautizada como M41S[9]. Desde su descubrimiento, han sido numerosos los estudios encaminados tanto hacia el desarrollo de nuevos tipos de materiales mesoporosos de sílice, como la mejora de los procesos de obtención [10]. La importancia de estos sólidos, con poros en el rango de los mesoporos (2-50 nm), radica en sus propiedades especiales, tales como:

- Una elevada porosidad, constituida por mesoporos de tamaño uniforme y modulable, típicamente entre los 2 y 10 nm.
- Un ordenamiento poroso bien definido o mesoestructura (simetría hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar).
- Un fácil control de la morfología y el tamaño de las partículas[11].

Los materiales mesoporoso de sílice pueden prepararse mediante la técnica sol-gel, como en el caso de los aerogeles o los xerogeles, o mediante la técnica de endo-nanomoldeo, empleando un surfactante como agente director de la estructura silíceo. Mientras que a través de la técnica sol-gel se obtienen materiales económicos pero cuya estructura porosa se encuentra poco organizada, la técnica de endo-nanomoldeo proporciona materiales de sílice ordenados con una amplia variedad de estructura [33].

La técnica de endo-nanomoldeo se fundamenta en el empleo de surfactantes para dirigir los procesos de ensamblado y condensación del precursor de sílice. El surfactante, o agente director de la estructura de la sílice, se compone de moléculas de carácter anfifílico con al menos un dominio hidrofílico y un dominio hidrofóbico. En función de la naturaleza del grupo polar, los surfactantes se clasifican en iónicos (aniónicos y cationicos), no iónicos y neutros [33].

En medio acuoso y bajo las condiciones de síntesis adecuadas, las moléculas de surfactante se disponen formando micelas para minimizar el contacto de las colas apolares con el medio acuoso, hacia donde se orientan las cabezas

polares. Posteriormente, las micelas se deforman y autoensamblan generando organizaciones supramoleculares o estructuras de tipo cristal líquido, sobre las que se organiza y condensa el precursor de sílice, es decir, estas estructuras dirigen la síntesis de la sílice actuando como moldes. Finalmente, la eliminación de las moléculas de surfactante da lugar a la porosidad del material del sílice final. [33].

Esta metodología constituye una ruta de síntesis muy versátil que permite controlar y modular el tamaño a través de:

- El tipo de surfactante seleccionado.
- Los aditivos incorporados.
- Las condiciones de síntesis (pH, estequiometría de reactivos y temperatura).

Símluntaneamente, esta técnica permite el control del ordenamiento de la porosidad en estructuras

2.5 Mecanismo de formación MCM-41

La síntesis de la MCM-41 descrita por Kresge et Al y Beck et Al., implica el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de hexadeciltrimetilamonio. El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como mecanismo del “liquid-crystal templating”. Aquí, el ion de amonio cuaternario, el cual actúa como agente directo de la estructura, forma micelas que se agregan en un cristal líquido. El término “template” se asocia con el cristal líquido por que éste determina la mesoestructura del material sólido. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como la temperatura de síntesis y relación molar de surfactante/aluminosilicato[34].

En el caso de la MCM-41, el template consiste en una formación hexagonal de micelas cilíndricas en las cuales las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas se reúnen en el centro formando el corazón de la micela, mientras que los grupos

polares se orientan hacia la superficie, en contacto con el medio acuoso. Tras la adición del precursor inorgánico, éste interacciona con la micela, creando paredes inorgánicas entre el ordenamiento hexagonal de las micelas cilíndricamente agregadas. Tras la calcinación el surfactante se elimina fuera de los poros, dejando un material mesoporoso formado por cilindros huecos en un ordenamiento hexagonal[35].

Los investigadores de la Mobil propusieron dos posibles mecanismos de síntesis que exokican la formación de las micelas las cuales se van agregando formando las estructuras denominadas cristales líquidos. Estos dos mecanismos se ilustran en la figura 2 [35].

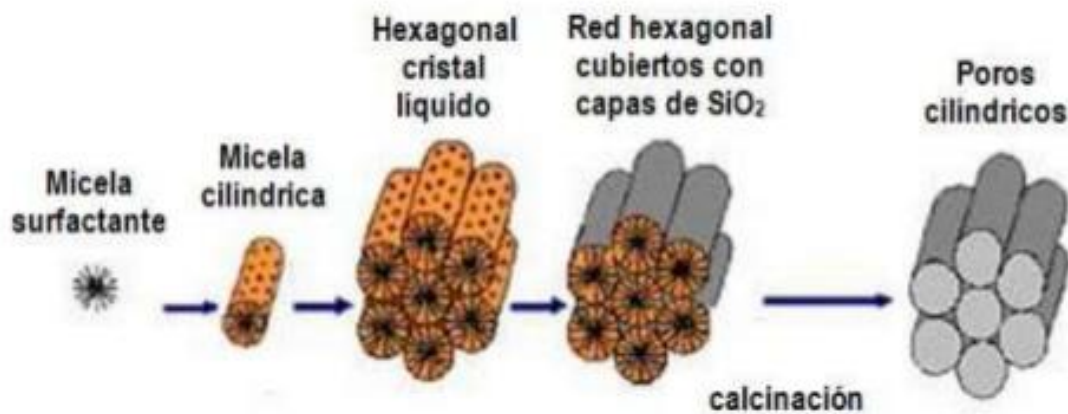


Figura 2: Mecanismo de formación de la MCM-41 [35].

2.6 Métodos de síntesis de catalizadores heterogéneos

El desempeño de un catalizador depende de las propiedades físicas que son determinadas por el método de preparación. Diversos estudios han demostrado la influencia de la preparación del catalizador en la actividad catalítica [36].

Dentro de las principales propiedades físicas de un buen catalizador está el tamaño de poro, volumen total de poro, área de superficie específica, dispersión y sitios activos. La alta selectividad, alta actividad catalítica, resistencia al envenenamiento y a las fluctuaciones en las condiciones del proceso, y la estabilidad térmica son características de un buen catalizador. Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos convencionales (mezclado, impregnación o precipitación), los cuales son similares, sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir. Por otra parte, en los últimos años una de las técnicas de síntesis que ha demostrado ser una de las mejores en la síntesis de catalizadores, es el método de sol-gel [36].

Los catalizadores heterogeneos se producen principalmente por los procesos convencionales de: mezclado, impregnación y precipitación. Las operaciones unitarias involucradas en el proceso de preparación incluyen el mezclado de soluciones, la precipitación, el lavado, la filtración, el secado, la calcinación y en algunos casos el último paso es la molienda (para producir un fino polvo) o el procesado (para producir pellets) [37].

La desventaja más significativa de la MCM-41 es que hay pocos sitios activos en la parte amorfa de la pared de SiO_2 . Entonces, para usar la MCM-41 como catalizador requerirá de la adición de un ion metálico aparte del Si^+ . Se ha intentado la introducción de diversos iones metálicos a la pared de MCM-41 a través de síntesis hidrotérmal con mezcla de geles de varias fuentes de silice y cationes metálicos [38]; otros métodos que se proponen dependiendo de las propiedades de la superficie y el metal que vaya a ser depositado, son el de suspensión, el sol-gel, de intercambio, de impregnación, entre otros [39].

2.6.1. Método de suspensión

Todos los métodos basados en la dispersión de un material acabado se han reunido bajo el término “método de suspensión”. Es muy similar al método de sol-gel (método que se explicará de manera breve) solo que implica pasos de gelificación. Este método es el más usado para los monolitos de cerámica. El

soporte del catalizador, aglutinante, ácido y agua (u otro solvente) son de los ingredientes estándar. El tamaño de las partículas suspendidas tiene gran influencia en la adición del sustrato. El método de suspensión permite depositar catalizadores “listos para usar”. [39].

2.6.2 Método de impregnación

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto período de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo del catalizador que se va a producir [36].

Etapa 1: La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por difusión [36].

Etapa 2: El secado de los catalizadores impregnados usualmente se realiza a temperaturas entre 50 y 200 °C; durante este periodo, la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura [36].

Etapa 3: El precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por calcinación a temperatura por encima de los 200 °C. Si para la activación se requiere también reducción, el proceso se puede llevar a cabo en una atmósfera reductora, por ejemplo, hidrógeno [36].

Las ventajas de los catalizadores impregnados son: mayor actividad, mejor selectividad, mayor resistencia a la desactivación y mejor resistencia térmica.

- **Mayor actividad:** los sitios activos se ubican en la zona más accesible a los reactantes, acorde con la transferencia de masa, energía y con la estequiometría.
- **Mejor selectividad:** debido a que se logran tiempos de residencia apropiados para la reacción.
- **Mayor resistencia a la desactivación:** en estos casos se protege el agente catalítico de los venenos, los cuales quedan en una capa exterior de soporte libre.
- **Mejor resistencia térmica:** no todo el sistema está produciendo energía, la capa de soporte presente permite disipar fácilmente todo el calor y la energía que se produce [36].

2.6.3 Método de intercambio iónico con el template.

El método de intercambio iónico con el template fue el primero en aplicarse en la preparación de Mn-M41 y se ha extendido a varios iones metálicos. Con este método no se tiene ningún riesgo de daño a la estructura del poro. Los cationes de Al, Ti, Cr, Mn, Zn y Zr podrían incorporarse en M-41 con dispersión alta, mientras con Fe, Co, Ni, Cu y Ga se forman pequeñas partículas en la superficie externa de la M41. Es muy necesario un apropiado control de pH durante el tratamiento de este método [40]. Este fue el método que se utilizó para el trabajo experimental realizado.

2.7 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización tienen como objetivo aportar información no solo sobre las características estructurales y texturales de los materiales, sino también de las características de los centros activos. Es importante conocer las propiedades físico-químicas de los catalizadores dado que la actividad catalítica puede ser explicada en base a esas características [36].

A continuación se da una breve descripción de las diferentes técnicas que se emplearon para la caracterización de los catalizadores con el objetivo de conocer la composición química, el compuesto formado y la fase presente, así como la morfología y el área de la superficie del catalizador para conocer la posible dispersión de la fase activa.

2.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10⁻⁶ mmHg). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, aproximadamente un 98 %, se transforma en calor y es por eso que es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua que circule a su través. Normalmente los ánodos son de cobre [36].

Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3 a 6 ° con la prolongación plana de la cara del anticátodo y que pasa a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente de Be [36].

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo (θ), de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción (θ). La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados [36].

Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, la ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo

n : Un número entero.

λ : La longitud de onda de los rayos X.

d : La distancia entre los planos de la red cristalina.

θ El ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:

- ✓ Espacio interplanar.
- ✓ Índices de Miller de las reflexiones.
- ✓ Dimensiones de la celda y tipo de red.
- ✓ Intensidad relativa de las difracciones.
- ✓ Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos.
- ✓ Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- ✓ Determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal.

La ecuación 2 que da este valor [36]:

$$d_p = k \lambda / (B \cos\theta) \text{ Ecuación 2}$$

Donde:

d_p es el diámetro del cristalito.

λ es la longitud de onda de la radiación.

θ es el ángulo de difracción.

k es la constante de Scherrer, donde el valor fue obtenido a partir de $2 (\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.9$ [36].

2.7.2 Fisisorción de N₂

La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre; el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación[41].

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales.

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por siguientes parámetros [42]:

- ✓ Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.

- ✓ Volumen acumulado de poros, V_p (ml g⁻¹): volumen total de poros por gramos de adsorbente.
- ✓ Diámetro medio de poro, d_p (Å).
- ✓ Distribución del tamaño de poros.

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos[42].

El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, las cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P =presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 =presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción (figura 3) [43].

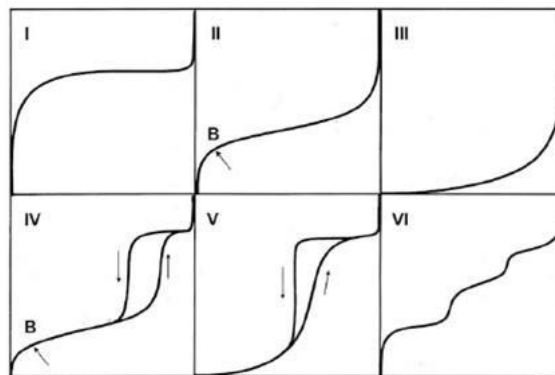


Figura 3: tipos de isotermas de fisisorción.

La isoterma tipo I se caracteriza por que la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetros de poros menos de 2 nm). La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores a 50 nm) o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV

es característica de sólido mesoporoso (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). Esta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme [43].

Dentro de estos seis tipos de isothermas, la de tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales mesoporosos, pues es característica de estos. En la figura 3 se representa una isoterma de adsorción-desorción de N_2 típica de un material mesoporoso, en el que se distinguen claramente cuatro zonas o regiones [43]:

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

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

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

La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación de espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas [44].

En los mesoporos, además y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC, en cuatro tipos (figura 4) [45].

El tipo de histéresis H1 muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis fue presente en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis H1 es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad de tamaño de poro [28]. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y conectividad porosa superficial. El tipo de histéresis H2 tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran de ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas. Además, de este tipo de H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales. La histéresis H3 no se estabiliza a presiones relativas próxima a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas, con sus poros en forma de platos. La histéresis H4 se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad [46].

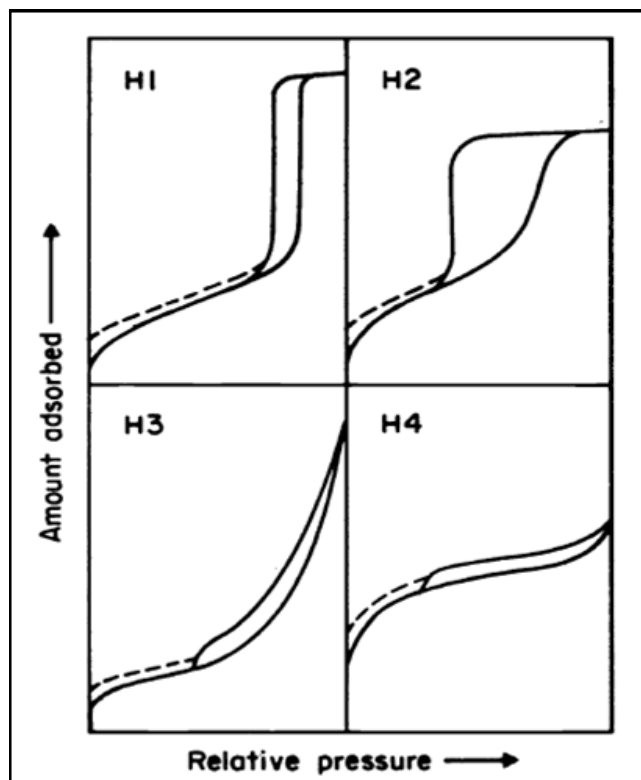


Figura 4. Tipos de histéresis según la IUPAC.

La forma de las isothermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución de tamaño de poros, etc. Entre ellos, el método BET para la obtención de la superficie específica y el método BJH para el volumen y distribución de tamaño de poros son los que más ampliamente se usan, a continuación se describirán cada uno brevemente [46].

Método BET, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas que forman la monocapa)

y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido [46].

2.7.3 Quimisorción TPD/TPR

Las superficies de algunos materiales, especialmente catalizadores, disponen de la suficiente reactividad como para formar enlaces químicos con ciertos gases reactivos. A diferencia de la fisisorción donde las fuerzas de interacción adsorbato-adsorbente son débiles, en quimisorción se forman enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente, también llamadas sitios activos. Los ensayos de quimisorción se emplean para evaluar cuantitativamente el número de sitios activos en la superficie, estos sitios en catalizadores son los que luego actuarán para promover reacciones químicas [47].

2.7.4 Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y el centro en cuestión [36].

Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta un detector, pudiendo así obtener un registro de las especies desorbidas en función de la temperatura [36].

2.7.5 Reducción a temperatura programada TPR-H₂

En la técnica de TPR- H₂ el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón). El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor [36].

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura. La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

- La interacción del metal-soporte.
- El efecto del pre-tratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores.
- El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad.

Una consideración termodinámica es que la reducción es un proceso indispensable en la preparación de catalizadores metálicos, por lo que, este es un paso crítico si no se realiza con conocimiento del caso, debido a que el catalizador pudiera no alcanzar su estado óptimo de reducibilidad o sinterizar durante el proceso [36].

La reducción a temperatura programada, nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que éste está formando. La reducción de las especies presente en el sólido se favorece con la temperatura [36].

2.8 Reactor Químico

Los procesos químico-industriales se diseñan para obtener, de manera económica, un producto a partir de diversos materiales no elaborados que se someten a las diferentes etapas de tratamientos físicos a fin de prepararlas para que puedan reaccionar químicamente, y luego pasan al reactor. Los productos de la reacción deben someterse entonces a nuevos tratamientos físicos hasta obtener el producto final deseado [47].

Un reactor es un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la misma con el menor coste posible. En los procesos químicos típicos los costos de capital y de operación del reactor pueden ser sólo del 10 al 25 % del total, con unidades de separación que dominan el tamaño y el costo del proceso [47].

2.8.1 Reactor Heterogéneo.

Para el estudio catalítico de este trabajo se utilizó un reactor heterogéneo catalítico de tipo de lecho fijo. Los reactores heterogéneos involucran dos o más fases reactivas que pueden ser gas-sólido, líquido-gas, sólido-líquido o líquido-líquido [28]. Dentro de los reactores heterogéneos se encuentran los reactores catalíticos, que operan con la presencia de un catalizador y los no catalíticos, que no cuentan con la presencia del catalizador. Cuando la reacción heterogénea es catalizada los reactivos o catalizadores sólidos se disponen en forma de lechos: fijos (reposición discontinua), o lechos móviles y fluidizados (con posible transporte neumático y regeneración), a través de los cuales se mueve la fase fluuyente; también se emplean tanques de suspensión de lodos (agitados), emulsiones líquidas y borboteo de gases [48].

2.8.2 Reactor de lecho fijo.

En un reactor catalítico de lecho fijo para llevar a cabo una reacción fluido-sólido, el catalizador se presenta como un lecho de partículas relativamente

pequeñas orientadas al azar y en una posición fija. El fluido se mueve a través de los espacios entre las partículas (flujo convectivo). Es posible también la presencia de un flujo difusivo[49].

2.8.3 Selectividad.

Es la relación entre la cantidad de producto obtenido y la cantidad de reactivo consumido en el reactor en moles afectando dicha relación por su factor estequiométrico. [49].

2.8.4 Conversión.

Se define como la relación entre la cantidad de reactivo consumido y la cantidad de reactivo alimentado en moles. [49].

CAPITULO III

MATERIALES Y METODOS

La metodología establecida para el trabajo experimental de tesis se dividió en tres etapas.

- ✓ Etapa 1: Consiste en reproducir el método establecido para la síntesis de MCM-41 reportado en la literatura Alvarado Perea et al (2013), modificando la relación Silicio/Aluminio; posteriormente se le realizó caracterización estandar (Difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada) para verificar en que estado se obtuvo el material esperado.
- ✓ Etapa 2: una vez finalizada la etapa 1, las cantidades se escalaron multiplicando las cantidades de reactivo por 3 y por 6 y se le realizó caracterización estandar mencionada anteriormente, para verificar en que estado se obtuvo el material esperado.
- ✓ Etapa 3: una vez escalado el soporte MCM-41 y verificando que se obtuvieron materiales MCM-41, se llevó a cabo la impregnación de Níquel por el método de intercambio iónico con el templante, y se realizó el escalamiento del catalizador multiplicando las cantidades de reactivo por 3 y por 6.

3.1 Preparación del soporte

3.1.1 Método reportado para síntesis de MCM-41 y AIMCM-41

Para sintetizar el soporte MCM-41 se prepara una mezcla de 3.42 g de bromuro de cetilmetrilamonio (CTABR \geq 97%) con 23.3 g de agua desionizada, se pone a agitación constante por 15 minutos.

Posteriormente se prepara silicato de tetrabutilamonio (TBA) mezclando 5.4g de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) al 40% en peso con 0.6 g de silica fumed, agitando hasta obtener un gel sin grumos de color blanco.

A la solución de CTABR se le adiciona el silicato de tetrabutilamonio agitandose constantemente (se obtiene una composición molar de: $1\text{SiO}_2:0.035\text{TBAOH}:0.000-0.063\text{NaAlO}_2:25\text{H}_2\text{O}$.) hasta que se forme una mezcla espumosa, por ultimo, se agrega 1.011 g de silica fumed * y se sigue agitando hasta formar espuma, para posteriormente verter en una botella de teflón y poner a tratamiento termico durante 48 horas [49].

El sólido blanco se filtra al vacío y se lavó 5 veces con 250 ml agua desionizada cada lavado, para posteriormente dejarlo en un tratamiento termico a una temperatura de 80°C por 6 horas.

El aluminato de sodio fue usado como fuente de aluminio, se ajustó la cantidad para tener diferente relación de Si/Al modificándose en relaciones de 150, 60, 16 y 5 [49] .

*Nota: el procedimiento anteriormente descrito es para la síntesis de MCM-41- $\text{Si/Al}=\infty$, para variar la relacion de Si/Al a continuación se muestra en la tabla 1 las cantidades que se deben adicionar de aluminato de sodio NaAlO_2 para obtener la relación de Si/Al que se requiera [39].

Tabla 1: Cantidad utilizada de aluminio para variar la relación de silicio/aluminio del soporte MCM-41.

Relación de aluminio	Cantidad (g)
∞	0
5	0.4395
16	0.1373
60	0.216
150	0.0147

3. 2 Preparación del catalizador

3.2.1 Síntesis de Ni/MCM-41 y Ni/AlMCM-41

Este catalizador se prepara con el método de intercambio iónico con el templante. Se utilizan 3 g (9g o 18 g según el escalamiento utilizado) de MCM o AlMCM-41 con diferente relación Silicio/aluminio agregándole 30 g de agua desionizada, poniendo esta mezcla a agitación vigorosa por 15 minutos[49].

Por otro lado se prepara una solución de níquel 0,03 M, pesando 30 g de agua desionizada y 0.2643 g de níquel, poniendo la mezcla a agitación vigorosa por 15 minutos [49].

Para comenzar con el método de intercambio iónico, se mide el pH de la solución preparada con la MCM-41 y la solución de níquel, para posteriormente agregar gota a gota la solución de níquel a la solución con MCM-41, midiendo el pH cada 2 minutos, por 30 minutos. La mezcla obtenida se puso en una botella de teflón y se puso en un tratamiento termico durante 20 h [49].

Después, el sólido color verde pálido que se obtuvo se filtro al vacío, para el filtrado se llevaron a cabo 2 lavados con 150 ml de agua desionizada cada uno y se puso a secar por 24 horas, posteriormente se calcino el producto final por 6 horas en aire caliente con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹ [49].

3.3 Prueba catalítica : Conversión directa de eteno a propeno (Reacción ETP).

Se llevó a cabo la validación de la actividad catalítica en un reactor de lecho fijo, equipado con un horno de calefacción. Consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 0,6 cm.

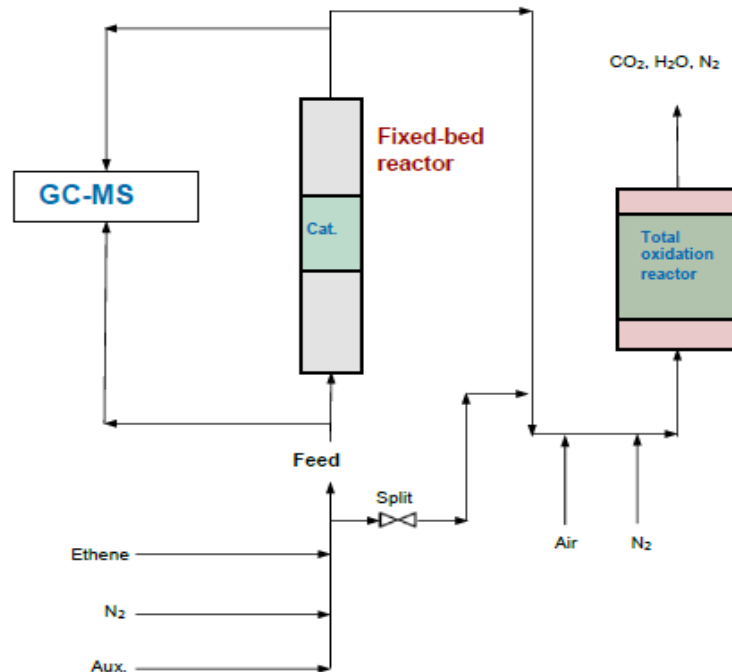


Figura 5 reactor de lecho fijo donde se llevo a cabo la reacción ETP.

Los experimentos se llevan a cabo a presión atmosférica. Cada experimento se realizó con una cama de catalizador sin cambios de 0.5 g, mientras que las condiciones experimentales fueron variadas en cuanto al peso (W/F), el flujo en el rango de 250–2000 kg_{Kat}·s·m⁻³ y la fracción molar de etileno en la alimentación (2.5–25 %). En el catalizador utilizado, se detectó una longitud de cama de 11,8 cm. La alimentación consistió en nitrógeno (Linde 99.9993%) y etileno (Linde 99,9%). Se realizaron diferentes tipos de experimentos. Para el caso de dependencia de la temperatura, esta fue variada en el rango de 50 a 350 °C en incrementos de 25 °C.

Por lo tanto, el sistema fue mantenido bajo W/F constante y relación de alimentación durante 24 h a una temperatura seleccionada, entre 250, 300 y 350 ° C. Luego, fue inmediatamente reutilizado, mostrando un comportamiento similar. Para fijar la temperatura del sistema en cada experimento, el sistema se calienta bajo nitrógeno a la temperatura de reacción deseada. Cuando la temperatura se alcanza el flujo de entrada se ajusta según las condiciones de

reacción. Para el pretratamiento del catalizador, el sistema de reacción se calienta a 500 ° C bajo nitrógeno. Después de que el tiempo de tratamiento previo de 1 h el sistema se enfría a la temperatura de reacción deseada, que luego fue seguida por la alimentación del hidrocarburo de alimentación. El análisis de la secuencia del reactivo y los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases (Agilent 6890 GC/TCD con un MSD 5973) equipado con una columna de QHP-parcela de 30 m (Agilent Technologies).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se muestran las cantidades obtenidas de las síntesis realizadas para los soportes MCM-41 y los catalizadores Ni/MCM-41 sin aluminio y con diferente relación Si/Al (∞ , 150, 60 y 5). A si mismo también se muestran los resultados obtenidos para los escalamientos donde se multiplico por 3 y por 6 la cantidad de reactivos utilizados para la síntesis.

Se preparó soporte MCM-41 sin aluminio, también se realizó el escalamiento multiplicando por 3 y 6 veces las cantidades de reactivos, mostrándose a continuación en la tabla 2 la relación de aluminio y silicio del soporte, el número de escalamiento y la cantidad obtenida del soporte.

Tabla 2: cantidades obtenidas del soporte MCM-41 sin aluminio sin escalar, multiplicando los reactivos por 3 y por 6.

Soporte	Escalamiento	Cantidad obtenida
MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	3.3838g
MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	3.3296g
MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	3.3337g

MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	9.62g
MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	9.56g
MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	9.66g
MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	20.3528
MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	20.1294
MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	20.6420

Posteriormente se prepararon los catalizadores de los soportes MCM-41 sin escalar, y escalados multiplicando las cantidades de reactivos por 3 y por 6, en la tabla 3 se muestra la cantidad obtenida.

Tabla 3. Cantidades obtenidas para el catalizador sintetizado con MCM-41 sin aluminio.

Soporte	Catalizador	Escalamiento	Cantidad obtenida(g)
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	1.0439
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	1.0533
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Sin escalar	1.0432
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	3.2812
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	3.2146
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 3	3.2972
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	8.1802
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	8.5852
MCM-41-Si/Al=∞	Ni/MCM-41-Si/Al=∞	Escalado por 6	8.0080

		6	
--	--	---	--

Asimismo se prepararon soportes de MCM-41 con diferente relación de silicio aluminio sin escalar y escalados, donde se multiplicaron la cantidad de los reactivos por 6. A continuación en la tabla 4 se muestran las cantidades obtenidas.

Tabla 4. Cantidades obtenidas del soporte MCM-41 con diferentes relaciones de silicio/aluminio.

Relación de aluminio	Escalamiento	Cantidad Obtenida (g)
5	Sin escalar	2.893
16	Sin escalar	2.717
60	Sin escalar	2.8353
150	Sin escalar	2.8442
5	Escalado por 6	20.5833
16	Escalado por 6	20.6381
60	Escalado por 6	20.5220
150	Escalado por 6	20.5161

Además, se prepararon catalizadores de Ni/MCM-41 con diferente relacion de silicio/aluminio sin escalar y escalados, multiplicando la cantidad de reactivos por 6. A continuacion en la tabla 5 se muestran las cantidades obtenidas.

Tabla 5. Cantidades obtenidas del catalizador Ni/MCM-41 con diferentes relaciones de silicio/aluminio.

Relación de aluminio	Escalamiento	Cantidad Obtenida (g)
5	Sin escalar	1.2456
16	Sin escalar	1.2697

60	Sin escalar	1.2763
150	Sin escalar	1.2894
5	Escalado por 6	6.7833
16	Escalado por 6	6.6381
60	Escalado por 6	6.3161
150	Escalado por 6	6.4420

CAPÍTULO V

RESULTADOS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y REACCIÓN ETP (CONVERSIÓN DIRECTA DE ETENO A PROPENO)

Este capítulo de la tesis se encuentran estructurado en dos partes, en la primera parte se encuentran los resultados de la caracterización de soportes y catalizadores según Ñorena-Franco et al. Los resultados dedicados a la reacción de ETP se discuten en la segunda parte.

Como se indicó, se preparó MCM-41 a diferentes relaciones Si/Al (150, 60, 16, 5, ∞) según Noreña-Franco et al. Por esta razón, los catalizadores finales se seleccionaron a estas relaciones Si/Al. Todos los resultados y la discusión se basan en estas relaciones Si/Al.

Según Iwamoto et Al., la plantilla de intercambio iónico es el mejor método para preparar catalizadores MCM-41 cargados de iones Ni con alta actividad catalítica. Por lo tanto, los resultados obtenidos de los catalizadores preparados por intercambio de iones de molde se muestran en la primera parte del capítulo.

5.1 Resultados: técnicas de caracterización

5.1.1 Difracción de Rayos x

De acuerdo con los datos en la literatura, los patrones obtenidos al realizar la DRX a las muestras de MCM-41 sin escalar, escalado multiplicando los reactivos por 3 y multiplicando los reactivos por 6, confirmaron la presencia de MCM-41 con una buena cristalinidad, como se muestra en la figura 5. Donde se observan los picos característicos en las posiciones $2\theta=2, 3-5^\circ$.

En los difractogramas que se observan a continuación en la figura 6, es posible observar que los soportes sin Al tienen una estructura ordenada altamente hexagonal con las difracciones clásicas (100), (200) y (210).

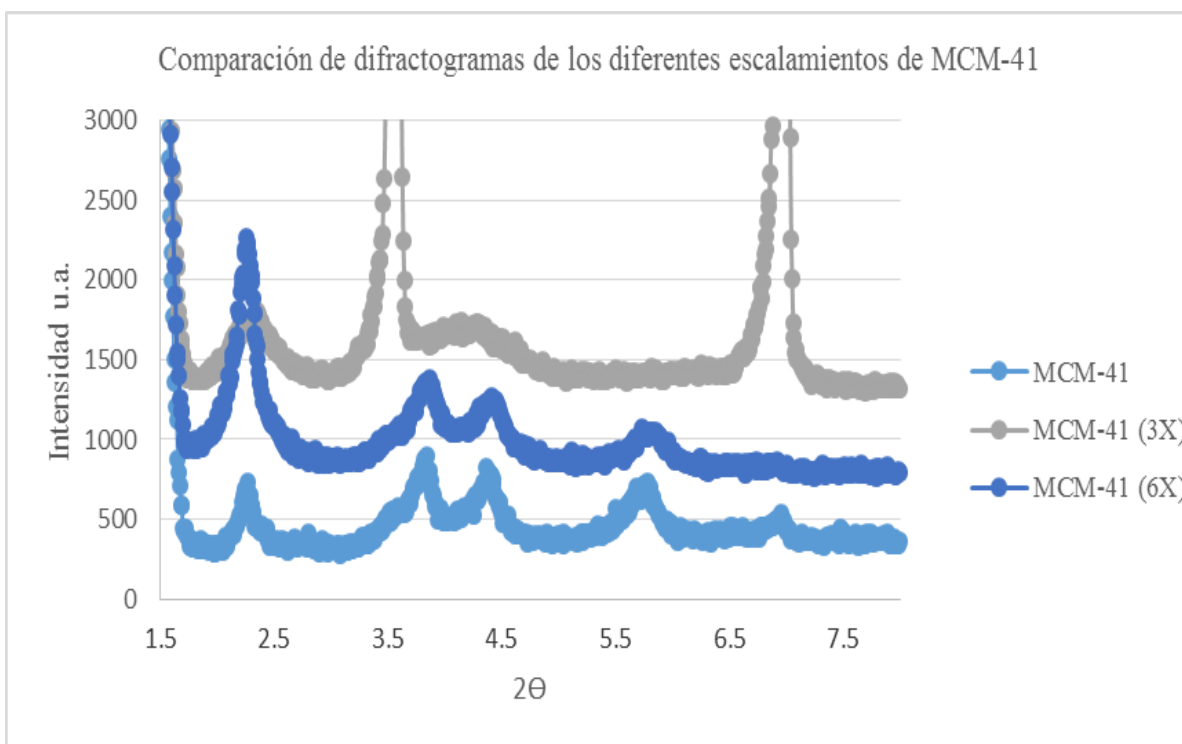


Figura 6. Comparación de los diferentes escalamientos del soporte MCM-41.

En la figuras 7, 8, 9 y 10 se muestran los difractogramas del soporte MCM-41 con diferente relación de Si/Al (5,16, 60, 150), en donde se puede observar una disminución en la intensidad, lo que significa que la fase hexagonal en estos soportes es menos ordenada en comparación con el soporte MCM-41 sin aluminio. Por lo tanto, se concluye que el grado de ordenamiento hexagonal del MCM-41 es muy sensible a la presencia de aluminio durante la síntesis.

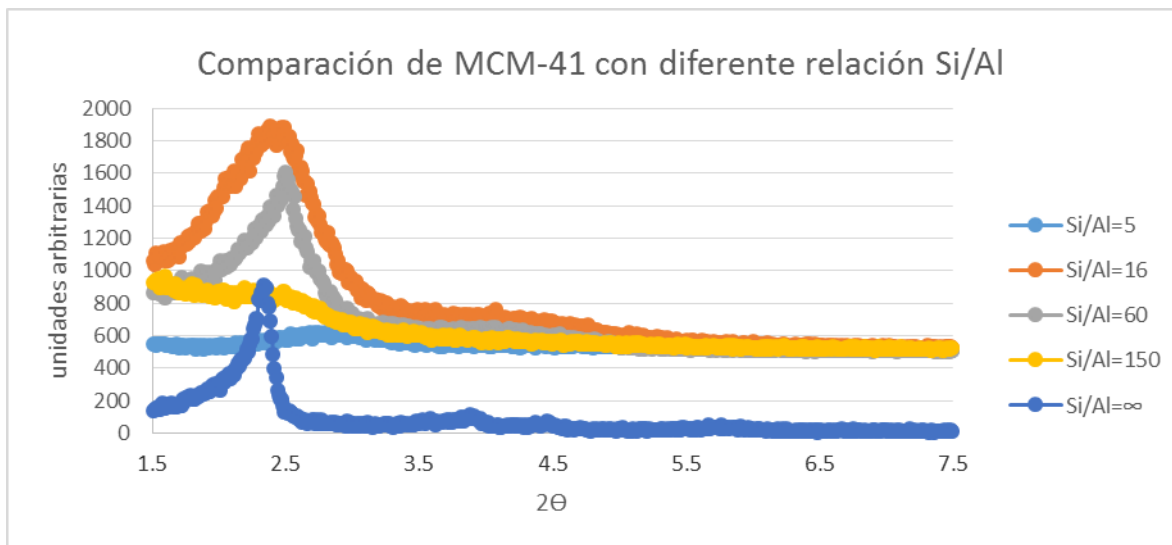


Figura 7. Comparacion de espectros del soporte MCM-41 con diferente relacion Si/Al.

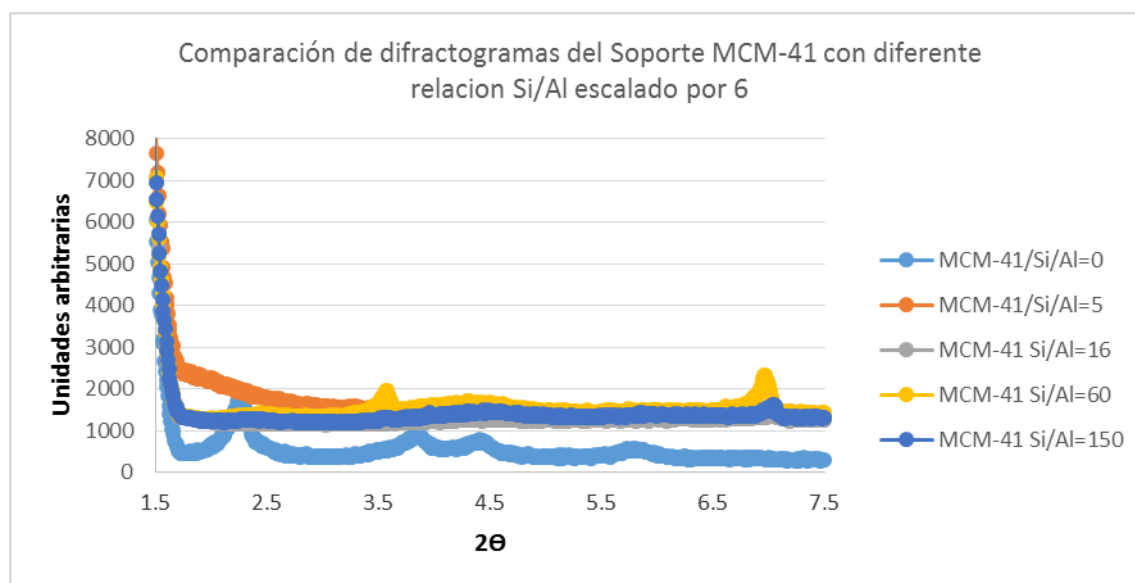


Figura 8. Comparación de espectros del soporte MCM-41 con diferente relación Si/Al escalando los reactivos por 6.

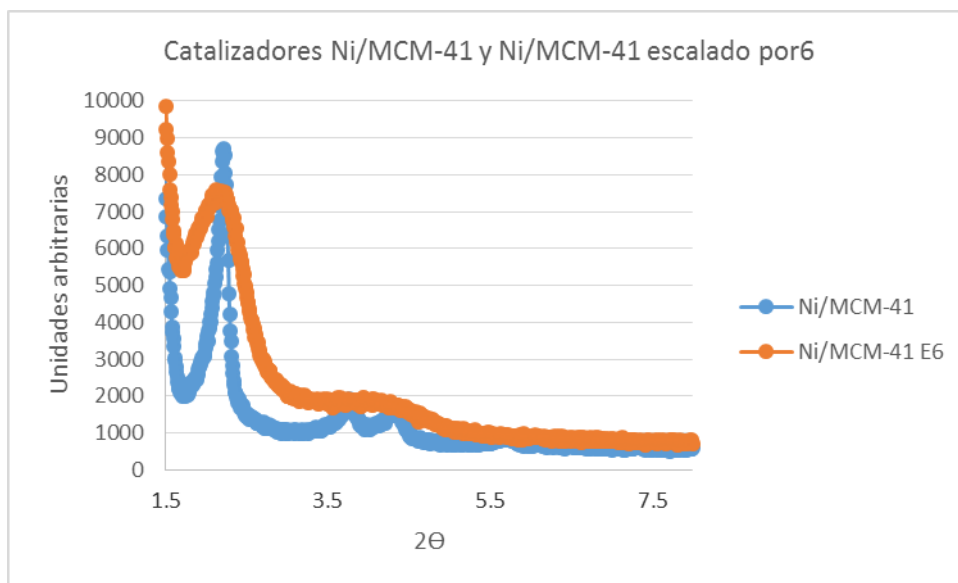


Figura 9. Comparación de espectros de los catalizadores de Ni/MCM-41 sin escalar y escalado multiplicando los reactivos por 6.

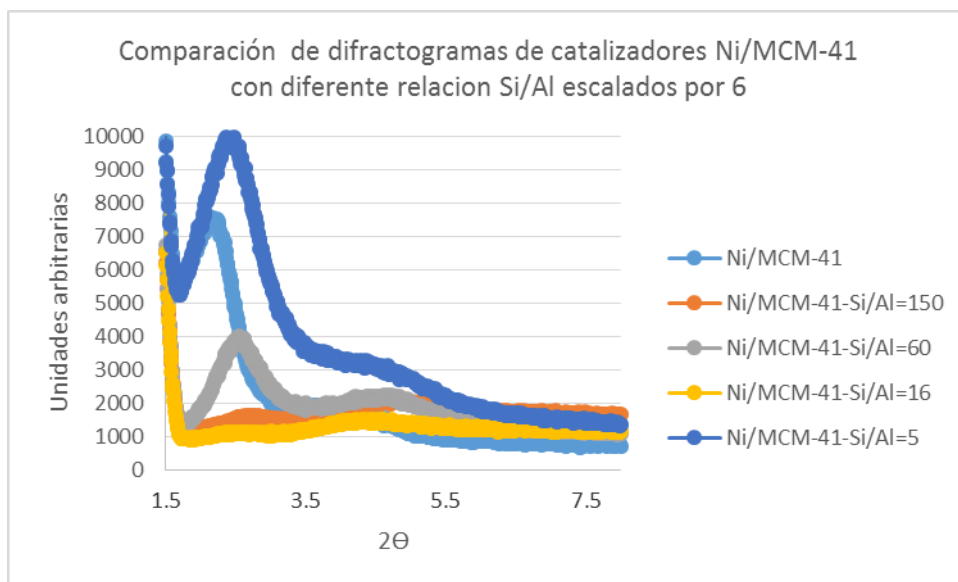


Figura 10. Comparación de espectros de catalizadores Ni/MCM-41 con diferente relación Si/Al escalado, multiplicando los reactivos por 6.

5. 1. 2 Fisorción de Nitrógeno

Las mediciones de adsorción de N₂ para estos catalizadores se caracterizan por una isoterma del tipo IV y una histéresis H1 según la clasificación IUPAC [44]. Este comportamiento corresponde a los materiales mesoporosos, como es el caso de los MCM-41, en los que hay condensación capilar a presión relativa entre 0,30-0,35, [54]; como se muestra en las figuras 11, 12 y 13.

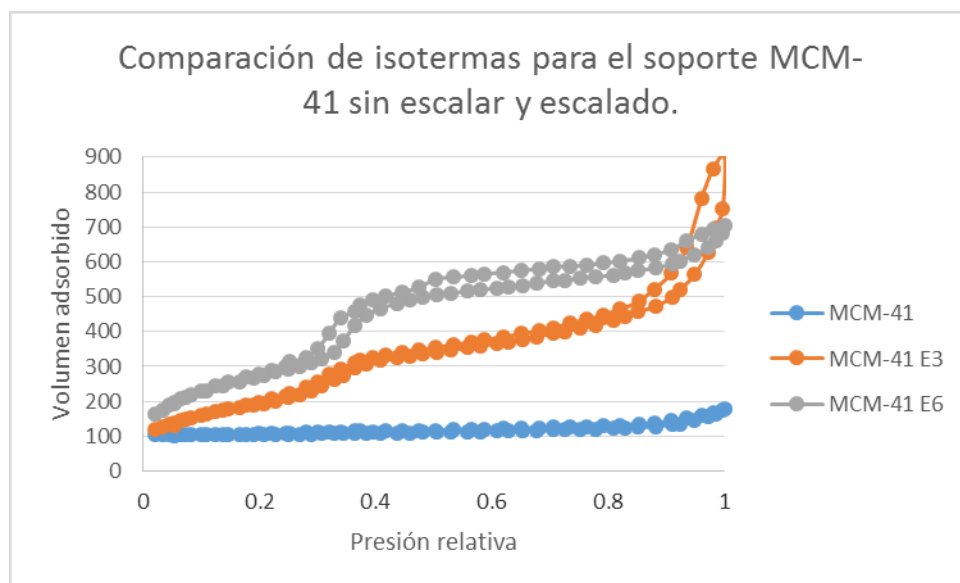


Figura 11. Isotermas de adsorción para los soportes MCM-41 sin escalar y escalados por 3 y por 6.

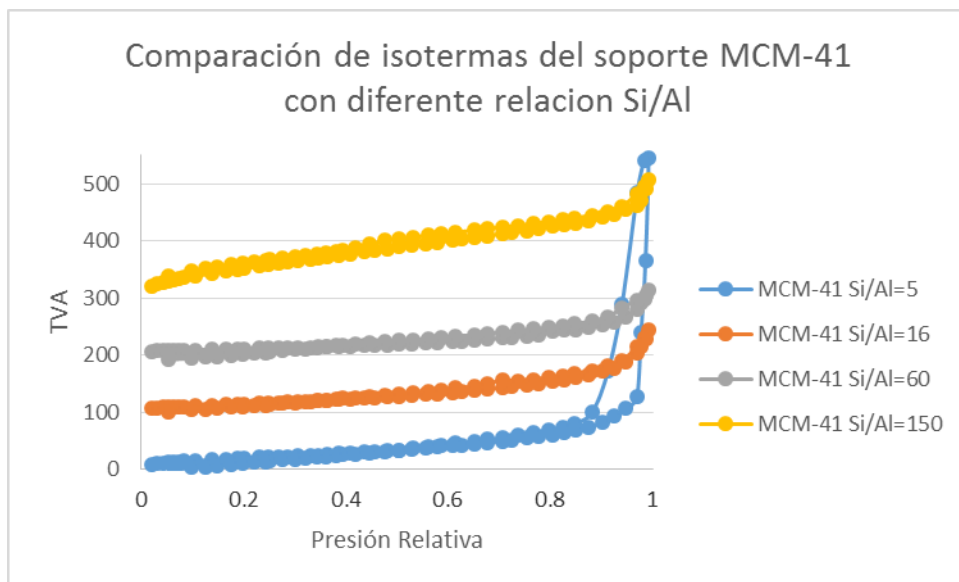


Figura 12. Isotermas de adsorción para los soportes MCM-41 con diferente relación silicio/aluminio, escalado por 6.

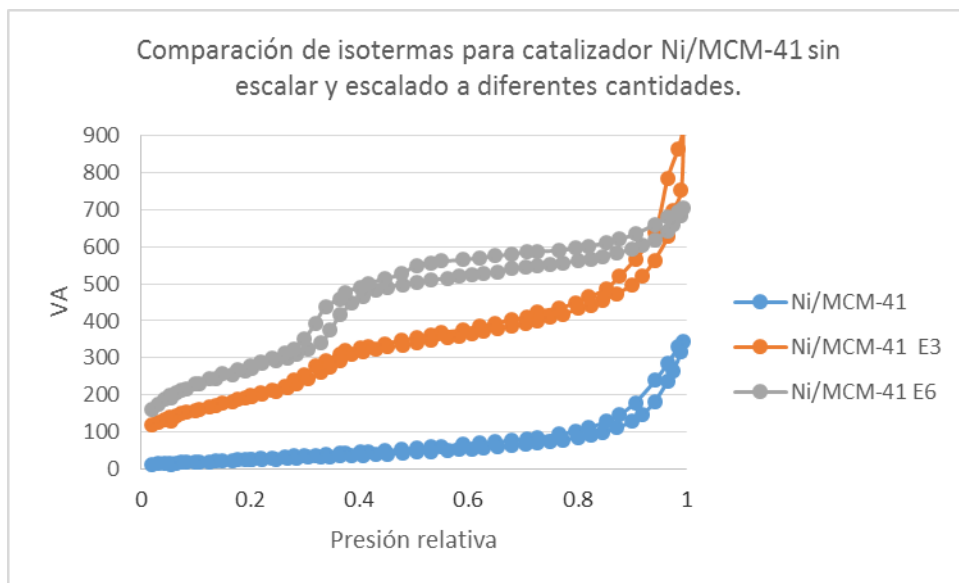


Figura 13. Isotermas de adsorción para el catalizador Ni/MCM-41 sin escalar y escalado por 3 y por 6.

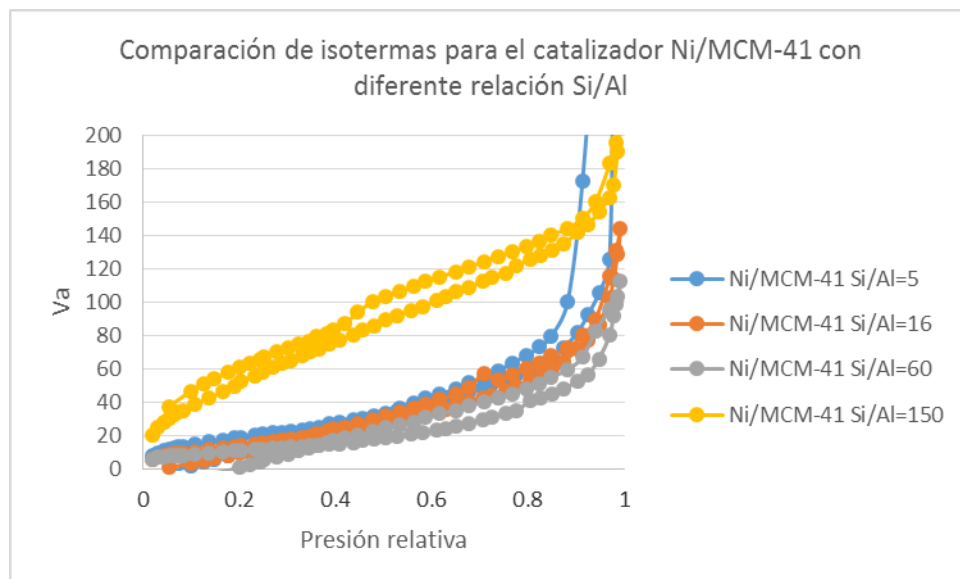


Figura 14. Isothermas de adsorción para el catalizador Ni/MCM-41 con diferente relación silicio/aluminio escalado por 6.

Los datos de adsorción de N_2 y el contenido de Ni de Ni/MCM-41 y Ni/AlMCM-41 se resumen en las tablas 6,7 y 8. Se utilizaron dos métodos diferentes para determinar la distribución del tamaño del poro, el método de Barret-Joyner-Halenda (método BJH) y la teoría de funcionales de la densidad no local (NLDFT) de la rama de desorción. A partir de estos resultados se observa que el diámetro de poro de BJH es el mismo para todos los catalizadores, lo cual es una indicación de que este método subestima el tamaño del diámetro de poro y el NLDFT es más adecuado para determinar el diámetro de poro de los materiales MCM-41 [57].

Los datos de adsorción de N_2 dependen de la relación Si/Al. La superficie específica de BET fue cercano a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para casi todos los catalizadores, con un rango de 533 a $1087 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que es típico para los materiales MCM-41 [54]. Los datos se encuentran disponibles en la tabla 6.

Tabla 6. Datos de adsorción-N₂ para soportes MCM con diferente relación Si/Al sin escalar.

Catalizador	Área superficial específica BET m² g⁻¹	PV ¹cm³ g⁻¹	BJHPD² nm	NLDFT-PD³ nm
∞	1087	1.0	3.0	4.0
5	1385	1.0	3.0	4.4
16	919	1.0	3.0	4.6
60	928	0.9	3.0	3.7
150	533	0.5	3.0	2.8

¹ Volumen de poro, ² Diámetro de poro determinado por método de Barret-Joyner- Halenda (BJH) y ³ Teoría de Funcionales de la Densidad no Local.

En la tabla 7 se observan los datos de volumen y diámetro del poro para los soportes escalados por 3 y por 6, se concluye que el soporte con una relación Si/Al mostro una superficie específica BET más baja en comparación con las otras relaciones de Si/Al, por lo tanto los soportes con relación de 150, 60 y 16 presentan la estructura clásica del soporte MCM-41.

Tabla 7. Datos de adsorción-N₂ para soportes MCM con diferente relación Si/Al con diferente escalamiento.

Soporte	Área superficial específica BET m² g	PV ¹cm³ g⁻¹	BJHPD² nm	NLDFT-PD³ nm
∞ Ex3	63.8	0.1	3.0	4.9
∞Ex6	15.4	0.7	3.1	4.5
5 Ex6	68.6	0.8	3.1	28.4
16 Ex6	54.9	0.2	3.2	8.1
60 Ex6	39.7	0.1	32.8	6.1

150 Ex6	282.2	0.3	3.7	3.4
----------------	-------	-----	-----	-----

¹ Volumen de poro, ² Diámetro de poro determinado por método de Barret-Joyner- Halenda (BJH) y ³ Teoría de funcionales de la Densidad no local.

A continuación en la tabla 8 se muestran los resultados para los catalizadores escalados por 3, por y y sin escalar, de los resultados observados se concluye entonces que los catalizadores presentan la estructura clásica de los materiales MCM-41.

Tabla 8. Datos de adsorción-N₂ para catalizadores Ni/MCM-41 con diferente relación Si/Al y diferente escalamiento.

Catalizador	Área superficial específica BET m² g	PV ¹cm³ g⁻¹	BJHPD² nm	NLDFT-PD³ nm
∞ Ex3	741.3	1.3	4.0	3.8
∞Ex6	982.3	1.0	3.0	3.8
5 Ex6	808.1	1.0	3.0	3.4
16 Ex6	729.1	1.2	3.0	4.1
60 Ex6	1056.2	1.3	3.0	3.5
150 Ex6	1012.9	1.4	3.0	3.8

¹ Volumen de poro, ² Diámetro de poro determinado por método de Barret-Joyner- Halenda (BJH) y ³ teoría de funcionales de la densidad no local.

5. 1. 3Desorción a temperatura programada con amoniaco, NH₃-TPD

En la figura (14) se muestran los resultados obtenidos para la técnica de caracterización de TPD-NH₃, de la información disponible en la literatura se sabe que el MCM-41 es ligeramente ácido y la incorporación de aluminio puede modificar la acidez [50, 51, 52,53]. Los resultados muestran la acidez total de los

catalizadores (sitios de Bronsted y Lewis) y se observa que su densidad y resistencia superficial dependen de la relación Si/Al.

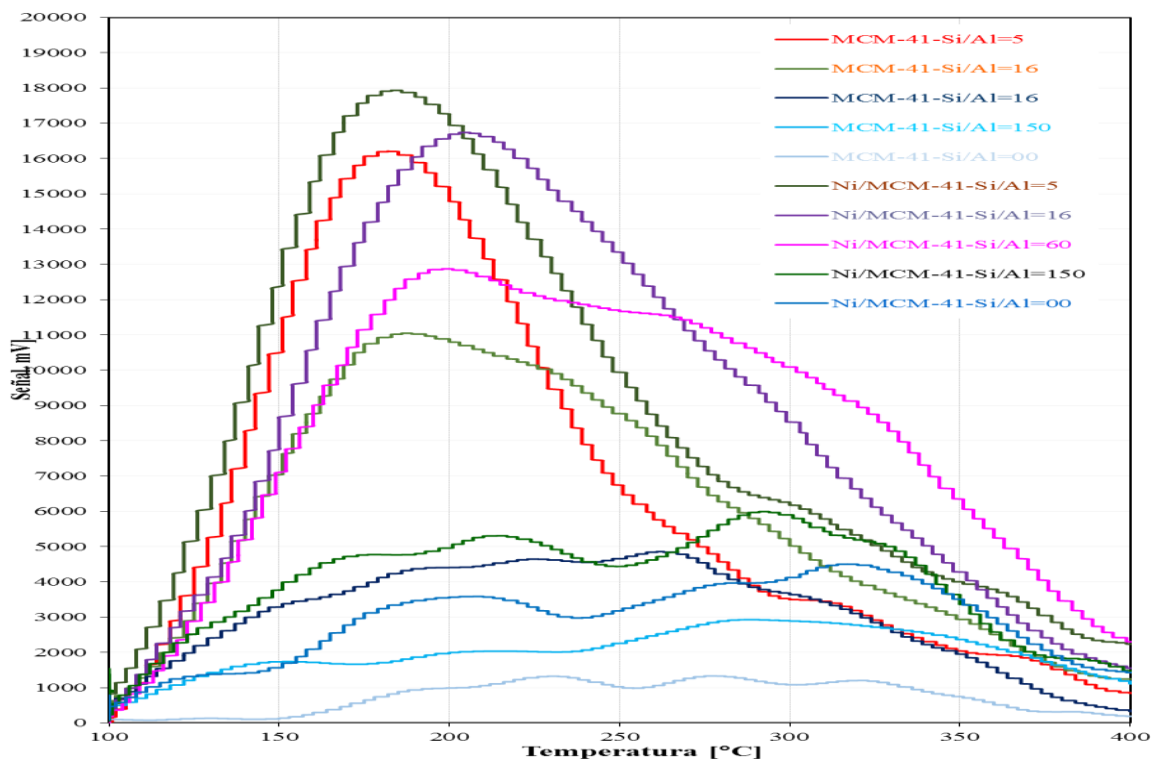


Figura 15. TPD-NH₃ de MCM-41 y Ni/MCM-41 con diferentes relaciones Si/Al.

En el intervalo de baja temperatura, la cantidad de NH₃ desorbido aumentó con el contenido de aluminio. Esta desorción de NH₃ está asociada con sitios débiles de Bronsted y Lewis. El intervalo de alta temperatura corresponde a Bronsted y sitios de ácido de Lewis de resistencia media [51,52]. Este tipo de acidez parece tener un fuerte efecto en la ETP-reacción. Los catalizadores con una relación Si/Al mostraron la mayor acidez en el intervalo de temperatura alta y revelaron la mayor actividad catalítica en la reacción ETP. Para del catalizador Ni/MCM-41 la densidad superficial de los sitios ácidos es baja, por lo tanto, la actividad catalítica debe ser también baja. A partir de estos resultados se puede concluir que la reacción ETP requiere un catalizador que proporcione una acidez intermedia.

5.1.4 Reducción a temperatura programada-H₂, TPR-H₂

Para estudiar la reducción de Ni en MCM-41 y Ni/AlMCM-41, se llevó a cabo una reducción a temperatura programada de H₂. Sobre la base de resultados de TPR-NH₂ realizados para Ni sobre MCM-41, AlMCM-41 y sílice [54,55], las regiones del pico de reducción a temperatura programada de níquel sobre sílice se pueden resumir de la siguiente manera: el óxido de níquel podría reducirse entre 327 y 527 °C, la forma catiónica de Ni sobre la superficie de sílice podría reducirse entre 527 y 627 °C y el ion de níquel que forma algunos compuestos podría reducirse entre 627 y 727 °C.

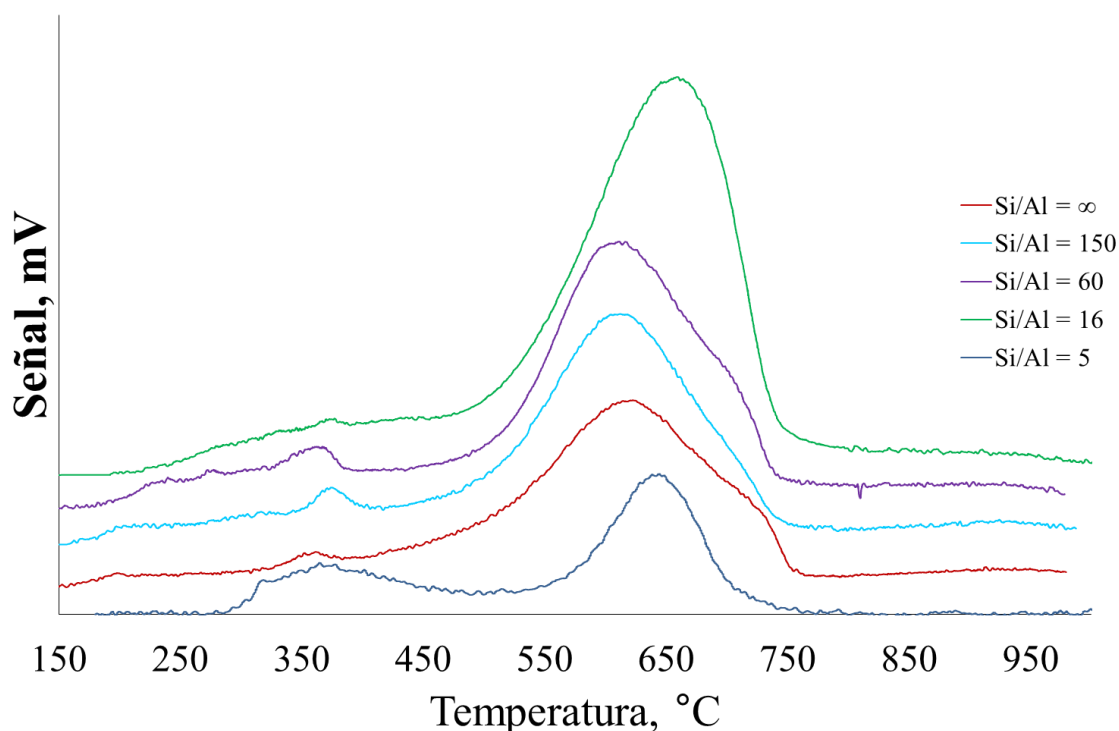


Figura 16. Resultados de la reducción a temperatura programada de H₂ para Ni/MCM-41

La figura 15 ilustra los resultados de TPR-H₂ de Ni /MCM-41 y Ni/ AlMCM-41 en función de la relación Si/Al. Se ha observado un pequeño pico en el

intervalo de temperatura entre 300 y 500 °C para todos los catalizadores. Este pico se asigna al óxido de níquel, que es más pronunciado al catalizador con una relación Si/Al de 5. Para todos los catalizadores se observa un pico amplio de alta intensidad en el intervalo de 500 y 750 ° C, lo que puede ser generado por la formación de silicatos de níquel mezclados a granel y aluminosilicatos de níquel.

En el caso del catalizador con una relación de Si/Al=00, el pico presentó una temperatura de reducción máxima de 625 °C con un pico a mayor temperatura (700 °C). Estos resultados pueden interpretarse de tal manera que el Ni está presente como una mezcla de su forma catiónica y está formando compuestos de Ni. Para el caso de los catalizadores con una relación Si/Al de 150 y 60, el pico es más pronunciado, lo cual indica que el Ni está presente principalmente en su forma catiónica y está distribuido de forma más homogénea en el AIMCM-41. El catalizador con una proporción menor de Si/Al (16 y 5), el pico máximo se desplaza a temperaturas más altas, 650 y 675 ° C. Así, el Ni está formando compuestos en el AIMCM-41.

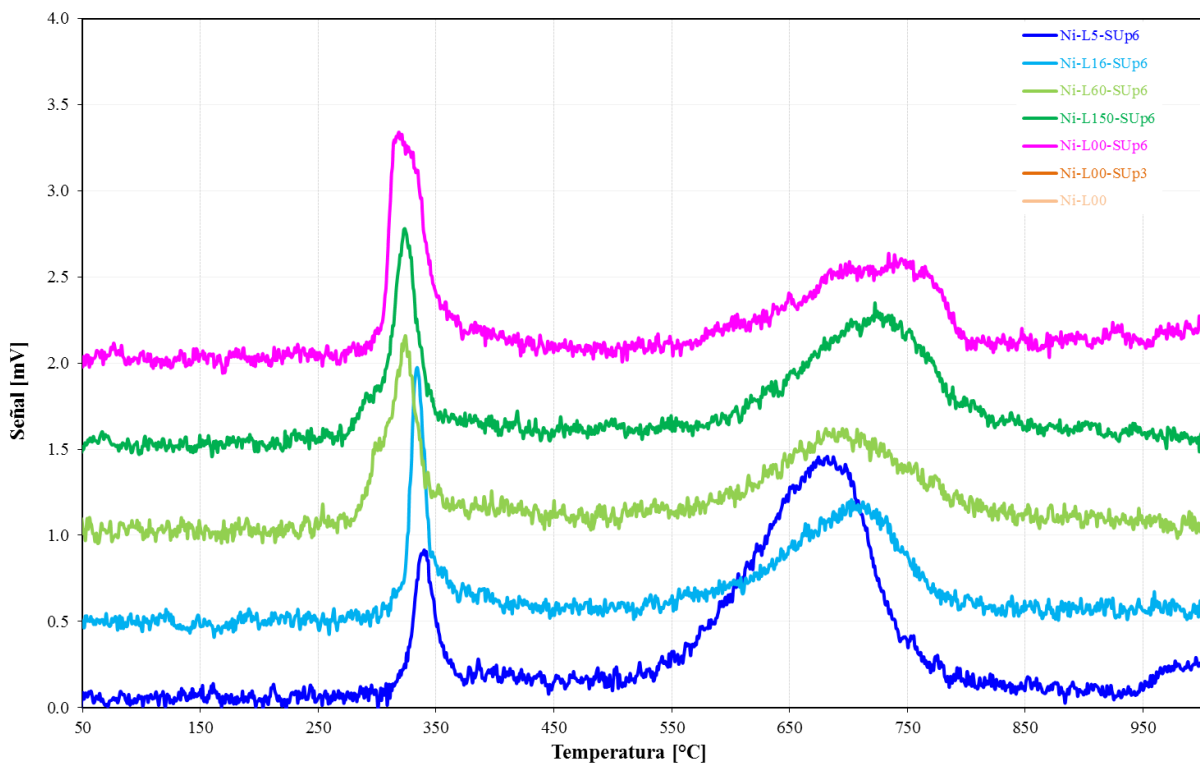


Figura 17. Resultados de reducción a temperatura programada para los catalizadores escalados con diferente relación Si/Al.

5.2 Ensayo de los catalizadores en la reacción de ETP

Las Figuras 17 y 18 ilustran la conversión del eteno y la selectividad de los principales productos de reacción (propeno y buteno) en la reacción ETP en función de la temperatura de los catalizadores con diferentes relaciones Si/Al. El catalizador Ni MCM-41 reveló una baja conversión de eteno y baja selectividad de propeno. Por lo tanto, los resultados no son comparables a las observaciones de iwamoto et al., Y Lehmann et al., Pero utilizan un proceso de síntesis diferente y distintas condiciones durante la síntesis, así como variadas fuentes de sílice [16,17,23]. La adición de pequeñas cantidades de Al durante la síntesis del soporte tiene un fuerte impacto en el comportamiento catalítico de los catalizadores Ni / MCM-41.

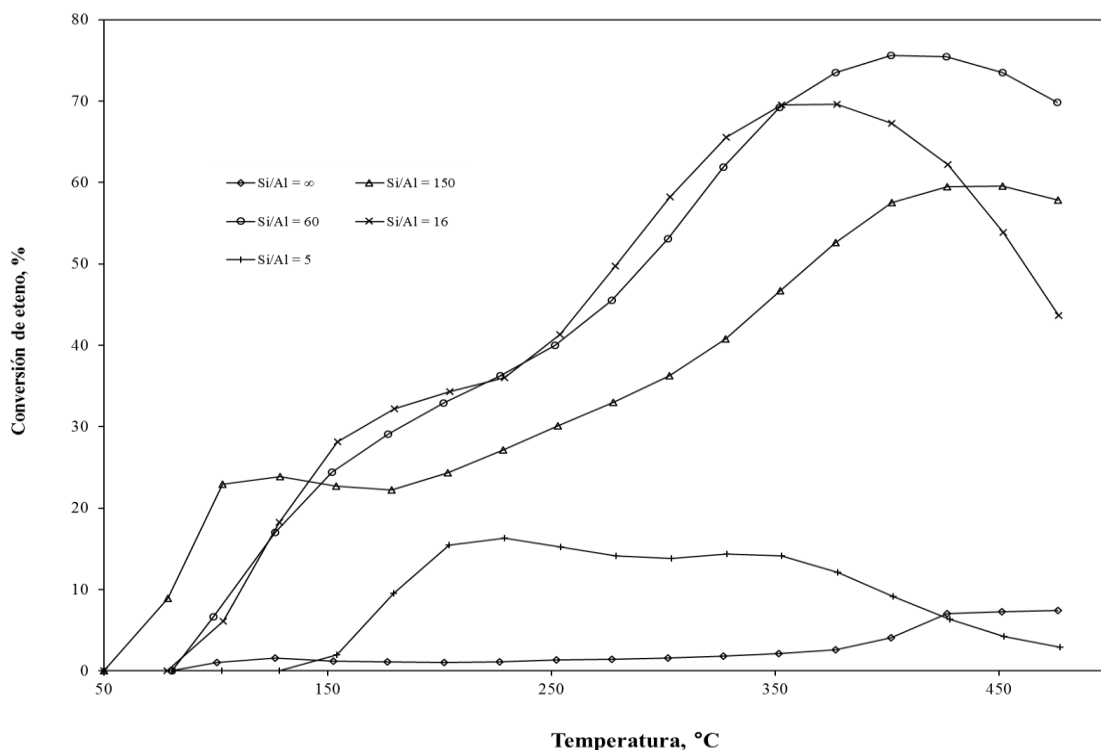


Figura 18. Conversión de eteno utilizando Ni/MCM-41 y Ni/AlMCM-41 sin escalar con diferente relación de Si/Al en función de la temperatura.

En la figura 17 se aprecia que la conversión de eteno aumentó con una cantidad creciente de Al (relaciones Si/Al inferiores). El mismo comportamiento se observa para la selectividad del propeno, representada en la figura 18 (a), que alcanzó un máximo en la relación Si/Al de 16. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por Lin et al, en la ETP-reacción en H-ZSM-5[20]. Se concluye que la incorporación de aluminio aumenta la acidez de Bronsted de la H-ZSM-5 y los sitios activos para la reacción ETP, por lo tanto, este hecho también puede explicar las diferencias entre los resultados obtenidos en este trabajo y los resultados obtenidos por iwamoto et al., Y. Lehmann et al.

Para las relaciones Si/Al inferiores a 16, tanto la conversión como la selectividad del propeno disminuyeron. Esta reducción en la actividad catalítica podría verse afectada por la reducción de la superficie específica y la reducción

del contenido de Ni. La selectividad del buteno también se observa en la figura 18 (a). A partir de esta figura es posible observar que la selectividad de los dos isómeros diferentes de buteno también está influenciada directamente por la relación Si/Al.

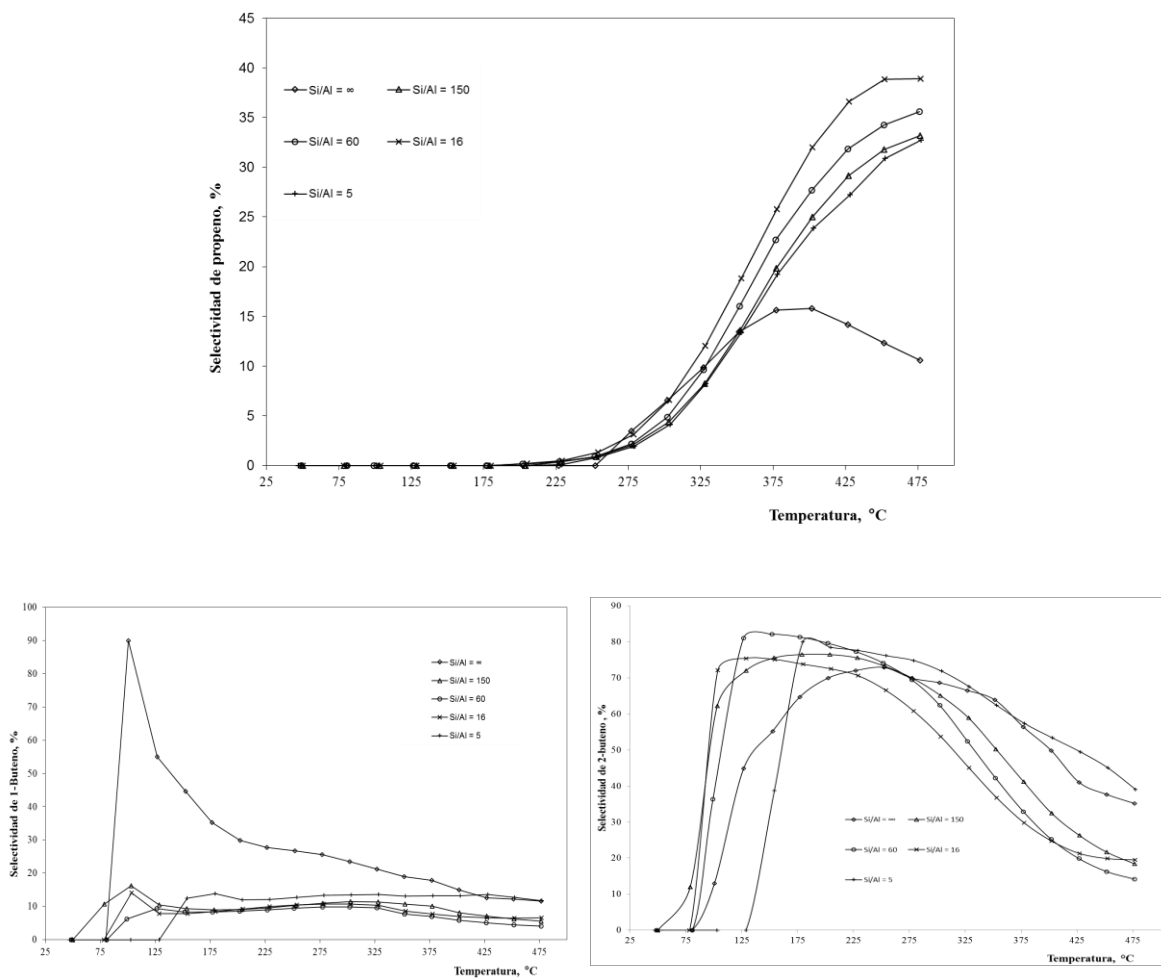


Figura 19. Selectividad de los principales productos de reacción en función de la temperatura. (a) Propeno, (b) 1-buteno, (c) 2-buteno.

La selectividad del 2-buteno es la suma de las selectividades de cis-buteno y trans-buteno. Estas selectividades se pueden agrupar en tres intervalos diferentes, temperaturas bajas (50-150 °C), temperaturas intermedias (150-300 °C) y altas temperaturas (300-475 °C).

El catalizador Ni/MCM-41 mostró una alta selectividad de 1-buteno en la región de baja temperatura, indicando una reacción de dimerización de eteno.

A medida que aumenta la temperatura, la selectividad del 1-buteno disminuye (figura 18(b)) y la selectividad del 2-buteno aumenta (figura 18(c)) alcanzando un máximo en el intervalo de temperaturas intermedias. Esto es una indicación de que el 1-buteno está siendo isomerizado a 2-buteno. No se observó la formación de iso-buteno que indicara baja acidez de los catalizadores, de acuerdo con Hulea et al [56].

Por lo tanto, este tipo de reacciones también pueden tener lugar para las condiciones de reacción investigadas en este trabajo. En el intervalo de alta temperatura se observa que la selectividad del 2-buteno está disminuyendo y la selectividad del propeno se incrementa, alcanzando un máximo de alrededor de 375 °C (figura 18 (a)). Este resultado sugiere que en Ni/MCM-41 una reacción de metátesis entre el 2-buteno y otra molécula de eteno está teniendo lugar, según lo informado por Iwamoto [16]. El máximo en la figura 18 (a) indica que el propeno se consume a temperaturas más altas a partir probablemente de hidrocarburos de cadena larga de acuerdo con Hulea et al [56].

La selectividad del 1-buteno fue inferior al 20 % de todos los catalizadores Ni/AlMCM-41 a todas las temperaturas investigadas. Este comportamiento indica que el paso de isomerización es rápido en comparación con los pasos de dimerización y metátesis, lo cual está en concordancia con los resultados reportados en la literatura con respecto a la isomerización de 1-buteno [50,57]. La selectividad del 2-buteno (cis y trans-buteno) depende fuertemente de la relación Si/Al.

Se obtiene una mayor selectividad para relaciones Si/Al inferiores que alcanzan un máximo en Si/Al=60. En la región de bajas temperaturas, la selectividad del 2-buteno es alta y mostró un ligero aumento en el intervalo de temperatura intermedia. Este comportamiento se observó para todos los catalizadores Ni/AlMCM-41 o tal como se muestran en la figura 19.

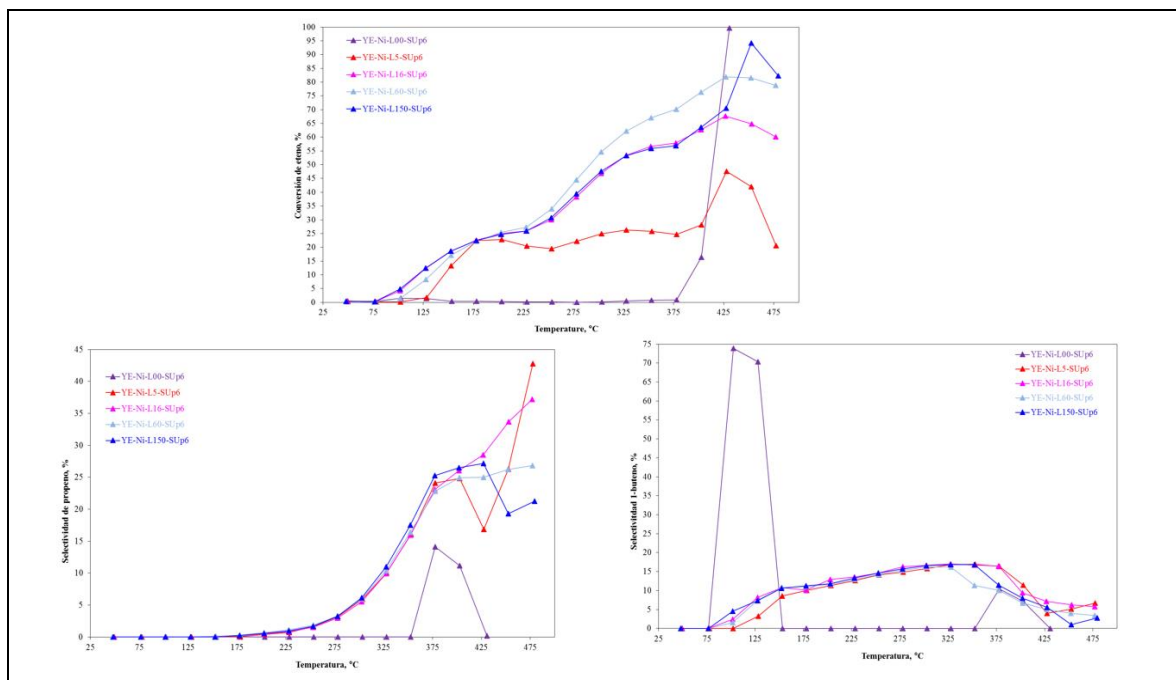


Figura 10. Selectividad de los principales productos de reacción en función de la temperatura. (a) Propeno, (b) 1-buteno, (c) 2-buteno.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se sintetizaron soportes mesoestructurados del tipo MCM-41 y a su vez, se realizó el escalamiento de éstos para poder obtener una mayor cantidad más de soporte en cada síntesis, dicho objetivo se cumplió, ya que al realizar la caracterización de cada soporte, se pudo observar que contaba con la estructura cristalina deseada. Estos soportes se utilizaron para impregnarlos con níquel y obtener catalizadores del tipo Ni/MCM-41 y Ni/MCM-41 modificados con diferente relación Si/Al para poder así manipular eficientemente la acidez, mismos que fueron utilizados para la reacción ETP, de donde se concluye que los catalizadores preparados sin ser modificados con aluminio mostraron una muy baja conversión de eteno y baja selectividad de propeno. En tanto que los catalizadores modificados con diferente relación de aluminio ofrecieron una alta actividad catalítica, alcanzando una máxima conversión de eteno de hasta un 80 % y un rendimiento de propeno de 27 % con el catalizador con una relación de Si/Al de 60.

Este resultado es similar a los encontrados por Iwamoto (2008) (conversión de eteno 68% y rendimiento de propeno 32%), pero es significativamente mayor al reportado por Lehmann et al. (2011) (Conversión de eteno 35% y rendimiento de propeno 16%). Las relaciones de Si/Al menores tienen un efecto perjudicial en el curso de la reacción ETP. En base a los resultados de caracterización, la estructura de los catalizadores finales fue muy sensible a la presencia de Al. Durante la síntesis de AIMCM-41, el Ni/MCM-41 se sintetizó pero reveló una baja actividad catalítica, se concluye entonces que quien nos da una función catalítica en nuestra reacción es el aluminio.

CAPITULO VII

REFERENCIAS

1. M.Kim, S.B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.H. Shin, T. Hyeon, and J.S. Yu, *Microporous and mesoporous Materials*, 2003, 63,1.
2. S.B. Yoon, K. Sohn, J.Y. Kim, C.H. Shin, J.S. Yu, and T.Hyeon, *Advanced Materials*, 2002,14,19.
3. C. Y. Chen, H. Y. He, W. Z. Zhou y J. Klinowski, "Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41", *Microp. Mater.*, 2 (1993) 17-26
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins y J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843
5. M. Yonemitsu, Y. Tanaka, and M. Iwamoto, "Metal ion-templated MCM-41.I. Planting of magenese ion into by a newly developed template-ion exchange method", *Chem. Mater.*, Vol 9, pp 2679, 1997.
6. V.Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Appl. catal. A Gen*, vol 315, pp 1-17, 2006.
7. M. Iwamoto and Y. Tanaka, "Preparatiom of metal ion-templated mesoporous silica by template ion-exchange method and its catalytic activity for asymmetric oxidation of sulfide", *Catal. Sur.From Japan*, vol.5, no 1, pp 25-36, 2001.
8. V. Pávlov in *Física del Estado Sólido*, ed. Bibfismat, 1st edn., 1985.
9. P. Atkins y J. Padua, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 7th edn., 2002
10. K. Unger, "Structure of Porous Adsorbents", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 267-278K.
11. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, " Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619
12. O'Neill P. P., J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4383.
13. Yamaguchi T., Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.*, 65 (1980) 442.
14. Zhou H., Y. Wang, F. Wei, D. Wang, Z. Wang, *Appl. Catal., A*, 348 (2008) 135.
15. Oikawa H., Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal., A*, 312 (2006) 181.
16. Iwamoto M., Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2006) 13.
17. Iwamoto M., *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 28.

18. Frey A. S., O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mat.*, 164 (2012) 164.
19. Taoufik M., E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7202.
20. Tanaka M., A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 5664.
21. Iwamoto M., *Molecules*, 16 (2011) 7844.
22. Lehmann T., T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 368.
23. Lehmann T., T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.*, 151 (2012) 113.
24. Frey A. S., O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mat.*, 164
25. Tanaka M., Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 22649.
26. Song Z., W. Liu, C. Chen, A. Takahashi, T. Fujitani, *React. Kinet. Mech. Cat.*, 109 (2013) 221.
27. Stöcker M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 3.
28. Phillips C. B., R. Datta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4466.
29. Gayubo A. G., A. Alonso, B. Valle, A. s. T. Aguayo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 10836.
30. Sugiyama S., Y. Kato, T. Wada, S. Ogawa, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, *Top. Catal.*, 53 (2010) 550.
31. Hayashi F., M. Iwamoto, *ACS Catal.*, 3 (2013) 14.
32. Iwamoto M., S. Mizuno, M. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 7214.
33. Q. Huo, D. I. Margolese y G. D. Stucky, "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147-1160
34. B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan y E. M. Flanigen, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids", *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6092-6093
35. M. Kruk, M. Jaroniec y A. Sayari, "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements", *Langmuir*, 13 (1997) 6267-6273
36. S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Chem. Soc. Chem.*, 60 (1938) 309-319
37. E. P. Barrer, L. G. Joyner y P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1953) 373- 380

38. M. E. Brown, "Introduction to thermal analysis. Techniques and applications", Chapman y Hall, New York, 1988
39. L. Alvarado Perea, T. Wolf, P. Veit, L. Hilfert, FT. Edelman, C.Hamel and Seidel-Morgenstein, "Aluminio-mesostructured Ni Catalysts for the direct conversion of ethene to propene", *J. Catal*, vol. 305, pp 154-168.2013
40. Iwamoto M., K. Kasai, T. Haishi, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1055.
41. Ikeda K., Y. Kawamura, T. Yamamoto, M. Iwamoto, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 106. 150
42. Tanaka M., A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 5664.
43. Iwamoto M., *Molecules*, 16 (2011) 7844.
44. Lehmann T., T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 368.
45. Lehmann T., T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.*, 151 (2012) 113.
46. Frey A. S., O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mat.*, 164 (2012) 164.
47. L.D, Schmidit. (1995).The engineering of Chemical Reactions.Estados unidos de América:Oxford UniversityPress.
48. J.M., Smith. (1991).Ingeniería de la Cinética Química. México: Continental.
49. H.S., Fogler. (2006).Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.México: Pearson.
50. Hartmann M., A. Pöpl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9906.
51. Corma A., V. Fornes, M. T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.*, 148 (1994) 569.
52. Kosslick H., G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Microporous Mater.*, 9 (1997) 13.
53. Kosslick H., G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal., A*, 184 (1999) 49.
54. Wojcieszak R., S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolk, M. M. Bettahar, *Appl. Catal., A*, 268 (2004) 241.
55. Clause O., L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.* , 130 (1991) 21.
56. Hulea V., F. Fajula, *J. Catal.*, 225 (2004) 213.
57. Jacobs P. A., L. J. Declerck, L. J. Vandamme, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 1545.