



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE SILICATOS DE CIRCONIO Y HAFNIO”

TESIS

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES

Presenta:

M.C. Heriberto Esteban Benito

Director de Tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla

Co-Director de Tesis:

Dr. Francisco Paraguay Delgado

Cd. Madero, Tamaulipas.

Diciembre 2016



Cd. Madero, Tamps; a **01 de Diciembre de 2016.**

OFICIO No.: U3.187/16
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. HERIBERTO ESTEBAN BENITO
NO. DE CONTROL D07071507
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado del Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL 1:	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
VOCAL 2:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL 3:	DRA. LUZ ARCELIA GARCÍA SERRANO
SUPLENTE:	DR. JOSE LUIS RIVERA ARMENTA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE SILICATOS DE CIRCONIO Y HAFNIO"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT UPG 'amh'



RESUMEN

El óxido de silicio se sintetizó por el método no hidrotérmico, el cual permitió obtener un material mesoporoso en 6 h de síntesis, mientras que, los métodos tradicionales tardan alrededor de 24 h. Este óxido de silicio fue modificado en la etapa de síntesis con 3.6% y 5% mol de metales de transición (Zr y Hf). Seguido de una impregnación con 12% en peso de iones sulfatos en dos etapas diferentes: en fase precursor y después de calcinar a 600°C los materiales mesoestructurados.

El cambio estructural, textural, morfológico y químico superficial del óxido de silicio (SiO₂) cuando se modificó con óxido de circonio (ZrO₂) y/o óxido de hafnio (HfO₂) fue observado por las siguientes técnicas de caracterizaciones: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía FTIR, titulación con *n*-butilamina, espectroscopía FTIR-piridina, deshidratación de alcoholes.

Los materiales sintetizados por el método no hidrotérmico desarrollaron áreas específicas por arriba de los 700 m²/g con diámetros de poros de alrededor de 20 Å. Estas características texturales determinadas por el método BET y BJH son muy similares a lo reportado para un silicato del tipo MCM-41. Sin embargo, por difracción de rayos X a bajos ángulos las señales en el plano de difracción (1 1 0) y (2 0 0) del silicato puro (SM), no corresponden a la MCM-41, siendo entonces un material híbrido perteneciente a la familia de los silicatos M41S.

En este trabajo también se abordó la actividad catalítica del óxido de silicio (SiO₂) modificado con ZrO₂ y HfO₂ para la deshidratación de etanol y metanol, pero para llevar a cabo las reacciones de deshidratación de los alcoholes primero se determinó la fuerza ácida promovida por ZrO₂ y HfO₂ sobre la mesoporosidad del SiO₂. La técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina mostro que el SM al igual que la MCM's y SBA's carecen de sitios ácidos identificado con un valor de -42 mV como Máxima Fuerza Ácida (M.F.A). Sin

embargo, usar ZrO_2 como agente dopante la M.F.A incrementó a 115 mV, mientras que con el HfO_2 el incremento de la acidez fue de 321 mV y a mayor carga del agente dopante también la acidez incrementa. El método y fase donde se hizo la sulfatación de los compósitos son un factor importante para el desarrollo de catalizadores con acidez elevada. Los silicatos modificados con óxidos metálicos e iones sulfatos desarrollaron acidez de tipo Lewis y Brönsted, los cuales fueron los responsables de llevar a cabo la descomposición de los alcoholes vía deshidratación, a excepción del catalizador SM que no mostro actividad catalítica. La eficiencia de los catalizadores en la deshidratación de etanol fuero de acuerdo al siguiente orden $12SHfSM-2 > 12SZSM-2 > 5ZSM > 12SZSM > ZSM > HfSM$ y el producto de reacción fue el etileno, el cual se usa como materia prima para sintetizar una gran variedad de compuestos de importancia para la industria química. En la descomposición de metanol sólo se usaron los catalizadores 12SHfSM-2 y 12SZSM-2 ya que fueron los materiales que mostraron mayor actividad en la deshidratación de etanol. Con el catalizador 12SHfSM-2 se obtuvo una conversión del 70% del metanol y 95% de selectividad a dimetil éter, el cual es usado como materia prima para la obtención de acetato de metilo, sulfato de metilo, compuestos aromáticos (BTX) y olefinas ligeras, algunos autores reportan que el dimetil éter podría ser usado como combustible debido que tiene un número de cetano similar al del diésel derivado de los hidrocarburos.

Los catalizadores probados en reacción de deshidratación de alcoholes se mantuvieron estables y no presentaron desactivación aparente durante el tiempo que duro la reacción.

ABSTRACT

The silicon oxide was synthesized by the non-hydrothermal method, which allowed to obtain a mesoporous material in 6 h of synthesis, whereas, the traditional methods take about 24 h. This silicon oxide was modified in the synthesis step with 3.6% and 5% mol of transition metals (Zr and Hf). Following impregnation with 12% by weight of sulfate ions in two different stages: in precursor phase and after calcining at 600°C the mesostructured materials.

When modified with zirconium oxide (ZrO_2) and/or hafnium oxide (HfO_2), the structural, textural, morphological and surface chemical change of silicon oxide (SiO_2) was observed by the following characterization techniques: thermogravimetric analysis, diffraction X-ray, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, FTIR spectroscopy, n-butylamine titration, FTIR-pyridine spectroscopy, dehydration of alcohols.

The materials synthesized by the non-hydrothermal method developed specific areas above 700 m^2/g with pore diameters of around 20 Å. These textural characteristics determined by the BET and BJH method are very similar to that reported for a MCM-41 type silicate. However, by X-ray diffraction at low angles the signals in the diffraction plane (1 1 0) and (2 0 0) of the pure silicate (SM), they do not correspond to the MCM-41, being then a hybrid material belonging to the family of silicates M41S.

In this work the catalytic activity of ZrO_2 and HfO_2 modified silicon oxide (SiO_2) was also addressed for the dehydration of ethanol and methanol, but to carry out the dehydration reactions of the alcohols first the acidic force promoted by ZrO_2 and HfO_2 on the mesoporosity of SiO_2 was determined. The potentiometric titration technique with n-butylamine showed that SM as well as MCM's and SBA's lack acid sites identified with a value of -42 mV as Maximum Acid Force (M.F.A). However, using ZrO_2 as a dopant agent, M.F.A increased to 115 mV, whereas with HfO_2 the increase in acidity was 321 mV and at higher dopant loading the acidity also increased. The method and phase where the sulfation of

the composites was made is an important factor for the development of catalysts with high acidity.

The silicates modified with metal oxides and sulfate ions developed acidity of type Lewis and Brønsted, which were responsible for carrying out the decomposition of the alcohols through dehydration, except for the SM catalyst that did not show catalytic activity. The efficiency of the catalysts in the dehydration of ethanol immunity according to the following order 12SHfSM-2 > 12SZSM-2 > 5ZSM > 12SZSM > ZSM > HFfSM and the reaction product was ethylene, which is used as raw material for synthesizing a great variety of compounds of importance for the chemical industry. A conversion of 70% of methanol and 95% of selectivity to dimethyl ether was obtained with the catalyst 12SHfSM-2, which is used as raw material for the preparation of methyl acetate, methyl sulfate, aromatic compounds (BTX) and olefins, some authors report that dimethyl ether could be used as fuel because it has a cetane number similar to that of diesel derived from hydrocarbons.

The catalysts tested in the alcohol dehydration reaction were stable and showed no apparent deactivation during the time the reaction lasted.

ÍNDICE

Resumen.	i
Abstract.	iii
Introducción.	1
Justificación.	4
Objetivo general.	4
Objetivos específicos.	5
CAPITULO 1. Antecedente.	
1.1. Catálisis.	6
1.2. Diseño de catalizadores.	6
1.3. Sólidos porosos.	7
1.3.1. Clasificación de los poros según su tamaño.	7
1.3.2. Distribución de tamaños de poros.	8
1.4. Arcillas.	9
1.5. Zeolitas.	10
1.6. MCM-41.	12
1.7. Óxido de circonio.	14
1.8. Óxido de hafnio.	17
1.9. Alcoholes.	19
1.9.1. Descomposición de alcoholes.	19
1.9.2. Deshidratación de etanol.	20
1.9.3. Deshidratación de metanol.	23
CAPITULO 2. Metodología.	
2.1. Síntesis.	27
2.2. Técnicas de caracterización.	30
2.2.1. Análisis térmico.	30

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).	30
2.2.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET).	31
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	31
2.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	32
2.2.6. Espectroscopía IR (FTIR).	32
2.2.7. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-bta).	32
2.2. 8. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-Piridina).	32
2.2.9. Deshidratación de alcoholes.	33
CAPITULO 3. Resultados y discusión.	
3.1. Análisis termogravimétrico.	35
3.2. Difracción de rayos X.	42
3.3. Fisisorción de nitrógeno.	47
3.4. Microscopía electrónica de barrido.	53
3.5. Microscopía electrónica de transmisión.	69
3.6. Espectroscopia IR.	76
3.7. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.	79
3.8. Espectroscopía FTIR-piridina.	82
3.9. Deshidratación de alcoholes.	87
3.9.1. Deshidratación de etanol.	88
3.10. Deshidratación de metanol.	90
4. Conclusiones.	96
Anexos.	98
Bibliografía.	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.	Descripción.	
1.1.	Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica de las arcillas.	9
1.2.	Estructura de los materiales mesoporosos.	11
1.3.	Imagen TEM de la MCM-41.	12
1.4.	Mecanismo propuesto para dimerización para obtener dietil éter sobre zeolitas microporosas.	22
1.5.	Mecanismo propuesto de la deshidratación de etanol a etileno sobre H-MOR.	23
1.6.	Esquema general de proceso de metanol a hidrocarburos.	24
2.1.	Esquema general del proceso de síntesis de catalizadores.	26
2.2.	Esquema de síntesis de materiales mesoporos.	29
3.1.	Análisis térmico (TG-DTG) del SM.	35
3.2.	Análisis térmico (TG-DTG) del ZSM.	36
3.3.	Análisis térmico (TG-DTG) 6SZSM.	37
3.4.	Análisis térmico (TG-DTG) del catalizador 12SZSM.	38
3.5.	Análisis térmico (TG-DTG) del HfSM.	39
3.6.	Análisis térmico (TG-DTG) del 5ZSM.	40
3.7.	Análisis térmico (TG-DTG) del 5HfSM.	41
3.8.	Análisis térmico (TG-DTG) del 12SZSM-2.	42
3.9.	Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificado con circonio e iones sulfatos, tomado a bajos ángulos.	43
3.10.	Difracción de rayos X del óxido de circonio.	44
3.11.	Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificado con óxido de circonio e iones sulfatos, tomado a altos ángulos.	45
3.12.	Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicatos modificados con óxido hafnio e iones sulfatos, tomados a bajos ángulos.	46
3.13.	Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificados con óxido hafnio e iones sulfatos, tomados a altos ángulos.	47
3.14.	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ de los óxidos de silicio modificados con 3.6%, 5% mol de circonio e iones sulfatos.	48

3.15.	Distribución del tamaño de poro del óxido de silicio modificado con los iones dopantes.	49
3.16.	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ del óxido de silicio dopado con hafnio e iones sulfatos.	50
3.17.	Distribución del tamaño de poro del SiO ₂ : a) modificado con 3.6% y 5% mol de hafnio, b) modificado con 3.6% mol de hafnio e iones sulfatos y sometido a un segundo tratamiento térmico.	51
3.18.	Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio puro tomadas a 1000X.	54
3.19.	Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio.	55
3.20.	Mapeo general óxido de silicio modificado con 3.6% mol circonio.	56
3.21.	Espectroscopía de dispersión de energía del óxido de silicio dopado con 3.6% mol de circonio.	56
3.22.	Microscopía electrónica de barrido SiO ₂ modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado en fase precursor con 6% en peso de iones SO ₄ ⁻² .	57
3.23.	Microscopía electrónica de barrido SiO ₂ modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado en fase precursor con 12% en peso de iones SO ₄ ⁻² .	58
3.24.	Espectroscopía de dispersión de energía del 12SZSM.	59
3.25.	Microscopía electrónica de barrido ZSM sulfatado con 12% en peso de iones sulfatos y calcinado a 500°C por 3 h.	60
3.26.	Mapeo general del 12SZSM-2.	61
3.27.	Espectroscopía de dispersión de energía ZSM sulfatado con 12% en peso teórico de iones sulfatos.	61
3.28.	Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.	62
3.29.	Análisis EDS del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.	63
3.30.	Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio.	64
3.31.	Mapeo general de óxido de hafnio modificado con 3.6% mol hafnio.	65
3.32.	Espectroscopía de dispersión de energía del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio.	66

3.33.	Microscopía electrónica de barrido del HfSM impregnado con 12% en peso de iones SO_4^{2-} y re-calcinado a 500°C por 3 h.	67
3.34.	Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 5% mol de hafnio.	67
3.35.	Análisis EDS realizado al óxido de silicio modificado con 5% mol de Hf.	68
3.36.	Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio.	69
3.37.	Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio.	70
3.38.	Microscopía electrónica de transmisión del ZSM sulfatado en fase precursor con 6% en peso teórico de iones sulfatos.	71
3.39.	Microscopía electrónica de transmisión del material 12SZSM.	71
3.40.	Microscopía electrónica de transmisión del ZSM sulfatado con 12% de iones sulfatos y calcinado por segunda ocasión a 500°C por 3 h.	72
3.41.	Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio con 5% mol de circonio.	73
3.42.	Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio dopado con 3.6% mol de hafnio.	74
3.43.	Microscopía electrónica de transmisión del material 12SZSM-2.	75
3.44.	Micrografía TEM del silicato mesoporoso con 5% mol de hafnio.	75
3.45.	Espectroscopia FT-IR de los óxidos de silicio modificados con óxido de circonio y sulfatos.	77
3.46.	Espectroscopia FT-IR del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.	77
3.47.	Espectroscopia FT-IR del óxido de silicio modificado con óxido de hafnio y sulfatos.	78
3.48.	Máxima fuerza ácida de los catalizadores, determinada por titulación potenciométrica con n-butilamina.	80
3.49.	Perfil de neutralización del silicato dopado con diferentes óxidos metálicos e impregnados con 12% en peso de SO_4^{2-} por dos vías diferentes.	81
3.50.	Perfil de neutralización de los sitios ácidos de los catalizadores HfSM y ZSM.	82
3.51.	Espectro FTIR con adsorción de piridina del ZSM.	83

3.52	Espectro FTIR con adsorción de piridina del HfSM.	84
3.53	Espectro FTIR con adsorción de piridina del 12SZSM.	85
3.54	Espectro FTIR con adsorción de piridina del catalizador 12SZSM-2.	86
3.55	Espectro FTIR con adsorción de piridina del catalizador 12SHfSM-2.	87
3.56	Deshidratación de metanol sobre catalizadores 12SHfSM-2 y 12SZSM-2 a 340°C: 10 mg de catalizador, 40 ml/min de N ₂ y 10°C en el saturador.	92
3.57	Actividad catalítica del HfSM a 340°C: flujo de arrastre 40 ml/min.	93
3.58	Prueba de deshidratación de metanol sobre el catalizador 12SHfSM-2: A) 340°C, B) 380°C.	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. Descripción.

1.1.	Clasificación de poros.	8
3.1.	Nomenclatura de los materiales catalíticos.	34
3.2.	Parámetros texturales de los catalizadores preparados.	53
3.3.	Actividad catalítica de los catalizadores.	90

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN ESTA TESIS

ATG	Análisis termogravimétrico.
Å	Armstrong.
BET	Método Brunauer, Emmett y Teller.
CTMABr	Bormuro de ceteil-trimetil-amonio.
DTG	Diferencial termogravimétrico.
DRX	Difracción de Rayos X.
D _p	Diámetro de poro.
EDS	Espectroscopia Dispersiva en Energía, del inglés Energy Dispersive Spectroscopy.
eV	Electrovolts.
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier, del inglés Fourier Transform Infrared.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión.
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido.
M.F.A	Máxima Fuerza Ácida.
meq	Miliequivalentes.
mm	Milímetro.
µm	Micrómetro.
n-bta	n-butilamina.
nm	Nanómetro.
P/P ₀	Presión relativa.
S _{BET}	Área superficial.
T	Temperatura (°C).
V _p	Volumen de poro.
X _A	Conversión.

Introducción

En el año de 1150 A.C. el primer material poroso usado fue el carbón vegetal, los egipcios lo usaban como adsorbente de vapores olorosos de heridas putrefactas y en la purificación del agua. El término de adsorción comenzó a tener un papel relevante a partir de siglo XIX. Actualmente los sólidos porosos se han convertido en materiales de gran interés e importancia para la comunidad científica debido a su amplia área superficial y afinidad para interactuar con átomos, iones y moléculas. El objetivo de los investigadores es controlar el tamaño, la forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos de estos materiales con el único propósito de dar aplicaciones en diferentes campos como: adsorción, catálisis, tecnologías ambientales, etc.

La porosidad de un material se define como la medida de sus espacios vacíos. La palabra “poro”, proviene del latín *pōrus* y éste a su vez del griego *πόρος* (poro) [1], el cual significa paso, pasaje, pasadizo. Esta definición permite imaginar un poro como un pasadizo entre la superficie externa e interna de un sólido, a través del cual se puede hacer pasar gases o vapores, dentro, a través o fuera del sistema poroso.

De acuerdo a la calificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, los materiales porosos se dividen en tres clases [2]:

- **Materiales microporos:** Son aquellos materiales que presentan diámetros de poros menores a 2 nm.
- **Materiales mesoporosos:** Materiales que presentan diámetros de poros entre 2 y 50 nm.
- **Materiales macroporoso:** Son aquellos materiales que tienen diámetros de poros mayores a 50 nm.

Adicionalmente, una nueva clasificación de poros se comienza a usar con mayor frecuencia, se trata de los materiales *nanoporosos*, sin embargo el término no está claramente definido.

Hasta principios de 1990 sólo se reportaban dos tipos de materiales porosos; el carbón activado y las zeolitas [3]. Este último constituye un grupo de materiales porosos caracterizados por incluir en su estructura sistemas de canales abiertos al exterior. Las diversas orientaciones en las que los tetraedros Si(Al)O_4 se enlaza proporciona una amplia serie de sistemas de canales que definen las características estructurales de los materiales zeolíticos. Sin embargo, el principal inconveniente de estos materiales es el tamaño de sus canales de alrededor de 0.8 nm y cavidades que oscilan en 1.3 nm [4]. Originando dificultad en catalizar reacciones que involucren reactivos de alto peso molecular debido a la transferencia de masa sobre la microporosidad del material.

Posteriormente, en 1992 Mobil Oil Corporation reporta el descubrimiento de un material denominado M41S [2, 4, 5], el cual abre un nuevo campo de investigación en la ingeniería de los materiales y desde entonces se generó un progreso impresionante en el desarrollo de materiales mesoporosos. Indiscutiblemente, las características de estos materiales mesoestructurados permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan las zeolitas. El ordenamiento estructural de esta familia de materiales da la posibilidad de ser aplicados en el área de física, química y biología. Uno de los materiales que pertenece a la familia M41S más estudiado es la MCM-41 (Mobil Catalytic Material, no. 41), debido a que presenta una disposición hexagonal altamente ordenada de poros unidimensionales con una distribución de tamaño de poro muy estrecha, con área específica de aproximadamente $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro en el rango de 2-10 nm [2]. Las propiedades porosas de éste material depende de las condiciones de síntesis, fuente de silicio y el tipo de surfactante o agente estructurante usado en su preparación.

Por otra parte, es crucial que en aplicaciones industriales se tome en cuenta parámetros de estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica y en ciertas ocasiones regeneración de catalizadores. Sin embargo, los materiales mesoporosos pertenecientes a la familia M41S colapsan cuando son comprimidos mecánicamente y tienen baja estabilidad hidrotérmica debido a la hidrólisis del silicato. Debido a esta limitación, varios estudios se han orientado a mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica de los silicatos mesoporosos, adicionando sales orgánicas e inorgánicas durante la síntesis, o bien adicionando metales de

transición como Ti, Zr, Fe, Sn, etc. [6-7]. La presencia de estos iones metálicos sobre la sílice genera mayor estabilidad hidrotérmica y resistencia mecánica. Además, por efecto de la temperatura de calcinación se forma un óxido metálico que proporciona cierto grado de acidez al silicato asociado con la naturaleza de los enlaces químicos del metal y de la sílice, esta característica importante definirá el uso del catalizador en el campo de la catálisis [8].

Bajo este concepto, en el presente trabajo de investigación se usó Zr y Hf como iones dopantes con el objetivo de estudiar el efecto sobre las propiedades texturales, estructurales y morfológicas del óxido de silicio. Así como también determinar la fuerza y tipo de acidez desarrollada por los materiales mesoestructuras y poder evaluarlos en reacciones de deshidratación de alcoholes que conlleva a la obtención de productos de alto valor agregado como las olefinas ligeras y éteres por vías alternas a las convencionales donde se usan los hidrocarburos como la principal materia prima.

Un producto de alto valor agregado obtenido por la deshidratación de etanol es el etileno que es usado como materia prima para sintetizar una gran variedad de compuestos como; polietileno de alta y baja densidad, etilenglicol, óxido de etileno, dicloruro de etileno, etc. Actualmente, la producción mundial de etileno supera los 143 400 000 Ton/años [11], y para su producción requiere de procesos altamente energéticos que ocasionan emisiones contaminantes a la atmósfera. Otro compuesto químico valioso obtenido por deshidratación de metanol es el dimetil éter usado como materia prima para la obtención de acetato de metilo, sulfato de metilo, compuestos aromáticos (BTX) y olefinas ligeras [12], además el dimetil éter posee propiedades interesantes para ser usado como combustible económico y posible sustituto del combustible diésel derivado del petróleo ya que tiene un número de cetano por arriba de 55 y cero contenido de sulfuros [12].

Por otra parte, es sabido que la obtención de productos olefinicos a partir de la deshidratación de alcoholes requiere de catalizadores ácidos mismos que lo proporcionan los óxidos metálicos como el ZrO_2 y HfO_2 o bien impregnación de los materiales con iones sulfatos. El aporte científico que proporciona la investigación es el uso de iones hafnio como agente dopante ya que en la literatura se encuentra escasa información sobre la

aplicación de este óxido metálicos en el campo de la catálisis heterogénea. Siendo de mayor aplicación en el desarrollo de dispositivos dieléctricos y microeléctricos, debido a que el óxido de hafnio tiene buena estabilidad térmica y mecánica a temperaturas elevadas, su bandgap es de alrededor de 5.68 eV, constante dieléctrica alta (~16) y buena compatibilidad interfacial con el silicio [9, 10].

Justificación.

Diversas aplicaciones industriales requieren de soportes o catalizadores que combinen elevadas áreas específicas con estructura porosa adecuada, favoreciendo así la difusión de moléculas voluminosas. Además, muchas reacciones de interés comercial requieren de catalizadores con la acidez superficial necesaria para promoverlas. Los nuevos materiales como las alúminas y óxidos de silicio mesoporos del tipo MCM's, poseen este tipo de propiedades y tienen numerosas aplicaciones en campos muy diversos de la ciencia e ingeniería. Uno de los campos más importante en estudio es el relativo a su aplicación en catálisis heterogénea ya que se han utilizado en reacciones demandantes de acidez como son: la isomerización de parafinas ligeras, el craqueo de fracciones pesadas de gasóleos, oxidación parcial y total de compuestos orgánicos. Sin embargo, existe poca evidencia de la aplicación de estos materiales en reacciones de deshidratación de alcoholes con la finalidad de obtener productos de interés comercial e industrial como las olefinas ligeras y éteres. Por otra parte, la síntesis tradicional de materiales mesoporosos tipo MCM-41 es costosa, por lo que se requiere explorar nuevas rutas de preparación. En este sentido, se propuso preparar óxido de silicio mesoporoso sintetizado a partir de un método no tradicional y más económico, y evaluarlo en reacciones de deshidratación de los alcoholes etanol y metanol, para obtener productos de alto valor agregado como el etileno y el dimetil éter.

Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y evaluar el efecto de la introducción de óxido de circonio y/o óxido de hafnio sobre las propiedades físico-químicas de óxido de silicio mesoporosos tipo MCM-41.

Objetivos específicos.

- Sintetizar los materiales mesoestructurados:
 - a) Oxido de silicio mesoporoso (SM).
 - b) Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio (ZSM).
 - c) Modificar el ZSM impregnado con 6 y 12% en peso de iones sulfatos (6SZSM, 12SZSM, 12SZSM-2).
 - d) Oxido de silicio modificado con 5% mol de óxido de circonio (5ZSM).
 - e) Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio (HfSM).
 - f) Modificar el HfSM impregnado con 12% en peso iones sulfatos (12SHfSM-2).
 - g) Oxido de silicio modificado con 5% mol de hafnio (5HfSM).

- Caracterizar estructuralmente los materiales sintetizados mediante técnicas de análisis termogravimétrico, difracción de rayos X a altos y bajos ángulos, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

- Caracterizar texturalmente por fisisorción de nitrógeno para determinar área específica, volumen y diámetro de poro.

- Caracterizar las propiedades químico-superficiales de los materiales obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, adsorción-desorción de piridina y titulación con *n*-butilamina.

- Evaluar la actividad catalítica de los sólidos ácidos en la deshidratación de etanol y metanol.

1. Antecedentes

1.1. *Catálisis.*

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos ya que presentan características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura variable de los diversos procesos.

Un *catalizador* se define como una sustancia que cambia la cinética pero no la termodinámica de la reacción química. Otra definición de *catalizador*, es aquella sustancia que transforma reactantes en productos, a través de repetidos ciclos ininterrumpidos de etapas elementales en la cual el catalizador participa mientras se regenera a su estado original después de cada ciclo durante la vida del catalizador. Sin embargo, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, define a un *catalizador* como “una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin cambiar la energía estándar de Gibbs en la reacción”. También, define a la *Catálisis* como un proceso químico que involucra la variación de la velocidad de una reacción [13]. Se estima que el 90% de los procesos químicos involucra catalizadores en al menos una de sus etapas, mismos que requieren de catalizadores más activos y selectivos, es decir; se requiere de materiales con el mayor número de revoluciones de ciclos por unidad de tiempo y obtener los productos deseados por cantidad de reactantes consumidos.

1.2. *Diseño de catalizadores.*

El diseño de catalizadores ha sido presentado en formas muy variadas en la literatura [13]. Inicialmente, el diseño involucró la manipulación de las propiedades físicas de los materiales porosos que servían de soporte y/o a la distribución de especies catalíticamente activas sobre el soporte, con el fin de facilitar la transferencia de masa y de calor del material sólido catalítico. En el campo de los materiales porosos, en un inicio las investigaciones se centraban principalmente en el control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos. Posteriormente, se trató de examinar críticamente el fenómeno, pensando en la determinación de catalizadores útiles para fines determinados y

la selección de las especies catalíticamente activas capaces de modificar las propiedades químico-superficiales de los soportes. Esta elección puede ser guiada por el conocimiento de las propiedades catalíticas de las sustancias. Definiendo la forma en que se pondrán en contacto los reactivos y el papel que debe desempeñar el catalizador, es decir, que tipo de enlace se espera que el catalizador active o rompa.

1.3. Sólidos porosos.

Los materiales poros están compuestos por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Presentan una geometría, tamaño y topología variada, dependiendo del origen de formación.

La *geometría* se define como el sistema de poros que describe las formas y tamaños de los poros y la *topografía* muestra la forma en la que los poros están conectados entre sí [14].

Los sólidos porosos tienen usualmente superficies específicas elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes de fases activas. Se agrupan en 3 clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos [2].

1.3.1. Clasificación de los poros según su tamaño.

La importancia de conocer el tamaño de los poros de un sólido radica en las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior de sus poros. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (siglas en inglés IUPAC), ha recomendado la siguiente clasificación: [2]

Tabla 1.1 Clasificación de poros [15].

Microporos	$d < 2 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Macroporos	$d > 50 \text{ nm}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

Una clasificación de poros no tan estudiadas son los ultramicroporos ($d < 0.7 \text{ nm}$) y supermicroporos ($0.7 < d < 2 \text{ nm}$), éstos son un subgrupos de los microporos. La clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (77°K).

1.3.2. Distribución de tamaños de poros.

La distribución de tamaños de poros, brinda información sobre la abundancia de poros en el área de un material sólido, actualmente, los métodos más utilizados para medir el tamaño de los poros son:

1. Experimentos de adsorción-desorción.
2. Porosimetría de Mercurio.
3. SAS (Small-Angle Scattering).
4. NMR (Nuclear Magnetic Resonance).

Otra técnica que se ha empezado a utilizar es el STMAFM (Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopies), que permite visualizar la sección del material poroso con una excelente definición, que llega a alcanzar en ciertos casos resoluciones atómicas. Esta herramienta de caracterización adicional complementa la información obtenida a partir de las técnicas ya conocidas.

Como ejemplos representativos de materiales porosos de origen natural están las arcillas y las zeolitas.

1.4. Arcillas.

Las arcillas constituyen el 70% de la corteza terrestre, poseen estructura laminar y gran facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de aplicación. La definición de arcillas es variable y difícil de precisar. Por ejemplo, en edafología y sedimentología frecuentemente se designa como materiales heterogéneos compuestos de partículas de tamaños menores a 2 μm y que están constituidas de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Petrográficamente, se llama arcilla a una gran cantidad de materiales sedimentarios de granulometría fina y mineralógicamente poco definidos. Desde un punto de vista tecnológico, los ceramistas llaman arcilla a materiales de textura fina que presentan propiedades plásticas cuando están húmedos, esto es, que pueden ser deformados permanentemente por acción de un esfuerzo cortante y que son refractarios. Químicamente, las arcillas se definen como una serie de sustancias que con frecuencia se identifican con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos dentro de su estructura. A las arcillas también se les conoce como un producto del intemperismo.

La estructura cristalina de las arcillas está formado por dos grupos: sílice tetraédrico y alúmina octaédrica. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (ver figura 1.1)

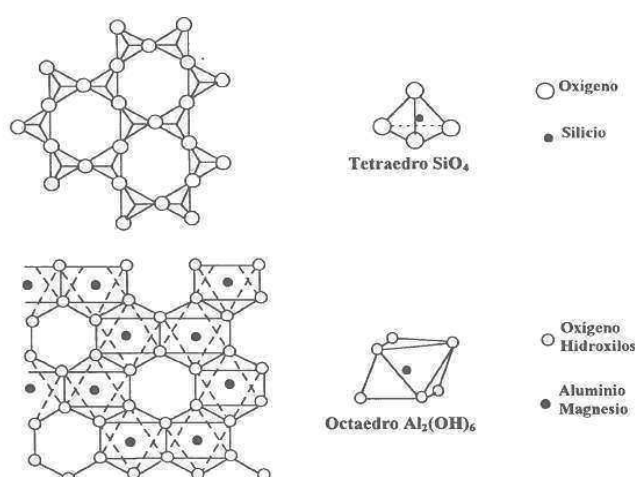


Figura 1.1. Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica de las arcillas.

1.5. Zeolitas.

El término zeolita fue adoptado en 1756 por el mineralogista suizo Axel Fredrik Cronstedt, quien tras calentar rápidamente el mineral **estibilita** en una llama, observó que las piedras empezaban a echar humo y salpicaban como el agua evaporada; las piedras parecían hervir. Así, usando las palabras griegas “zeo” (hervir) y lithos (piedra) denominó al material zeolita, “piedra que hierve” [15]. Actualmente, el término zeolita es usado para denotar aluminosilicatos cristalinos microporosos de origen natural o sintético.

Estructuralmente, las zeolitas son estructuras complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí a través de los oxígenos de los vértices. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Además, como consecuencia de la sustitución isomórfica de una proporción de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} , se introduce una cierta carga negativa en la estructura que es compensada por protones (tipo Brønsted) u otro tipo de cationes (tipo Lewis) que se sitúan en el interior de los poros.

Las zeolitas presentan las siguientes propiedades:

- Elevada área específica y capacidad de adsorción.
- Posibilidad de controlar las propiedades de adsorción ajustando la hidrofobia o la hidrofilia de los materiales.
- Posibilidad de incorporar en la estructura, diferentes especies metálicas.
- Los tamaños de los canales y las cavidades están en el intervalo de dimensiones de muchas moléculas de interés (5-12 Å).

Estas propiedades han sido explotadas en catálisis heterogénea con fines de aplicación en diversos campos de la ingeniería de los materiales como; adsorción, separación, catálisis, sensores, etc., requieren del desarrollo de materiales porosos con estructura controlable y una arquitectura de poros diseñada según la aplicación. Si bien los materiales microporosos satisfacen muchas de estas demandas, su aplicación se ve limitada

por el tamaño reducido de los canales de la red porosa [2]. En consecuencia, se inició la búsqueda de métodos de síntesis capaces de incrementar el tamaño de poro y al mismo tiempo conservar la estructura cristalina, tan beneficiosa de las zeolitas.

En la búsqueda de materiales novedosos constituidos por poros con tamaño uniforme altamente ordenados y elevada área específica. En la década de los 90s Mobil Research and Development Corporation [2] anuncia el descubrimiento de un material mesoporoso ordenado que despertó gran interés en el mundo científico. Ya que las características de este material mesoestructurados permitían solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan las zeolitas y, de esta forma, proporcionar nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas para procesar macromoléculas.

Durante la primera mitad de la década de los 90, la familia de los sólidos porosos M41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50, etc) han sido fruto de numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Éstos materiales poseen un sistema de largos canales porosos, regularmente ordenados y con distribución de poro estrechos que puede abarcar de 1.5 a 8 nm de anchura. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como temperatura de síntesis y relación molar de surfactante/aluminosilicato [4]. Los primeros sólidos mesoporosos ordenados sintetizados exitosamente fueron la MCM-41, la cual posee un sistema de poros unidimensional con un arreglo hexagonal. La MCM-48 con sistemas de poros tridimensionales y arreglo cúbico y la MCM-50 con sistemas de poros unidimensional y arreglo laminar [15]. La figura 1.2 representa el arreglo estructural de cada uno de los materiales mesoporosos.



Figura 1.2. Estructura de materiales mesoporoso [15].

1.6. MCM-41.

La MCM-41 es el material mesoporoso mejor caracterizado que existe, debido a la simplicidad de los sistemas de canales. Algunas de sus características principales se puede citar un arreglo estructural uniforme, acidez superficial baja, tamaño de poro entre 20 y 100 Å y área específica de aproximadamente 1000 m²/g, siendo este material competitivo con respecto a otros materiales usados como soporte como la alúmina por citar un ejemplo, sin embargo, estos materiales se ven limitados por su baja estabilidad hidrotérmica [16]. Situación que ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas para obtener materiales con nuevas fases activas, soportes con estructuras porosas que permitan la difusión de moléculas dentro y fuera del mesoporo, elevada estabilidad térmica, así como también, la modificación del grado de acidez superficial en los silicatos ya que al estar constituidos por silicio y oxígeno carecen de sitios ácidos. Roik y Belyakova [17], realizaron estudios de modificación de los parámetros texturales de la MCM-41 obtenida por el método sol-gel para obtener un estructura mesoporosa altamente ordenada. Usaron tetraortosilicato como fuente de silicio y bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTMABr) como agente estructurante. Los materiales obtenidos fueron calcinados a 550° C por 5 h en flujo de aire. El área específica reportada fue 995 m²/g, volumen y diámetro de poro de 0.75 cm³/g y 3.54 nm, respectivamente. La figura 1.3 representa el arreglo ordenado del material determinado por microscopia electrónica de transmisión (MET).



Figura 1.3. Imagen TEM de la MCM-41. [17]

Otro estudio sobre la morfología de la MCM-41 fue realizada por Voegtlin y col. [18], el estudio se centró en la variación del pH de síntesis. La fuente de silicio que utilizaron fue el silicato de sodio y CTMABr como agente director. Usaron soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico para variar el pH. Los materiales resultantes fueron tratados hidrotérmicamente a 37°C por 24 h. Determinaron que pH=8.5 es el óptimo para sintetizar la MCM-41, bajo estas condiciones de síntesis obtuvieron un material con tamaño de poro de 2.6 nm y área específica de alrededor de 1119 m²/g. Observaron que a tiempos prolongados de calcinación, los sólidos mejoraba el arreglo estructural.

Yuan y col. [19] empleando el método asistido por microondas para sintetizar la MCM-41 y la MCM-48 con áreas específicas de 1196 y 1295 m²/g, respectivamente. Los tamaños de poros fueron de 2.2 y 2.3 nm.

Goworek y col. [20], reportaron la preparación de la MCM-41 usando bromuro de hexa-decil-trimetil-amonio como agente estructurante y tetraortosilicato como fuente de silicio. El precipitado blanco fue secado a 90°C, posteriormente fueron calcinados a 550°C por 8 h. Reportaron que el área específica para la MCM-41 fue de 1126 m²/g, el material mostró picos de difracción en (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) los cuales son característicos de una estructura hexagonal. Reportaron que con el incremento de la temperatura de calcinación la intensidad de los picos de difracción no aumentó lo que sugiere que los poros están parcialmente llenos con materia orgánica.

Además de las modificaciones en las condiciones de síntesis y los métodos empleados para obtener silicatos mesoporosos con buenas propiedades texturales [21], también se está estudiando la introducción de metales de transición como Fe, Ti, V, Cu, Mo, Co, Ce, Zr, Mn y Ni en la estructura de la MCM-41 [16, 21-23], con el objetivo de mejorar las propiedades ácidas e incrementar la actividad catalítica del silicato mesoporoso.

En los últimos años se ha incrementado el estudio de catalizadores sólidos ácidos debido a la habilidad que estos presentan para catalizar reacciones tales como desintegración, isomerización y alquilación de parafinas ligeras con la finalidad de mejorar la calidad de los combustibles actuales [24-26]. Los catalizadores sólidos ácidos son prometedores debido a que se pueden recuperar con facilidad y en ocasiones pueden ser

reutilizados, convirtiéndolos en materiales económicos y amigables con el medio ambiente en comparación con sus homólogos, los catalizadores ácidos líquidos (H_2SO_4 , HF, AlCl_3 , BF_3 y H_3PO_4) usados durante mucho tiempo en la industria química [24, 27]. Los sólidos ácidos comúnmente estudiados son las zeolitas (HY, Beta, H-Mordenita y ZSM-5), óxidos mixtos tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y óxidos metálicos tales como ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , etc., que al ser modificados con iones SO_4^{-2} , WO_4^{-2} y MoO_4^{-2} incrementan su fuerza ácida [28-32]. Estos materiales catalíticos también han incursionado en el campo de la química fina con resultados prometedores [33].

1.7. Óxido de circonio.

El óxido de circonio (ZrO_2) tiene baja área específica y depende principalmente de la temperatura de calcinación, también presenta baja estabilidad térmica, estos factores limitan la actividad catalítica de la circonia. El área específica de éste catalizador sólido ácido es difícil de aumentar por métodos convencionales [34]. Sin embargo, se han desarrollado alternativas para superar el problema, entre ellas la introducción de iones sulfatos, fosfatos, boratos, o bien el uso de soportes mesoporosos con elevada área específica como por ejemplo el SiO_2 , Al_2O_3 , SBA-15 y MCM-41 [25, 34-35].

La circonia sulfatada (ZS) ha sido objeto de numerosos estudios debido a la buena actividad catalítica que presenta en reacciones de alquilación, craqueo, isomerización, acilación y esterificación a temperaturas relativamente bajas [36]. La interacción de los iones sulfato con los átomos de circonio provocan una elevada acidez. Para explicarlo se han propuesto diversos modelos que justifiquen el incremento de la acidez, pero la mayoría de estos modelos proponen la existencia de sitios Lewis y/o Brønsted. Sin embargo, Minesso y col. [36] reportan que la actividad catalítica de la circonia sulfatada depende de las condiciones de síntesis como; concentración del precursor, temperatura, pH, relaciones de hidrolisis, etc.

Por otra parte, la modificación de la SZ con metales de transición como Ni, Sb, Fe, W, Pt, Rh, Ru, Os, Pd, Zn, Al, Mo, Cr, etc., también ha adquirido gran impacto en los últimos 30 años, en la cual se han publicado numerosos artículos donde se reporta la actividad de estos materiales en la isomerización y aromatización de alcanos [37].

La introducción del ion metálico sobre la SZ modifica sus propiedades fisicoquímicas que conllevan a un aumento en la actividad catalítica en comparación con el óxido de circonio sulfatado antes del dopaje, este hecho se atribuye a la generación adicional de sitios activos con alto carácter ácido. El contenido de azufre sobre la estructura del óxido de circonio también es un factor importante que determina la actividad catalítica de este sólido.

Lugo y col. [38] reportan que la cantidad retenida de iones sulfato en la estructura de la circonia disminuye después de la etapa de calcinación. Observaron que el área específica de la circonia aumentaba en función del contenido de azufre, pero por arriba de 3 mL de H_2SO_4 por gramo de hidróxido de circonio el área específica disminuye abruptamente, afectando de igual forma la cristalinidad del óxido de circonio. Los materiales con sulfatados por arriba del 5% en peso de iones sulfatos desarrollan la fase tetragonal y monoclinica, a diferencia de los materiales con bajo contenido de azufre que solo presentan la fase tetragonal, reportada en la literatura como la fase más activa en catálisis heterogénea.

Morterra y col. [39] reportaron la preparación de las ZS-cúbica, ZS-tetragonal y ZS-monoclinica. Estos autores reportan que concentraciones superiores a 11% mol Y_2O_3 agregado al ZrO_2 hay mayor estabilidad de la fase cúbica, en cuanto a actividad catalítica ZS-cúbica resultó ser mucho más activa en la isomerización de *n*-butano a 150°C que el resto de los materiales analizados. El área específica de los materiales osciló entre 40 y 89 m²/g.

El área específica de un sólido es sin duda un factor importante en catálisis heterogénea para llevar a cabo reacciones que involucren moléculas grandes. En la investigación realizada por Chen y col. [40], reportaron la preparación de la circonia sulfatada soportada en MCM-41 en la cual combinaron la mesoporosidad del soporte y la fuerza ácida de la ZS. La síntesis de los materiales la realizaron en dos etapas, primero prepararon el soporte por neutralización retrasada y posteriormente la MCM-41 fue modificada con una mezcla de sulfato de circonio/metanol como fuente de circonio y azufre. Otro método utilizado para la obtención de soporte mesoporoso es el reportado por Jiang y col. [16] que a partir del método de irradiación de microonda y el método hidrotérmico prepararon la MCM-41 modificada con óxido de circonio, el trabajo se enfocó

en la caracterización de los compositos por difracción de rayos X, espectroscopía IR, fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión.

Wang y col. [41] modificaron la MCM-41 con iones Ti^{+2} y Zr^{+2} por tratamiento hidrotérmico, utilizaron relaciones molares de $Si/Zr = 50$ y $Si/Ti = 50$, los materiales fueron caracterizados por DRX, FT-IR, BET, SEM, TEM y XPS. Demostraron por XPS que los iones Ti^{+4} y Zr^{+4} fueron introducido exitosamente dentro de la estructura de la MCM-41. Observaron que la acidez del Zr-Ti-MCM-41 es menor en comparación con Ti-MCM-41 y Zr-MCM-41 atribuido a la diferencia de electronegatividades.

Sepehrian y col. [42] realizaron la síntesis de la MCM-41 modificada con Zr por tratamiento no térmico, reportaron un material mesoporoso con área específica $788 \text{ m}^2/\text{g}$, con diámetro de poro de 25 \AA , sin embargo, por MET no se observó un ordenamiento de poros, además los picos de difracción en (110) y (200) que caracterizan a un sólido con arreglo hexagonal son muy débiles en comparación con lo reportado con otros autores como por ejemplo Naik y col [43] quienes también prepararon la MCM-41 modificada con aluminio y por difracción de rayos X observaron claramente picos de difracción en (1 1 0) y (2 0 0) confirmando la formación de un sólido poroso con arreglo hexagonal.

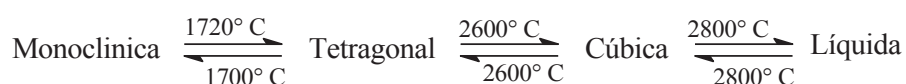
Jimenez y col. [44] reportan la preparación de la circonia sulfatada soportada en MCM-41. Primero prepararon el soporte y lo trataron térmicamente a 550°C durante 5 h, posteriormente, el soporte fue impregnado con (10-40% peso) de sulfato de circonio, seguido de un segundo tratamiento térmico a 750°C por 3 h. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por termogravimetría, termodifracción, difracción de rayos X, FT-Raman, XPS, BET, FT-IR y probados en la transterificación de aceite de girasol. El área específica de la MCM-41 fue de $863 \text{ m}^2/\text{g}$ pero al modificarse con 10% en peso de Zr disminuyo a $683 \text{ m}^2/\text{g}$ seguido de una disminución del área específica y tamaño de poro a consecuencia del incremento del porcentaje de Zr sobre el soporte catalítico.

1.8. Óxido de hafnio.

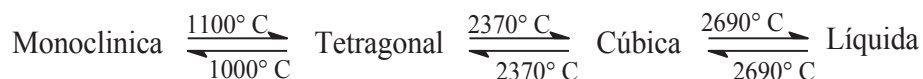
El hafnio tiene un radio atómico de 1.44 Å, muy similar al del circonio que es de 1.45 Å. El radio iónico de estos dos elementos tetravalentes es de 0.85 Å para Hf^{+4} y 0.86 Å para el Zr^{+4} . Los valores de electronegatividad del hafnio y circonio son de 1.23 y 1.22, respectivamente [45]. Estos valores indican la gran similitud química que existe entre ambos metales.

El óxido de hafnio (HfO_2) es un material dotado de alta refractariedad y de estabilidad química muy elevada. Estas características han hecho poner atención sobre las enormes perspectivas del óxido de hafnio como un material refractario. Posee una constante dieléctrica de ~16, band gap de ~5.68 eV [10], la literatura reporta que puede reemplazar al SiO_2 en los dispositivos microeléctricos. Además presenta tres estructuras cristalinas; a temperatura ambiente la fase monoclinica del tipo fluorita fuertemente deformada, a 1700° C aproximadamente existe una transición a fase tetragonal, dicha transformación está acompañada de una importante anomalía dilatométrica con un cambio apreciable de volumen.

Las transformaciones de fases del HfO_2 en función de la temperatura se presentan a continuación [46].



Similarmente, el ZrO_2 exhibe los mismos cambios de fases [42].



En cuanto a propiedades mecánicas del HfO_2 se han reportado muy pocos estudios a temperaturas elevadas al igual que en aplicaciones en catálisis heterogénea, la mayoría de los estudios están enfocados en desarrollo de celdas de combustibles, sensores de gas, materiales refractarios y recubrimientos antioxidantes [47].

Broqvist y Pasquarello [48], realizaron estudios sobre propiedades estructurales, electrónicas y dieléctricas del silicato de hafnio, reportaron que la banda prohibida de los materiales disminuye proporcionalmente al contenido de HfO_2 , así como también, el número de coordinación del hafnio y oxígeno.

Gianotti y col. [49], realizaron estudios de espectroscopía para metales de transición (Ti, Zr y Hf) soportados en silicatos mesoporosos. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de reflectancia difusa, espectroscopia fotoluminiscencia, espectroscopia FT-IR. Reportaron inactividad catalítica en epoxidación de 1-octano. Sin embargo, la adsorción de amonio demostró la presencia de centros ácidos tipo Lewis en todos los catalizadores. El Hf soportado en material mesoporoso presentó mayor acidez superficial atribuida a la formación de un mayor número de especies de amonio protonada. Reportaron que las técnicas UV-vis y espectroscopía de fotoluminiscencia dieron información sobre la dispersión de iones Ti (IV) observándose una banda de absorción a 220 nm y bandas de emisión a 435 y 480 nm, mientras que para los iones metálicos Zr y Hf no detectaron ninguna señal.

Gnanamani y col. [50], reportaron la preparación de catalizadores de Pt y WO_3 soportados en HfO_2 y ZrO_2 . Los materiales resultantes fueron caracterizados por BET, DRX, adsorción de piridina y probados en hidroisomerización de n-hexadecano. Reportaron que el área específica del HfO_2 es de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y comienza a decrecer con el contenido de WO_2 (15 y 20% en peso), lo mismo ocurrió al introducir 1% en peso de Pt a los compositos, caso contrario ocurrió cuando al ZrO_2 fue modificado con 15% en peso de WO_2 y 1% en peso de Pt, donde se observó un área específica mayor que el resto de los materiales atribuido a que el ZrO_2 puro presentó mayor área específica que el HfO_2 puro. Un dato importante que resalta en este trabajo, es la elevada temperatura de calcinación (850°) sobre los catalizadores que contenían W y que posteriormente, al introducir Pt a los compositos volvieron a calcinar en presencia de aire a 450°C , por lo cual es razonable que el área específica de los catalizadores oscile entre los 20 y $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Todos los catalizadores presentaron sitios ácidos de tipo Lewis y Brønsted. En cuanto a actividad catalítica reportaron que a 400°C el HfO_2 modificado con WO_2 exhibía una actividad catalítica menor al 80% con selectividad a iso- C_{16} .

1.9. Alcoholes.

Los alcoholes son compuestos de fórmula general R-OH, donde R es cualquier grupo alquilo, incluso sustituido. Estructuralmente son semejantes al agua donde uno de los hidrógenos se ha reemplazado por un grupo alquilo. Pueden considerarse derivados de los hidrocarburos al sustituir un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, -OH. Los alcoholes se pueden clasificar en primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con el átomo de carbono al que este está enlazado al grupo OH. [51]

Los alcoholes poseen puntos de ebullición más elevados que los éteres o hidrocarburos con peso molecular semejantes. En cuanto a la solubilidad de los alcoholes en agua, cada molécula de alcohol presenta dos tendencias opuestas, por un lado el grupo hidrófilo (grupo hidroxilo) favorece la solubilidad en agua, mientras que la cadena hidrocarbonada se opone. Debido a esto, los alcoholes con bajos pesos moleculares, tales como metanol o etanol, pueden reemplazar rápidamente a las moléculas de agua en la red de puentes de hidrógeno y presentan una solubilidad total en agua. Sin embargo, a medida que la cadena orgánica aumenta, el alcohol se parece más a un hidrocarburo y por lo tanto, disminuye su solubilidad en agua [51].

1.9.1. Descomposición de alcoholes.

La descomposición catalítica de alcoholes ya sea por deshidrogenación o deshidratación es de gran interés para la comunidad científica. La actividad y la selectividad de este tipo de reacciones están gobernadas por las características texturales y propiedades ácido-básicas y electrónicas del catalizador. Entre los alcoholes más estudiados se encuentran el metanol, etanol, 2-propano y 2-butanol. La descomposición de alcoholes se utiliza para obtener productos a escala industrial y como reacciones para caracterizar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos, es decir, los aldehídos y cetonas son productos de deshidrogenación obtenidos por catalizadores básicos, mientras que las olefinas y éteres son productos obtenidos por deshidratación sobre catalizadores ácidos. La literatura reporta que la descomposición de alcoholes se puede llevar a cabo por tres

posibles rutas i) vía intramolecular para producir olefinas, ii) vía intermolecular para producir éter y iii) vía deshidrogenación para producir aldehídos. Por otra parte, la descomposición de alcoholes no depende únicamente de la naturaleza del catalizador, sino que también, está en función de la temperatura de reacción.

1.9.2. Deshidratación de etanol.

Uno de los retos más difíciles que enfrenta actualmente la humanidad es el desarrollo de alternativas que sustituyan el uso de petróleo como el principal proveedor de compuestos químicos para la síntesis de productos de importancia para la humanidad, como por ejemplo el etileno, el cual era obtenido hasta antes de 1945 por deshidratación catalítica del etanol, pero con la aparición de los procesos de craqueo tanto térmico como catalítico de los hidrocarburos del petróleo tal procedimiento se volvió antieconómico y fue abandonado. Sin embargo, los altos costos de la materia prima, de inversión para la instalación de una planta de craqueo, la posibilidad de agotamiento de la existencia mundial del petróleo y los elevados niveles de contaminación atmosférica; hizo que el antiguo método de deshidratación catalítica de etanol para obtener etileno a partir de recursos naturales renovables haya retornado a ser competitivo [52].

Actualmente, la producción mundial de etileno a partir del petróleo o de gas natural supera los 143 400 000 Ton/años [11], y ambos vías requieren de procesos altamente energéticos que ocasionan emisiones contaminantes a la atmosfera, sin embargo, el etileno como materia prima se usa para sintetizar una gran variedad de compuestos como; polietileno de alta y baja densidad, etilenglicol, óxido de etileno, dicloruro de etileno, etc. Convirtiéndolo en un producto de alto valor agregado para la industria.

Las investigaciones enfocadas a obtener etileno por vías alternas a los hidrocarburos se han realizado en presencia de catalizadores ácidos, como la que reporta. Thanh Khoa y col. [11] donde usaron zeolitas (H-FER, H-MFI, H-MOR, H-BEA, H-Y y H-USY), sílica-alúmina y alúmina. Observaron que las zeolitas iniciaban la actividad catalítica a partir de los 100°C, mientras que las sílica-alumina y alúminas inicia a partir de los 127-175°C.

Reportaron selectividad hacia dietil éter a bajas temperaturas de reacción, pero por arriba de 300°C la selectividad fue hacia etileno y trazas de compuestos hidrocarbonados (C₃ a C₅) y compuestos aromáticos que son favorecidos con el incremento de temperatura.

Bedia y col. [53] reportaron la deshidratación de etanol sobre catalizadores de carbón acidificados, los cuales fueron caracterizados por BET, XPS, FT-IR y adsorción-desorción de piridina. La prueba de deshidratación de etanol se llevó a cabo usando 150 mg de catalizador calcinado a diferentes temperaturas (400-800°C), reportaron una conversión del 90% del alcohol a 350°C con el material impregnado con 1% de H₃PO₄ y calcinado a 800°C. Concluyeron que el etileno fue el principal producto de reacción y que es favorecido por el incremento de la temperatura, también los sitios ácidos tipo Brønsted juegan un papel importante ya que son los responsables de la deshidratación del etanol a etileno. También que los catalizadores probados en ausencia de O₂ tenían una desactivación progresiva a consecuencia de la deposición de coque en los centros activos del catalizador.

Zaki [54] estudió la deshidratación de etanol usando diferentes óxidos metálicos como Mn₂O₃, Fe₂O₃ y mezcla de éstos óxidos con sílica gel y/o alúmina. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores resultantes fueron estudiadas por DRX, BET y adsorción de piridina. El experimento de deshidratación se llevó a cabo entre 200 y 500°C, reportaron que la conversión del alcohol incrementa continuamente con el incremento de la temperatura de reacción. El etileno y el dietil éter fueron los productos de reacción predominantes y pequeñas trazas de etano. La conversión total de alcohol se alcanzó a 500°C.

Chiang y Bhan [55], estudiaron la deshidratación de etanol sobre zeolitas (FER, MFI y MOR) a temperaturas de reacción ente 95 y 136°C. El experimento lo llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo donde depositaron 0.005 - 0.2 g de catalizador. En la figura 1.4 se muestra el mecanismo de descomposición de etanol, en la primer etapa se lleva a cabo la adsorción del etanol sobre sitios ácidos Brønsted para formar un monómero de etanol (paso 1) y la co-adsorción de una segunda molécula de etanol sobre el mismo sitio ácido Brønsted para formar un dímero de etanol (paso 2) y subsecuentemente la deshidratación de

las dos moléculas co-adsorbidas para generar dimetil éter y agua y la regeneración de los sitios ácidos (paso 3).

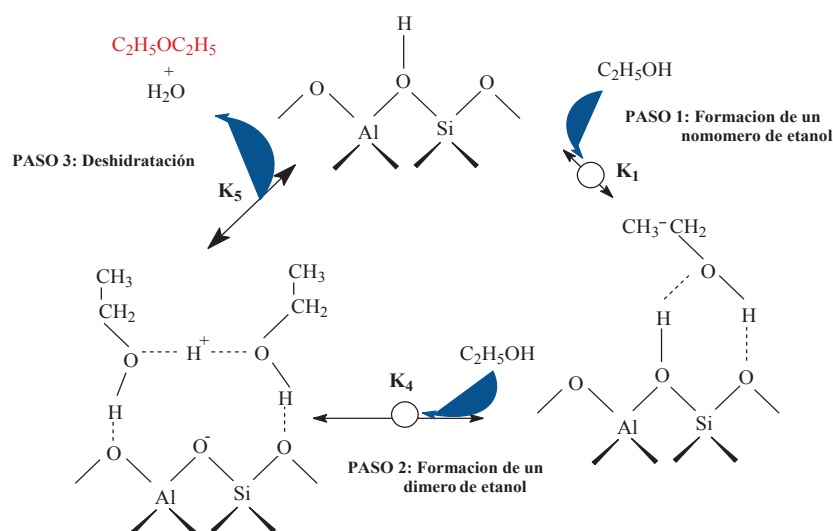


Figura 1.4. Mecanismo propuesto para dimerización para obtener dietil éter sobre zeolitas microporosas [55].

El mecanismo para obtener etileno propuesto por Chiang y Bhan [55] se presenta en la figura 1.5. El mecanismo se inicia con la adsorción de una molécula sobre los sitios ácidos Brønsted para formar un monómero de etanol (paso 1) seguido de la descomposición del monómero para dar formación a un etóxido intermediario y agua (paso 2). Posteriormente se lleva a cabo la desorción del etóxido para generar el etileno y regenerar el sitio ácido Brønsted (paso 3) y completar el ciclo de la conversión del etanol.

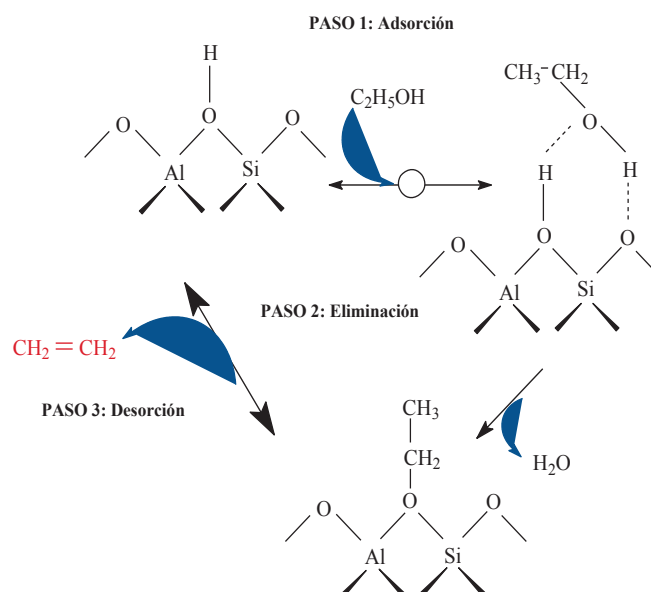


Figura 1.5. Mecanismo propuesto de la deshidratación de etanol a etileno sobre H-MOR [55].

1.9.3. Deshidratación de metanol.

Otro compuesto químico valioso obtenido en la deshidratación de alcoholes es el dimetil éter. Éste compuesto es usado como materia prima para la obtención de acetato de metilo, sulfato de metilo, compuestos aromáticos (BTX) y olefinas ligeras [12], además el dimetil éter tiene propiedades interesantes para ser usado como combustible económico y considerado en varios trabajos de investigación como el posible sustituir del combustible diésel derivado del petróleo ya que tiene un número de cetano por arriba de 55 y cero emisiones de compuestos con contenido de sulfuros a la atmosfera [12]. El dimetil éter también ha sido aplicado en aerosoles sustituyendo a los compuestos fluorocarbonados (CFC).

La deshidratación de metanol para producir dimetil éter se lleva a cabo en presencia de catalizadores sólidos ácidos. Sin embargo, los catalizadores con fuerza ácida elevada generan compuestos hidrocarbonados (ver figura 1.6) como productos de reacción provocando una desactivación rápida de los catalizadores por deposición de coque en los

centros ácidos y para evitar la rápida desactivación del catalizador se debe de moderar la fuerza ácida de los centros activos del sólido. A continuación se presentan algunos estudios sobre la deshidratación de metanol sobre catalizadores ácidos.

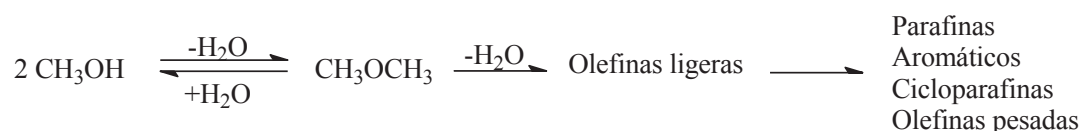


Figura 1.6. Esquema general de proceso de metanol a hidrocarburos.

Said y col. [12] sintetizaron circonia sulfata a con diferentes porcentajes en peso de sulfato (1-30%). Los materiales resultantes fueron calcinados a 450° C por 3 h en aire. Reportan que la circonia sulfatada con 10% en peso de iones sulfatos es más activa que el resto de los materiales impregnados con sulfato. Las temperaturas de reacción usadas fueron de 100°C a 275° C. Determinaron que la temperatura óptima fue de 250°C, bajo este condición y usando 500 mg de catalizador obtuvieron el 83% de conversión del metanol y el 100% de selectividad a dimetil éter.

Hansheng y col. [56], estudiaron el efecto de la relación de SiO₂/Al₂O₃ (25, 38, 50, 150) sobre H-ZSM-5 y H-ZSM-5/MCM-41. Utilizaron el método hidrotérmico para la preparación de los catalizadores. Todos los materiales resultantes fueron calcinados a 550°C por 6 h en presencia de aires y probados en la deshidratación de metanol a temperaturas relativamente bajas (180°C- 264°C). Reportan que el material H-ZSM-5 con relaciones de SiO₂/Al₂O₃ de 25, 38 y 50 alcanza el 90% de conversión a 200°C. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción por arriba de 220°C la conversión comienza a decrecer debido a las características exotérmicas de la reacción, además, se generan compuestos hidrocarbonado que afectan la selectividad hacia la formación de dimetil éter. Efecto contrario ocurrió con el material H-ZSM-5 modificado con una relación de 150 de SiO₂/Al₂O₃. Con éste catalizador reportaron una conversión que incrementaba con la temperatura de reacción y a 264°C la selectividad fue del 100% a dimetil éter.

Yong y col. [57], prepararon por síntesis hidrotérmica HZSM-5 con relaciones SiO₂/Al₂O₃ de 40 y 280, los materiales resultantes fueron calcinados a 550°C y

caracterizados por DRX, BET, TPD-NH₃ y evaluados en la deshidratación de metanol a 500°C. Reportaron que el catalizador HZSM-5 modificado con relación de SiO₂/Al₂O₃ = 280 se obtiene el 100% de la conversión del metanol con 20% de selectividad hacia el dimetil éter y 80% selectividad a olefinas ligeras (etileno, propileno y butileno). No observaron desactivación catalítica durante 24 h de reacción a consecuencia de la formación de compuestos hidrocarbonado. A diferencia del catalizador HZSM-5 modificado con relación de SiO₂/Al₂O₃ = 40 el cual mostro un decrecimiento de actividad catalítica después de 16 h de reacción debido a la formación de coque.

2. Metodología

En este capítulo se explica el procedimiento para la preparación de los materiales mesoporosos. Concluida la etapa de preparación de los catalizadores se procede a la caracterización de los mismos. Los procedimientos empleados se describirán en forma genérica, ya que las particularidades se tratarán en los capítulos correspondientes.

Las técnicas de caracterización usadas para estudiar a los materiales catalíticos fueron; análisis termogravimétrico (ATG/DTG), difracción de rayos X (DRX), adsorción de N₂ (BET), microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), titulación potenciométrica con *n*-butilamina (*n*-bta), espectroscopia de infrarrojo con adsorción de piridina (FTIR-piridina) y deshidratación de alcoholes. La figura 2.1 muestra el esquema general de la síntesis de los materiales mesoporosos.

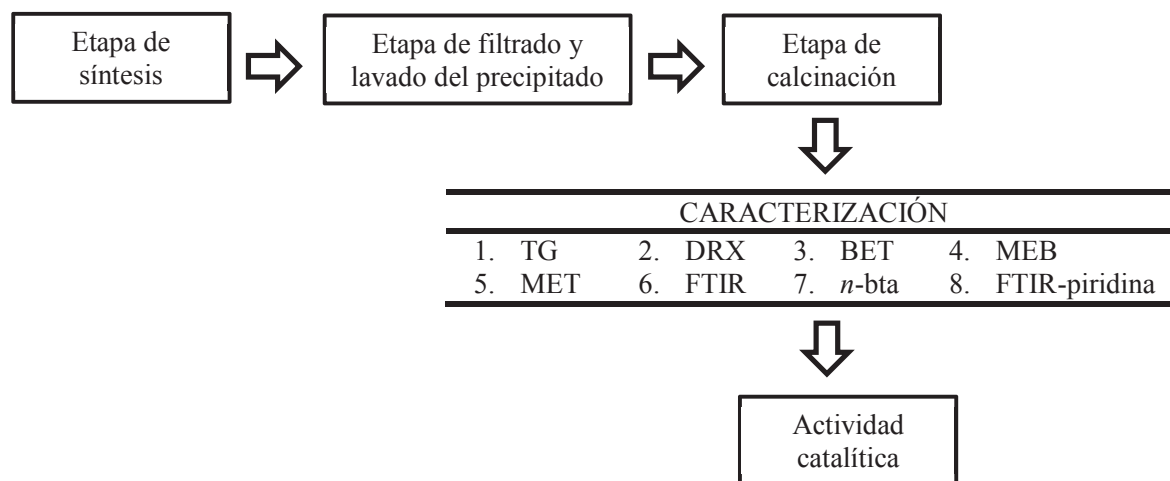


Figura 2.1. Esquema general del proceso de síntesis de catalizadores.

2.1. Síntesis.

Los silicatos mesoporosos fueron preparados a partir del método reportado por Sepehrian y col. [42], se utilizó bromuro de cetil-trimetil-amonio (Aldrich; 99%) como agente estructurante mezclado con agua destilada por 15 min, posteriormente, a esta solución se le adicionó una cantidad conocida de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$; Aldrich) y se continuó con la homogenización durante 30 min a temperatura ambiente. El pH de la solución alcalina se ajustó de un valor de 12 hasta 9 mediante la adición ácido sulfúrico a una concentración de 2 M (H_2SO_4 : 2 M). El precipitado blanco formado fue filtrado, lavado y finalmente secado a 80°C durante 48 h. El sólido resultante fue pulverizado y calcinado a 600°C por 6 h en flujo de aire extraseco, obteniéndose un silicato mesoporoso puro al que se le denominó SM.

Posteriormente, para obtener un silicato modificado con 3.6 y 5% mol de circonio se siguió el procedimiento antes descrito para la síntesis del material SM, sin embargo, después del ajuste de pH de la solución alcalina, se adicionó por goteo lento una solución de oxiclورو de circonio ($\text{ZrOCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; E. Merck, 98%) y se homogeneizó en agitación constante por 4 h a temperatura ambiente. Los procedimientos de filtrado, lavado, secado y calcinado se realizaron bajo las mismas condiciones que el SM, a los materiales resultantes fueron denominados ZSM y 5ZSM, respectivamente.

Por otra parte, para incrementar la fuerza ácida del silicato modificado con 3.6% mol de circonio (ZSM) se impregnó mediante la técnica de humedad incipiente una porción de este material en fase precursora con 6 y 12% en peso teórico de iones sulfatos (SO_4^{-2}), a partir de una solución de H_2SO_4 :2 M. Los silicatos de circonio sulfatados fueron secados a 80°C por 12 h y calcinados a 600°C por 6 h en flujo de aire extraseco, denominándose a estos materiales 6SZSM y 12SZSM, respectivamente.

Una porción del sólido ZSM ya calcinado a 600°C se impregnó con 12% en peso teórico de SO_4^{-2} bajo las mismas condiciones de sulfatación que el material 12SZSM. Posterior a su impregnación, el sólido se calcinó por segunda ocasión a 500°C durante 3 h en flujo de aire

extraseco, denominándose al material como 12SZSM-2. Finalmente, en el entendido de que el circonio y el hafnio como metales de transición presentan características muy similares, se optó por explorar la aplicación del hafnio (Hf) en áreas diferentes a la electrónica, como es la catálisis heterogénea ya que existe poca información sobre la aplicación del Hf en esta área de investigación. Para ello fue necesario preparar catalizadores mesoporosos modificados con 3.6 y 5% mol de Hf a partir del método antes citado, como fuente de hafnio se usó el tetracloruro de hafnio (HfCl_4 , Aldrich, 98%). Los materiales resultantes se denominaron HfSM y 5HfSM, respectivamente.

La impregnación con SO_4^{-2} también fue de interés por lo que se tomó una porción del material HfSM ya tratado térmicamente a 600°C por 6 h en flujo de aire extraseco y por la técnica de humedad incipiente se sulfató con 12% en peso teórico de SO_4^{-2} , seguido de un segundo tratamiento térmico a 500°C por 3 h en flujo de aire extraseco, a este material se le denominó 12SHfSM-2. En la figura 2.2 se presenta el esquema del procedimiento seguido para la síntesis de los materiales mesoporosos.

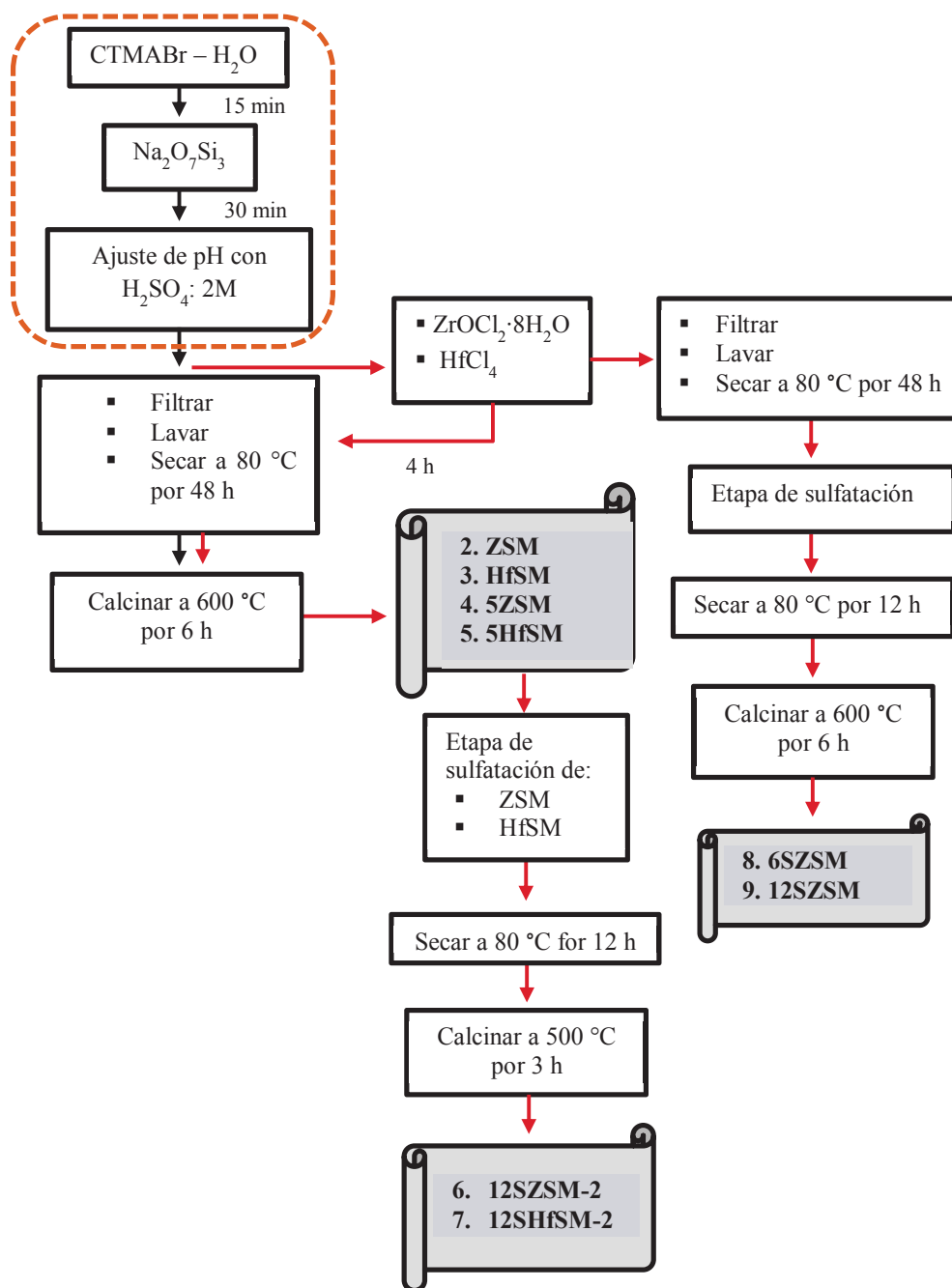


Figura 2.2. Esquema de síntesis de materiales mesoporosos.

2.2. Técnicas de caracterización de sólidos.

Uno de los aspectos más importantes en la investigación sobre catálisis heterogénea, es la caracterización del material. La composición, estructura y la superficie del sólido son parámetros importantes para definir la aplicación de los catalizadores. En el anexo 1 se encuentra descrito el fundamento teórico de cada una de estas técnicas de caracterización de sólidos que a continuación se mencionan.

2.2.1. Análisis térmico (ATG/DTG).

Esta técnica de caracterización proporciona información sobre temperatura de calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc.

Para caracterizar materiales en fase precursor por esta técnica se utilizó el equipo TA instruments STD 2690 Simultaneous DCS-TGA que consta de una electrobalanza de alta sensibilidad cerrada al ambiente donde se depositó entre 15-20 mg del precursor finamente pulverizado y se hizo pasar un flujo de aire extraseco a través de la muestra, seguido de un calentamiento con rampa de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C.

La caracterización de los precursores termogravimetría se realizó en los laboratorios del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, A.C., (CIMAV), en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua.

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X, se usó para identificar la fase cristalina del ZrO₂, HfO₂ y el arreglo estructural del SiO₂ mesoporoso. Para obtener los difractogramas, la muestra se colocó a presión en un portamuestra hasta que la superficie expuesta a la radiación quedó lo más

plana y uniforme posible. El análisis se realizó en el difractómetro SIMENS D5000 usando un barrido de $0.01^\circ/\text{min}$ en la región de bajos ángulos entre $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ y para el análisis a altos ángulos en la región de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ se usó el equipo BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE. Esta caracterización se hizo en los laboratorios del CIMAV.

2.2.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET).

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a temperatura constante, 77°K , en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. Para ello, se introdujo una cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, se limpió la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hizo mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura (150°C durante 24 horas). Se utilizó 0.15 g de muestra, el área específica se obtuvo mediante el método BET, en el intervalo de presiones entre $0 < P/P_0 < 1$. El volumen y distribución de tamaño de poro fueron calculados por el método BJH. Estos valores se obtuvieron directamente del software del instrumento instalado en los laboratorios del CIMAV.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La muestra se preparó dispersando en un franco de vidrio una pequeña cantidad del sólido con metanol y se colocó en baño de ultrasonido por unos minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se tomó una gota de la solución con un tubo capilar y se depositó en una rejilla de cobre (malla 400). La evaporación completa del solvente se hizo bajo una lámpara incandescente de características convencionales. Las muestras fueron observadas en un microscopio de barrido marca JEOL modelo 5800LV a un voltaje de operación de 6 y 10 kV, el equipo se encuentra instalado en el laboratorio del CIMAV.

2.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La preparación de la muestra se hizo de forma análoga a como fueron preparadas para MEB. Las micrografías se obtuvieron en dos microscopios electrónicos de transmisión Philips CM 200 y JEM-2200FS con corrector de aberración esférica en el modo STEM. Esta caracterización también se hizo en los laboratorios del CIMAV.

2.2.6. Espectroscopía IR (FTIR).

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF) se realizaron en un espectrofotómetro marca PerkinElmer. El análisis se realizó en un rango de 400-4000 cm^{-1} con un total de 16 barridos sobre una celda ATR. La caracterización de los sólidos se hizo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIPS) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tamaulipas.

2.2.7. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina (*n*-bta).

Para determinar la acidez superficial de los catalizadores se pesó 100 mg del sólido previamente secado a 110°C y se depositó en 50 mL de acetonitrilo grado HPLC, posteriormente se adicionó 0.2 mL de *n*-bta 0.025 M, y se dejó en agitación por 3 h, pasado el tiempo se tomó la primer lectura y se inició la titulación de la solución con *n*-bta agregando 0.2 mL cada 2 min hasta que la solución alcanzó el equilibrio. El registro de las lecturas de cambio de pH y mV se realizaron en el potenciómetro Thermo electron modelo Orion 230A+. La técnica de titulación potenciométrica se realizó en el CIPS.

2.2.8. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-Piridina).

La identificación del tipo de acidez desarrollada por los catalizadores se realizó en una microplanta montada en el laboratorio de la Universidad de San Luis Potosí, sin embargo el

equipo solo permitió la identificación del tipo de acidez pero no la cuantificación de los sitios ácidos.

2.2.9. Deshidratación de alcoholes.

Los experimentos de deshidratación de alcoholes se llevaron a cabo en una microplanta montada en el laboratorio de efluentes del Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria. La identificación de productos de reacción se hizo en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu. En el anexo 1 se muestra el esquema de la microplanta.

3. Resultados y discusión

El conocimiento de las propiedades físico-químicas de los catalizadores es esencial para su aplicación en el campo de la catálisis heterogénea, dado que su actividad catalítica será en función de muchas de estas propiedades. De ahí la importancia que tienen las técnicas de caracterización de sólidos, así pues, una vez obtenido los catalizadores por el método no hidrotérmico se procedió a la caracterización de los mismos y los resultados se discuten en esta sección. En la tabla 3.1 se detalla la nomenclatura utilizada para nombrar a los materiales catalíticos.

Tabla 3.1. Nomenclatura de los materiales catalíticos.

Materiales	Descripción
SM	Oxido de silicio mesoporoso, calcinado a 600°C en flujo de aire extraseco por 6 h.
ZSM	Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio.
6SZSM	Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado con 6% en peso de iones sulfatos (SO_4^{-2}) en fase hidróxido.
12SZSM	Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado con 12% en peso de SO_4^{-2} en fase hidróxido.
12SZSM-2	ZSM sulfatado con 12% en peso de SO_4^{-2} y tratado térmicamente por segunda ocasión a 500°C por 3 h.
5ZSM	Oxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.
HfSM	Oxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio y calcinado a 600°C en flujo de aire extraseco por 6 h.
12SHfSM-2	HfSM sulfatado con 12% en peso de SO_4^{-2} y tratado térmicamente por segunda ocasión a 500°C por 3 h.
5HfSM	Oxido de silicio modificado con 5% mol de hafnio.

3.1. Análisis termogravimétrico.

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento térmico del óxido silicio mesoporoso puro (SM) en fase precursor, en el cual se observó tres etapas de pérdida de peso. La primera etapa se originó en el rango de temperatura ambiente y 100°C y es debido a la eliminación del agua adsorbida físicamente en el sólido [68-69]. La segunda etapa se atribuye a la eliminación del agente estructurante usado en la síntesis y se originó entre 100-350°C [69-70]. A este intervalo del tratamiento térmico el material perdió el 37% de su peso. La tercera y última etapa de pérdida de peso fue en el intervalo de 350°C y 600°C, a este rango de temperatura el óxido de silicio perdió el 6% de su peso, indicando que la materia orgánica fue eliminada, también a este rango de temperatura se llevó a cabo la deshidroxilación del precursor para formar enlaces Si-O-Si. [42]

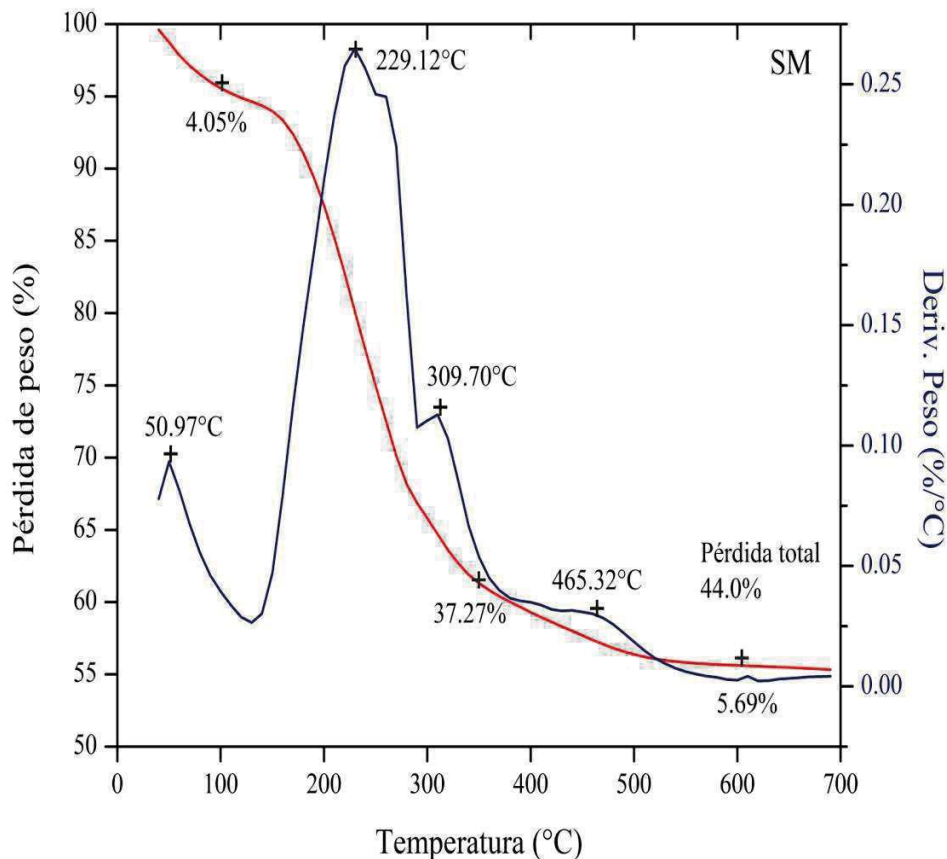


Figura 3.1. Análisis térmico (ATG-DTG) del SM.

Los análisis térmicos del óxido de silicio modificado con circonio (ZSM), en fase precursor, se muestra en la figura 3.2. Este material presentó tres etapas de pérdida de peso similar al material SM a los mismos intervalos de temperatura. Entre temperatura ambiente y 100°C el material perdió el 5% de su peso a causa de la eliminación del agua adsorbida físicamente en estructura porosa. Entre 100-350°C la pérdida de peso presentada por el material es del 23% atribuida a la eliminación del agente estructurante. De Souza y col. [69] reportaron que entre 150-250°C gran parte del tensoactivo usado para sintetizar la MCM-41 es removido por el proceso de eliminación de Hofmann. En la tercera etapa la pérdida de peso del ZSM fue del 15%, mayor a lo observado en el SM y se atribuye a dos procesos: 1) En la etapa anterior se llevó a cabo la descomposición del agente estructurante como lo reportó De Souza y col [69], y durante este proceso hubo interacciones fuertes entre especies organometálicas que requirieron de mayor temperatura para su evacuación. 2) La pérdida de peso por efecto de la deshidroxilación del precursor que ocurre entre 350°C y 600°C.

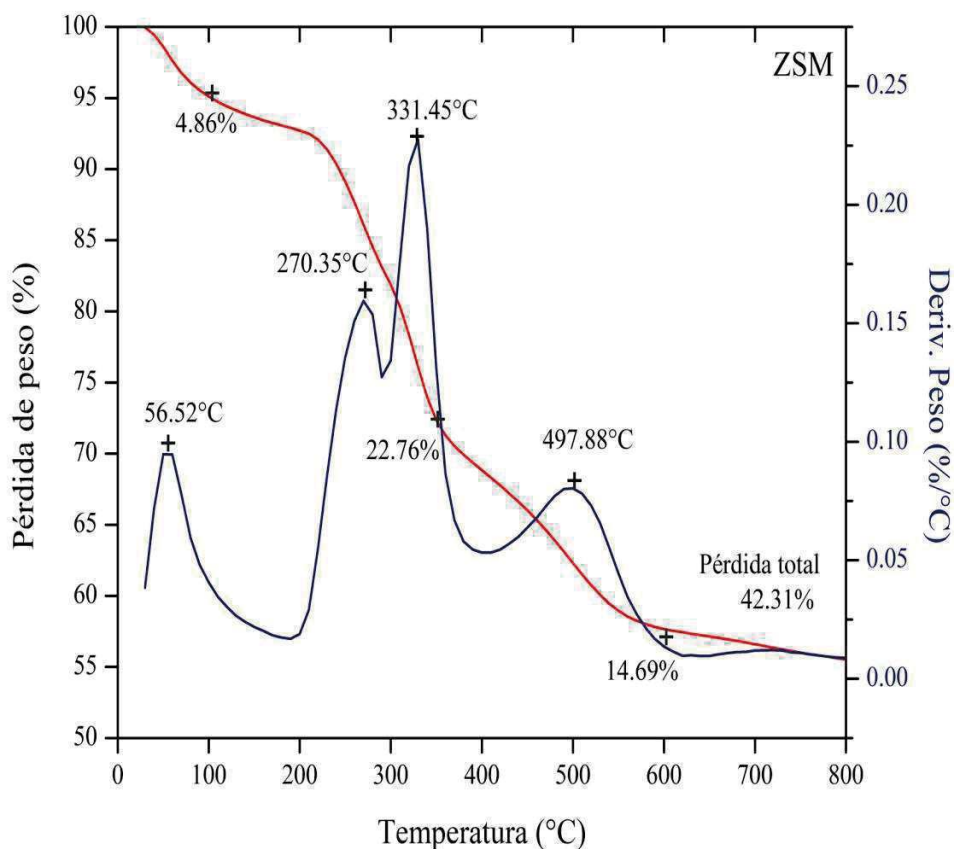


Figura 3.2. Análisis térmico (ATG-DTG) del ZSM.

Los análisis termogravimétrico del óxido de silicio modificado con circonio y sulfatado en su fase precursora (6SZSM y 12SZSM) se muestran en la figura 3.3 y 3.4. Ambos materiales perdieron el 5% de su peso en la primera etapa a consecuencia de la eliminación del agua fisisorbida, 19% del peso en la segunda etapa debido a la combustión del agente estructurante y finalmente ocurre la deshidroxilación de los grupos silanoles. En esta última etapa que corresponde al intervalo de 350-600°C se presenta también la eliminación de los iones sulfatos. Minesso y col. [36] reportaron que los iones sulfatos comienzan a ser evacuados a partir de los 480°C en circonia sulfatada, por otra parte, Chen y col. [70] reportaron que en el rango de los 500-680°C los iones sulfatos son evacuados de la estructura de la MCM-41. Sin embargo, en los análisis térmicos realizados a los materiales sulfatados 6SZSM y 12SZSM en fase precursor, la eliminación de los iones sulfatos no se apreció debido a que en este rango de temperatura se presenta la deshidroxilación de los precursores [44]. Sin embargo la mayor pérdida de peso en este intervalo de temperatura comparado con el material ZSM (ver figura 3.2) infiere que gran parte de los iones sulfatos fueron evacuados por efecto del tratamiento térmico.

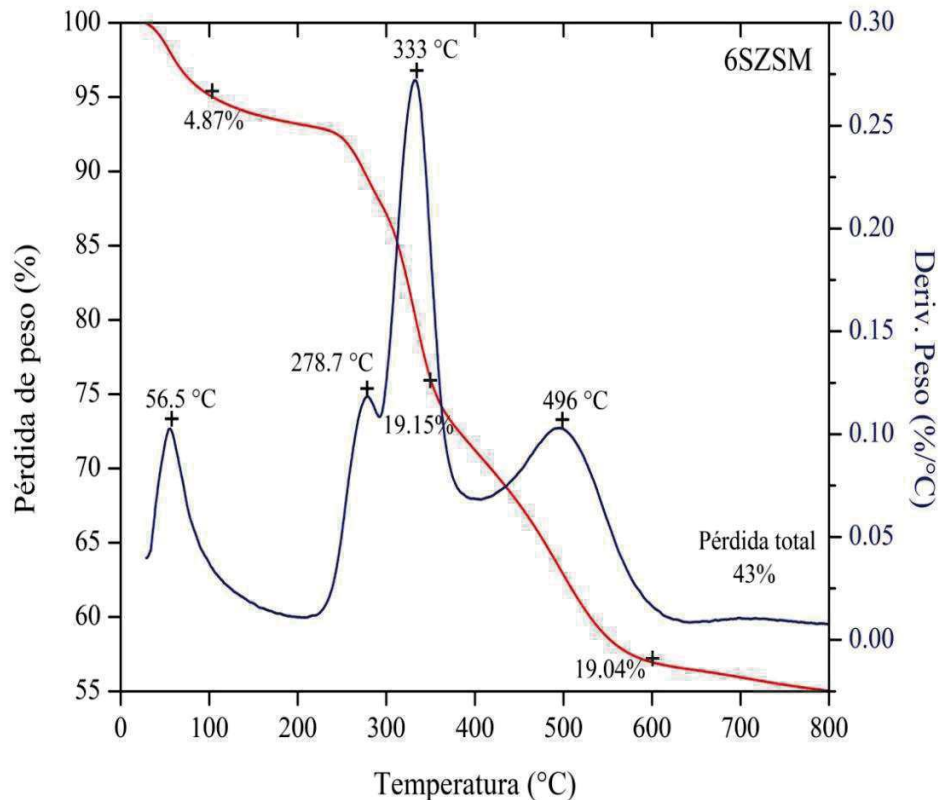


Figura 3.3. Análisis térmico (ATG-DTG) 6SZSM.

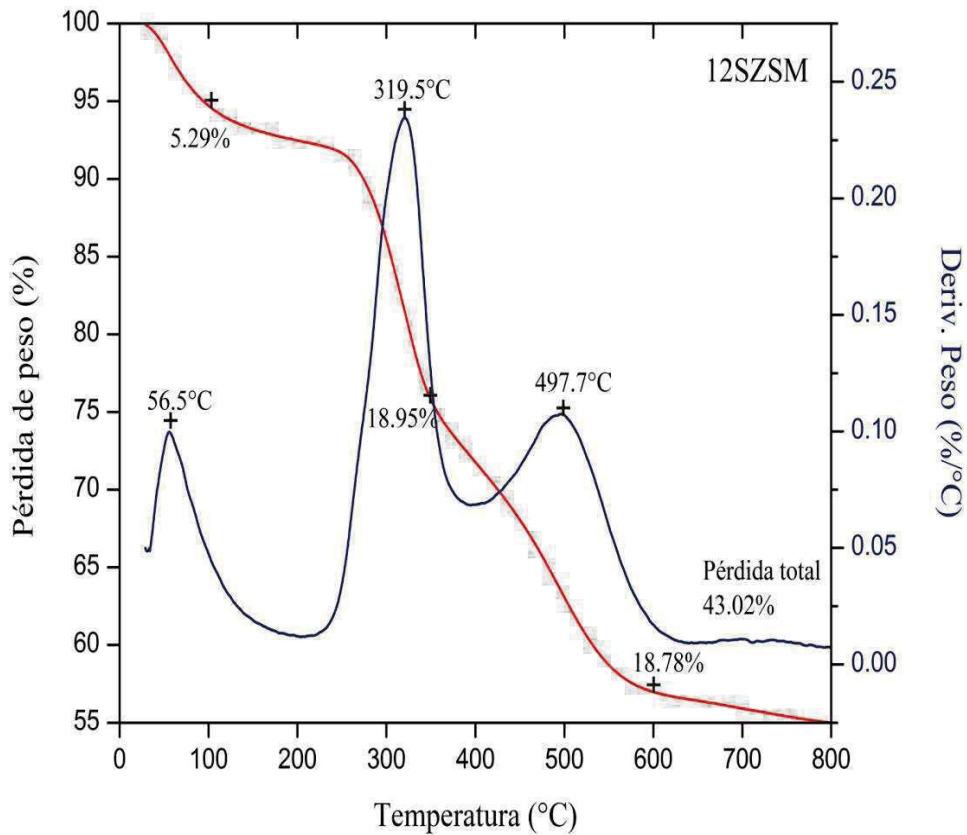


Figura. 3.4. Análisis térmico (ATG-DTG) del catalizador 12SZSM.

Para el caso del óxido de silicio modificado 3.6% mol de hafnio (HfSM), el análisis termogravimétrico presentado en la figura 3.5 la pérdida de peso es similar a lo observado en el ZSM. En el intervalo de temperatura ambiente y 100°C el material perdió el 2% de su peso y en el intervalo 100-350°C fue del 18%. La última etapa la pérdida de peso fue del 20% a causa de la eliminación de la materia orgánica residual no eliminada en el rango de 100°C y 350°C debido al efecto taponamiento de los poros del óxido de silicio provocado por la interacción de especies órgano-metálicas y por la deshidroxilación de los grupos silanoles que conllevan a la formación de enlaces Si-O-Si. [42]

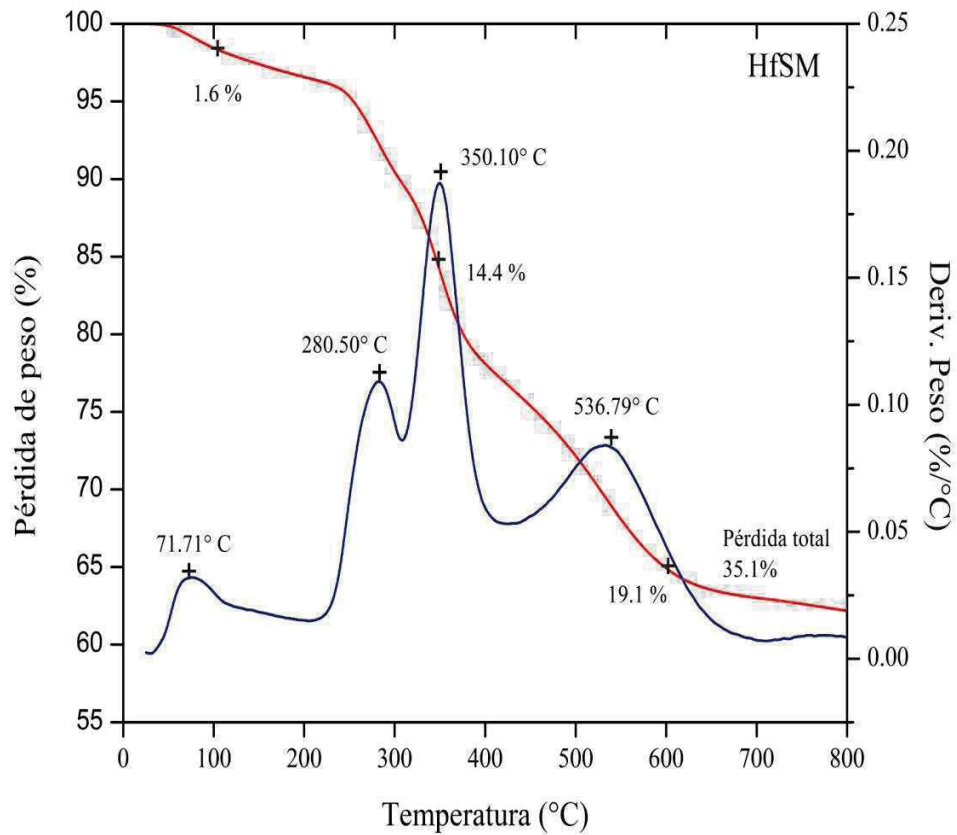


Figura 3.5. Análisis térmico (ATG-DTG) del HfSM.

La figura 3.6 y 3.7 muestran la modificación del óxido de silicio mesoporoso con mayor carga de metal (5% mol), la pérdida de peso del 5ZSM y 5HfSM en la última etapa del tratamiento térmico (350-600°C) fue ligeramente mayor que sus homólogos ZSM y HfSM. La cual se atribuye a una mayor deshidroxilación de grupos silanoles a consecuencia del incremento de la carga de metal.

La mayoría los precursores analizados presentaron una pérdida de peso de alrededor del 40% desde temperatura ambiente hasta los 600°C, seguido de una pérdida gradual de aproximadamente el 2% hasta los 800°C atribuido a la condensación de los grupos silanoles [70].

Los materiales SM, ZSM, 6SZSM, 12SZSM, HfSM, 5ZSM y 5HfSM mostraron señales intensas en la curva DTG en el rango de 50-350°C, debido a la eliminación del agua y combustión de la materia orgánica. Finalmente entre 420-650°C se observó una señal intensa que identifica la salida de materia en los materiales a consecuencia de la condensación de grupos silanoles e iones sulfatos.

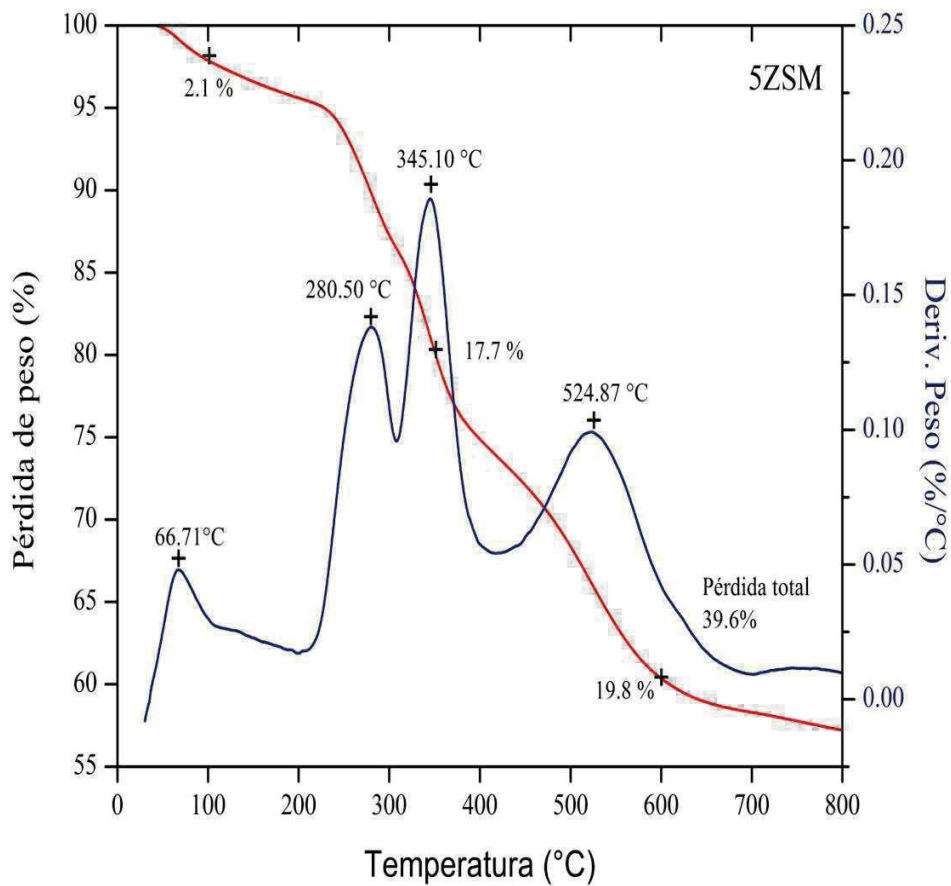


Figura 3.6. Análisis térmico (ATG-DTG) del 5ZSM.

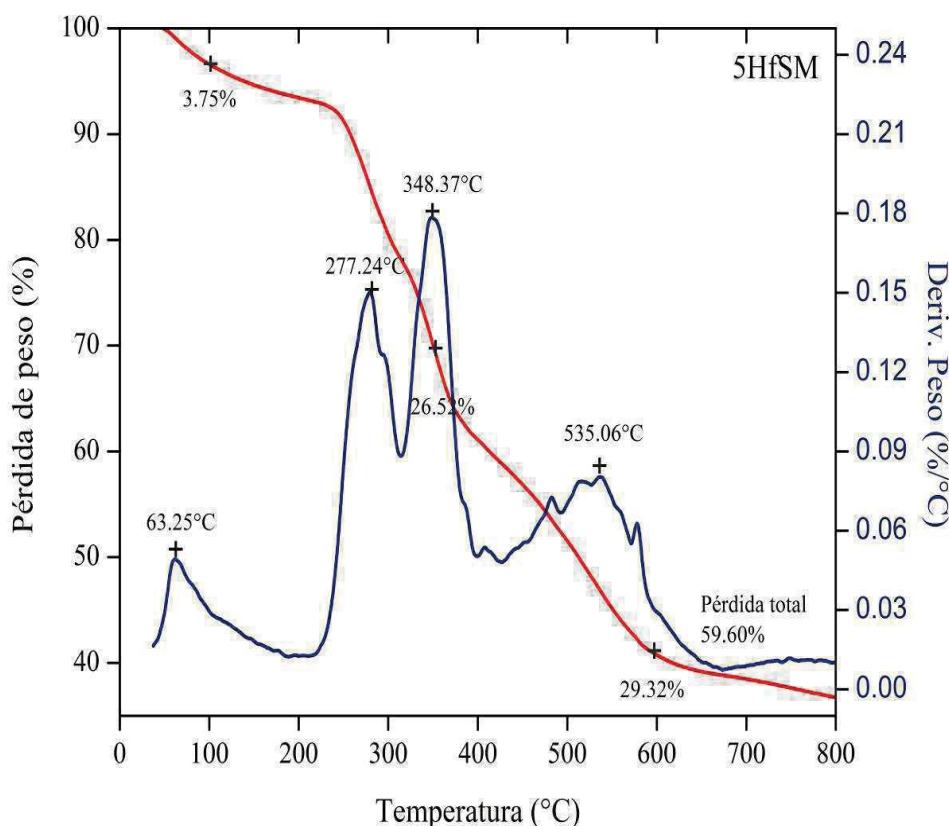


Figura 3.7. Análisis térmico (ATG-DTG) del 5HfSM.

El análisis térmico del precursor 12SZSM-2 (figura 3.8), presentó una pérdida de peso del 15% entre temperatura ambiente y 200°C como se ha discutido anteriormente esta reducción en peso es a consecuencia de la eliminación del agua fisisorbida en el material. En el intervalo de 200-350°C se registró una sola una pérdida de peso del 3% como resultado de la remoción de la materia orgánica debido al tratamiento térmico aplicado previo a la sulfatación. Finalmente en el intervalo de 350-600°C el material perdió el 7% del peso provocado por la eliminación de los iones sulfatos.

El perfil DTG realizado a este material mostró un pico centrado en 80°C relacionado con la remoción del agua ocluida en la estructura porosa del silicato, a partir de los 400°C se observó una salida gradual de materia con un máximo de salida en 571°C a consecuencia de la

eliminación de los iones sulfatos, el resultado obtenido en el análisis térmico concuerda con lo reportado por Chen y col. [70]. Sin embargo, en los materiales sulfatados en fase precursor (6SZSM y 12SZSM) las señales que corresponden a la eliminación del sulfato no se apreciaron debido a que en esta región también se lleva a cabo la deshidroxilación de los precursores.

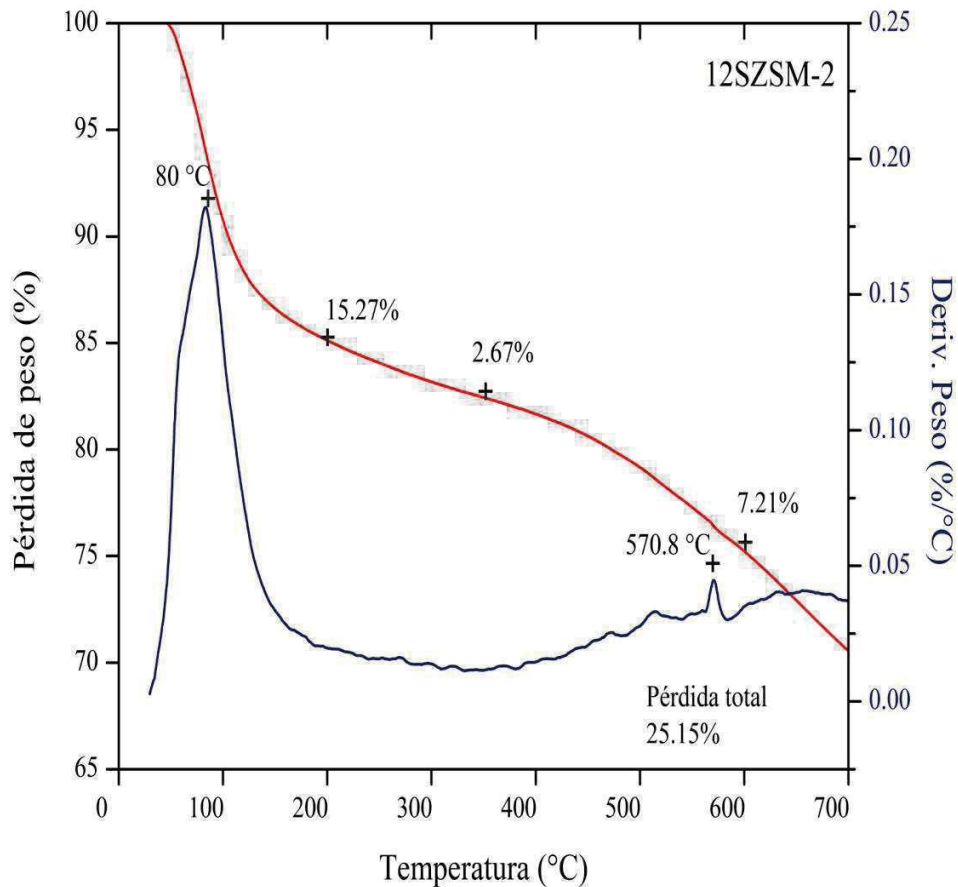


Figura 3.8. Análisis térmico (TG-DTG) del 12SZSM-2.

3.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los óxidos de silicio modificados con ZrO_2 e iones sulfatos se presentan en la figura 3.9. El SM mostró una señal de difracción en 2.5° en la escala 2θ que caracteriza a una simetría hexagonal ordenada similar a una MCM-41

[42,71]. Sin embargo, la intensidad de esta señal disminuyó y presentó un ligero corrimiento por efecto de la incorporación de átomos de circonio e iones sulfatos en los materiales ZSM y 6SZSM infiriendo una distorsión en el arreglo ordenado del SM, con mayor carga de iones sulfatos y de metal dopante se obtienen materiales amorfos tal como se exhibe en el difractograma de rayos X de los materiales 12SZSM, 12SZSM-2 y 5ZSM. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Jiang y col. [21] en la cual observaron que al incrementar el contenido de óxido de circonio sobre la MCM-41 el arreglo estructural se colapsa.

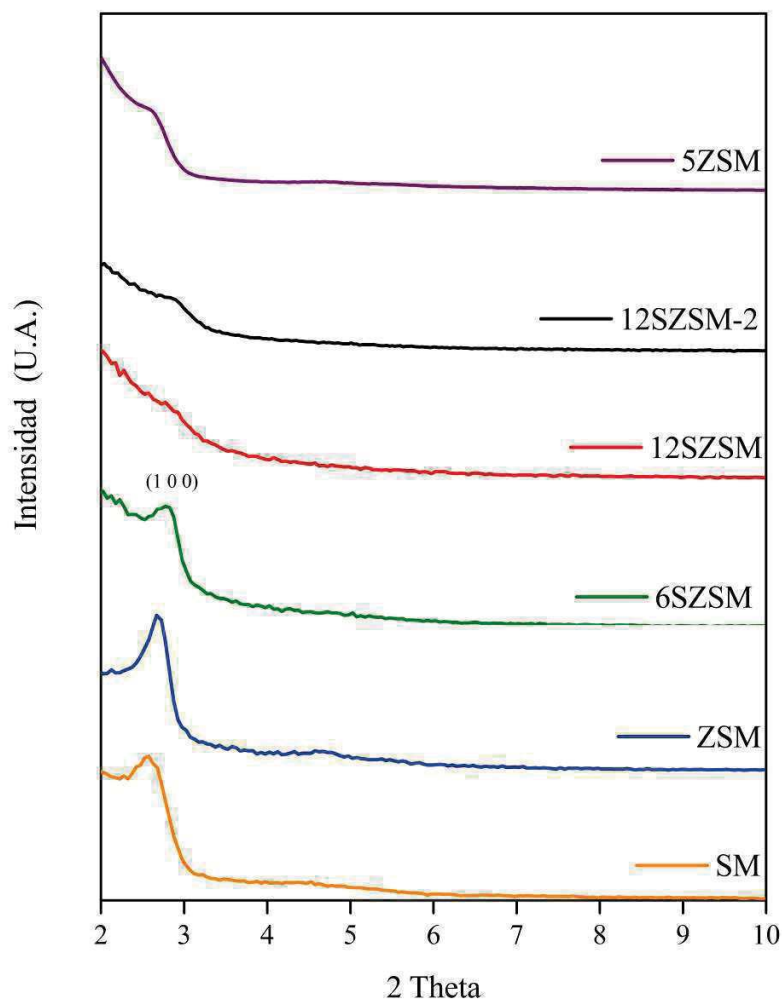


Figura 3.9. Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificado con circonio e iones sulfatos, tomado a bajos ángulos.

En la figura 3.10 se presenta el patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio puro usado como referencia para indicar su fase más importante en catálisis heterogénea [72]. En la figura 3.11 se presenta los patrones de difracción de rayos X del óxido de silicio modificado con circonio los cuales exhiben picos de difracción en 30.2° , 34.8° , 50.4° , y 60.2° en la escala 2 theta que indexan al óxido de circonio con estructura tetragonal [33]. El material 5ZSM, mostró señales de difracción más intensas en comparación con los catalizadores ZSM, 6SZSM, 12SZSM y 12SZSM-2 indicando que a mayor cantidad de metal se promueve en mayor extensión la cristalinidad del ZrO_2 . Caso contrario se observó en el difractograma del material 12SZSM-2 en la cual la cristalinidad del óxido de circonio disminuyó abruptamente por la presencia de una mayor carga de sulfato, este comportamiento se observa cuando se dopa el óxido de circonio puro con iones sulfato u otros agentes, los cuales causan una reducción en el tamaño de cristal.

Todos los materiales presentaron un pico ensanchado en $\sim 22^\circ$ en la escala 2 theta que identifica la formación de un óxido de silicio amorfo, esta señal disminuyó su intensidad cuando se incorporan los iones dopantes pero sólo el material SM presentó una señal adicional en 31° en la escala 2 theta que también corresponde a la sílice [73].

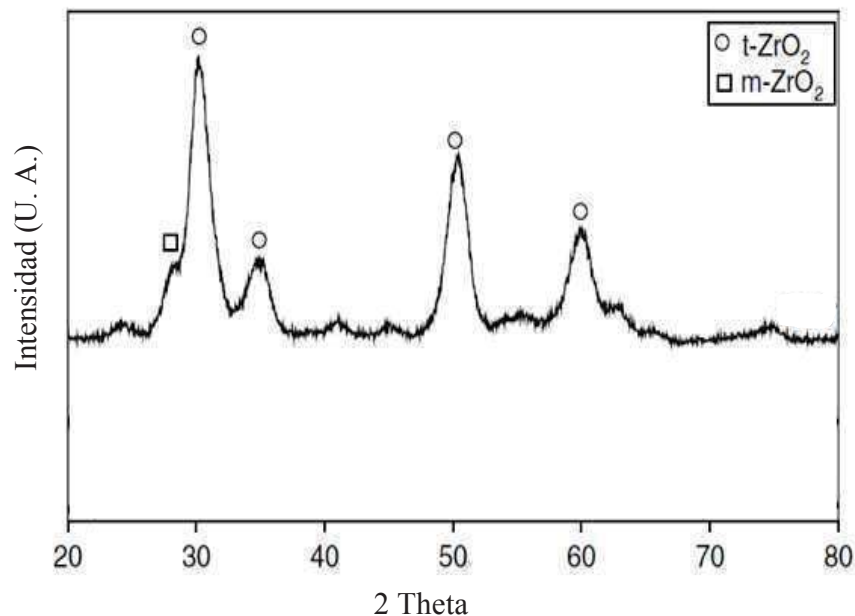


Figura 3.10. Difracción de rayos X del óxido de circonio. [72]

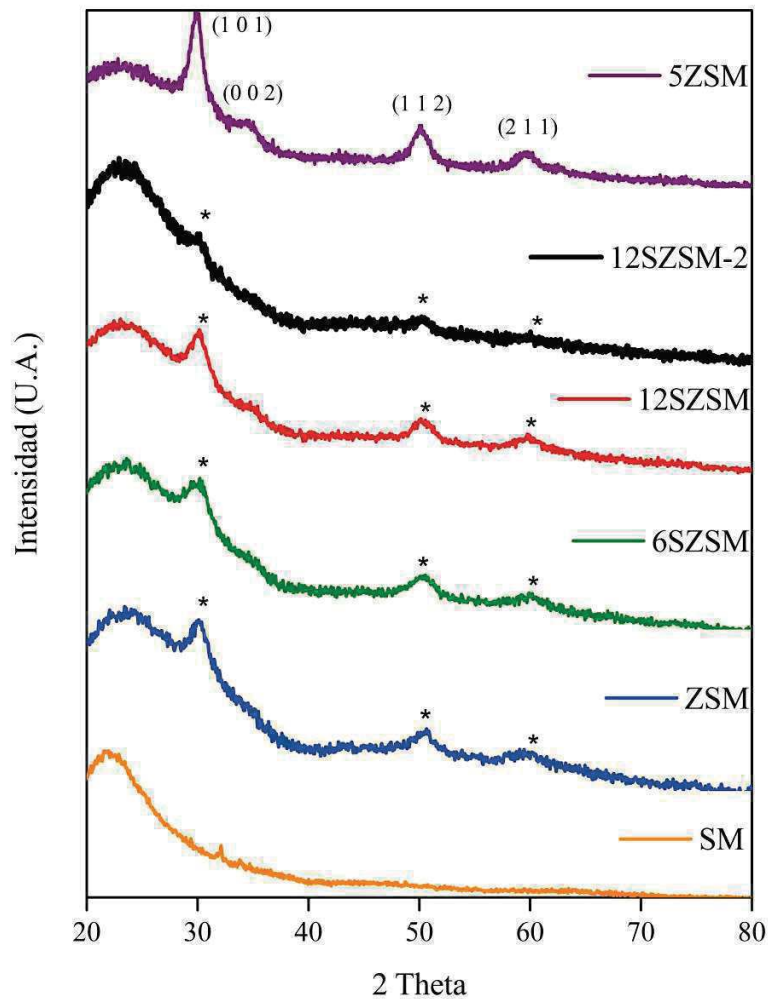


Figura 3.11. Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificado con óxido de circonio e iones sulfatos, tomado a altos ángulos.

Los patrones de difracción de rayos X de la figura 3.12 corresponden al óxido de silicio modificado con hafnio. El material HfSM presentó un pico amplio en el rango de $1.5\text{-}3^\circ$ en la escala 2 theta atribuido a un carente arreglo hexagonal. Este arreglo estructural poco ordenado se perdió cuando una porción del material HfSM fue impregnado con 12% en peso teórico de iones sulfatos y sometido a un segundo tratamiento térmico a 500°C por 3 h. También, con mayor carga de HfO_2 sobre el óxido de silicio se obtuvo un material con estructura amorfa.

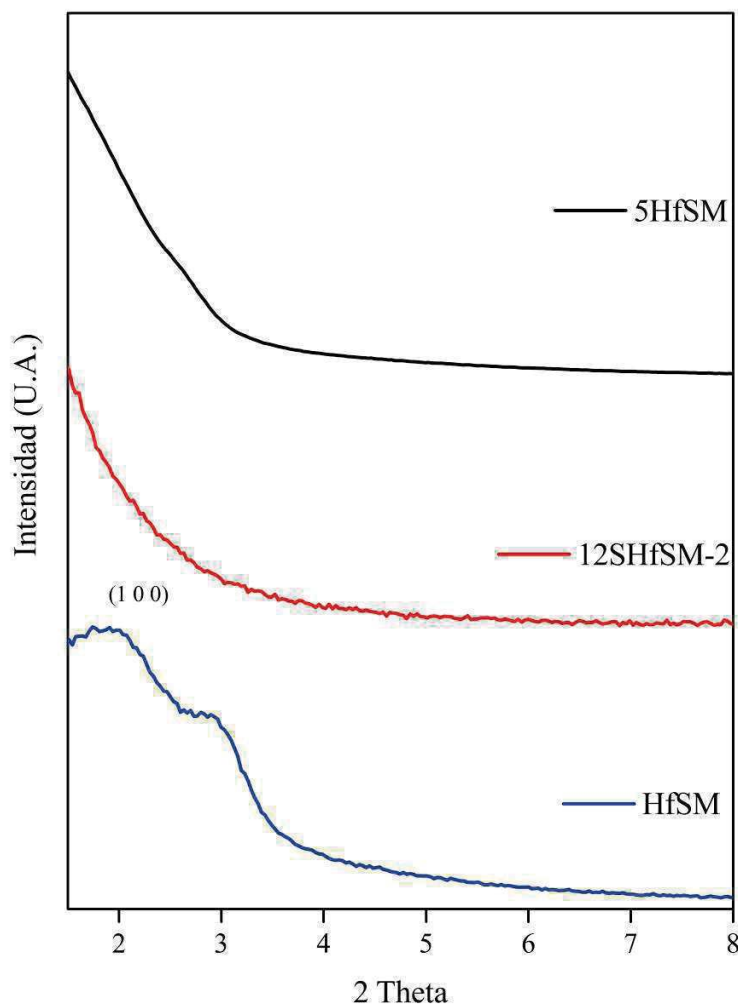


Figura 3.12. Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicatos modificados con óxido hafnio e iones sulfatos, tomados a bajos ángulos.

La figura 3.13 muestra el difractograma a altos ángulos de los catalizadores HfSM, 5HfSM y 12SHfSM-2 y ninguno presentó el desarrollo de alguna fase cristalina del HfO_2 , probablemente debido a: 1) la gran compatibilidad interfacial entre el HfO_2 y el SiO_2 permitió una distribución homogénea del metal sobre la estructura del SiO_2 , o bien 2) debido a la baja temperatura de calcinación la cual no permitió la formación de alguna fase cristalina del HfO_2 , Kim y col. [74] reportaron recientemente que el óxido de hafnio cristaliza a temperaturas superiores a 900°C . El mapeo por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) ayudará a dar una conclusión sobre cual aseveración es la más acertada.

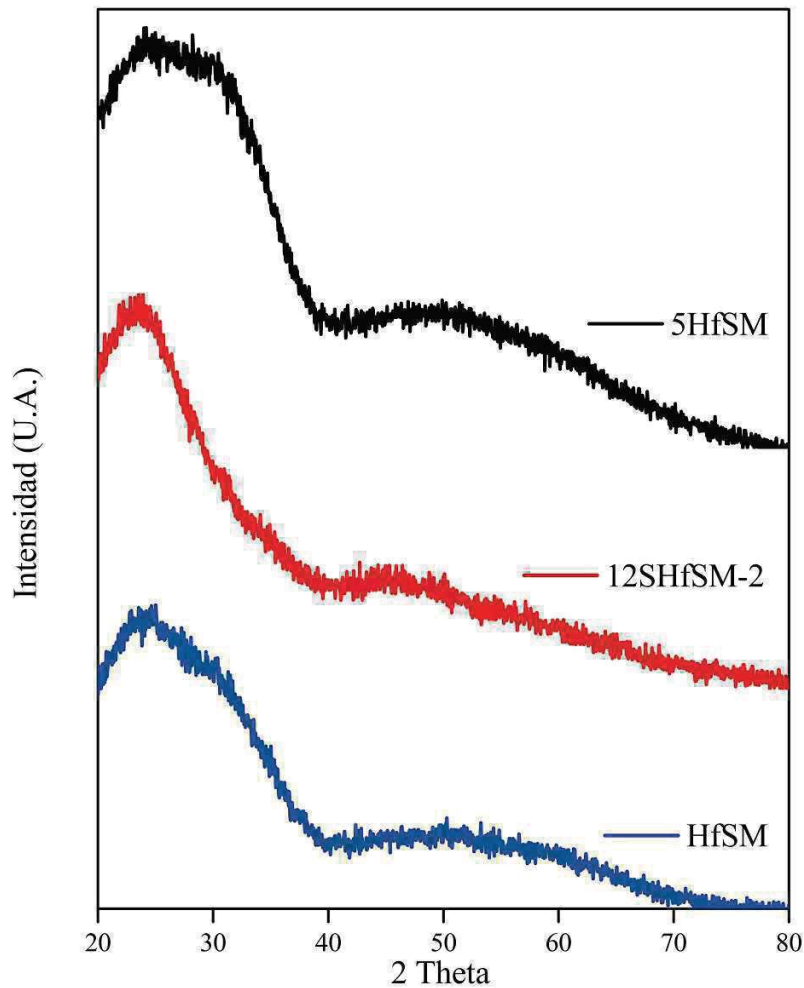


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos X del óxido de silicio modificados con óxido hafnio e iones sulfatos, tomados a altos ángulos.

3.3. Fisisorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados se presentan en la figura 3.14. Los materiales ZSM, 6SZSM, 12SZSM, 12SZSM-2 y 5ZSM exhiben una isoterma de tipo IV característico de materiales mesoporosos, únicamente el material SM presentó un cambio de isoterma a tipo V que identifica a un sólido constituido por mesoporos y macroporos, este tipo de isoterma es similar a la tipo III [64]. Por análisis termogravimétrico también se pudo observar la porosidad variable del SM. En la curva DTG

la señal en el intervalo de 100-350°C es muy amplio en comparación con el óxido de silicio modificado con los iones dopantes infiriendo que este material posee poros de tamaño heterogéneo. Por otra parte, el ZSM presentó una etapa de condensación capilar aguda a presión relativa (P/P_0) = $\sim 0.2-0.4$, evidenciando un material constituido por poros de tamaño uniforme, mientras que el resto de los materiales no presentaron esta flexión tan marcada.

El ciclo de histéresis observado en las muestras es de tipo variado; para el caso del SM fue de tipo H3 característico de un material poroso que forma aglomerado de partículas en forma de placas que conlleva a la formación de poros en forma de rendijas con distribución de tamaño no uniforme. El material ZSM presentó un lazo de histéresis parecido a tipo H1 que caracteriza a un material con tamaño de poros uniforme pero a la vez también se puede considerarse como tipo H3 ligeramente modificado. El resto de los materiales 6SZSM, 12SZSM, 12SZSM-2 y 5ZSM presentaron histéresis de tipo H3 [64].

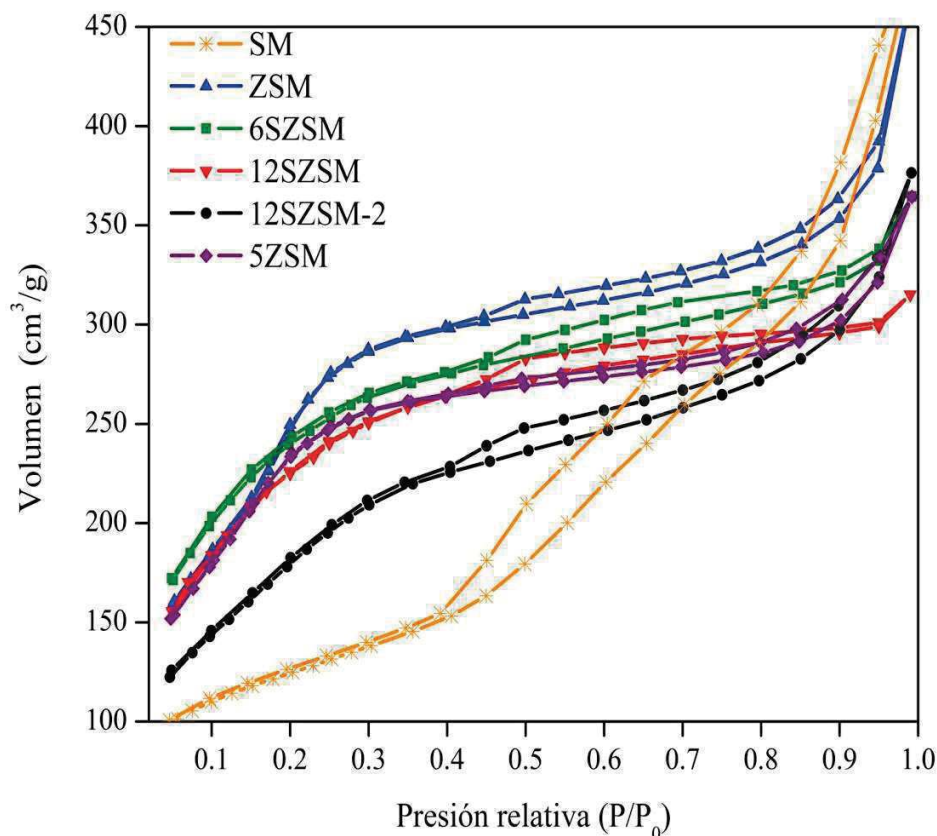


Figura 3.14. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 de los óxidos de silicio modificados con 3.6%, 5% mol de circonio e iones sulfatos.

La figura 3.15 muestra la distribución del tamaño de poro de los compositos. El material SM presentó un tamaño de poro de 43 Å pero por efecto de la presencia de los iones dopantes en la estructura del SM el tamaño de poro se redujo hasta aproximadamente 20 Å para los compositos ZSM, 6SZSM, 12SZSM y 5ZSM, el cambio abrupto en el tamaño de poro se atribuye a la formación de cristales de óxido de circonio dentro o fuera de la porosidad del SiO₂ confirmado por DRX en la figura 3.11. Para el caso de los SiO₂ modificado con circonio y sulfatado en fase precursor (6SZSM, 12SZSM) no se apreció un cambio significativo en cuanto al tamaño de poro, probablemente debido a que gran parte de los iones sulfatos fueron eliminados en la etapa de calcinación. Únicamente el 12SZSM-2 se observó un ligero cambio en el tamaño de poro promedio a consecuencia de una mayor cantidad de iones sulfatos retenidos en la estructura del óxido de silicio que provocó el desgaste en la pared porosa por efecto del ácido sulfúrico (H₂SO₄).

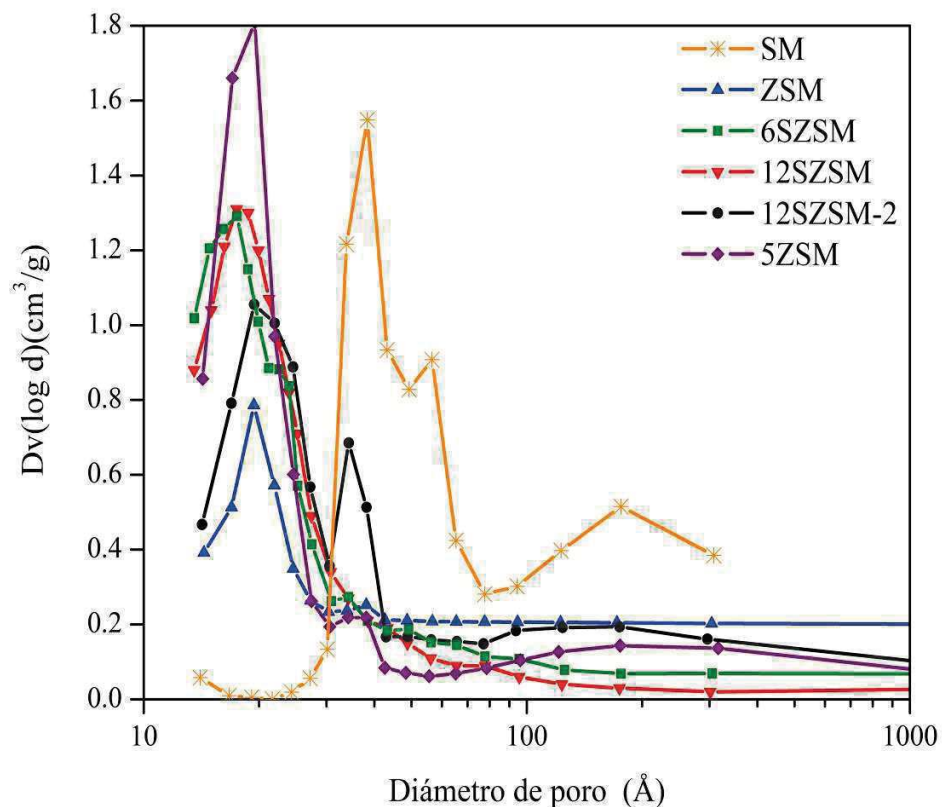


Figura 3.15. Distribución del tamaño de poro del óxido de silicio modificado con los iones dopantes.

La figura 3.16 presenta los resultados de BET del óxido de silicio dopado con hafnio. Los materiales HfSM y 5HfSM mostraron una isoterma de tipo IV con histéresis de tipo H3. El diámetro de poro fue 26 y 22 Å respectivamente, pero al sulfatar el material HfSM y repetir el tratamiento térmico a 500°C el material resultante (12SHfSM-2) presentó un cambio de isoterma a tipo III, que caracteriza a un sólido macroporoso con tamaño de poro promedio de alrededor de 64 Å.

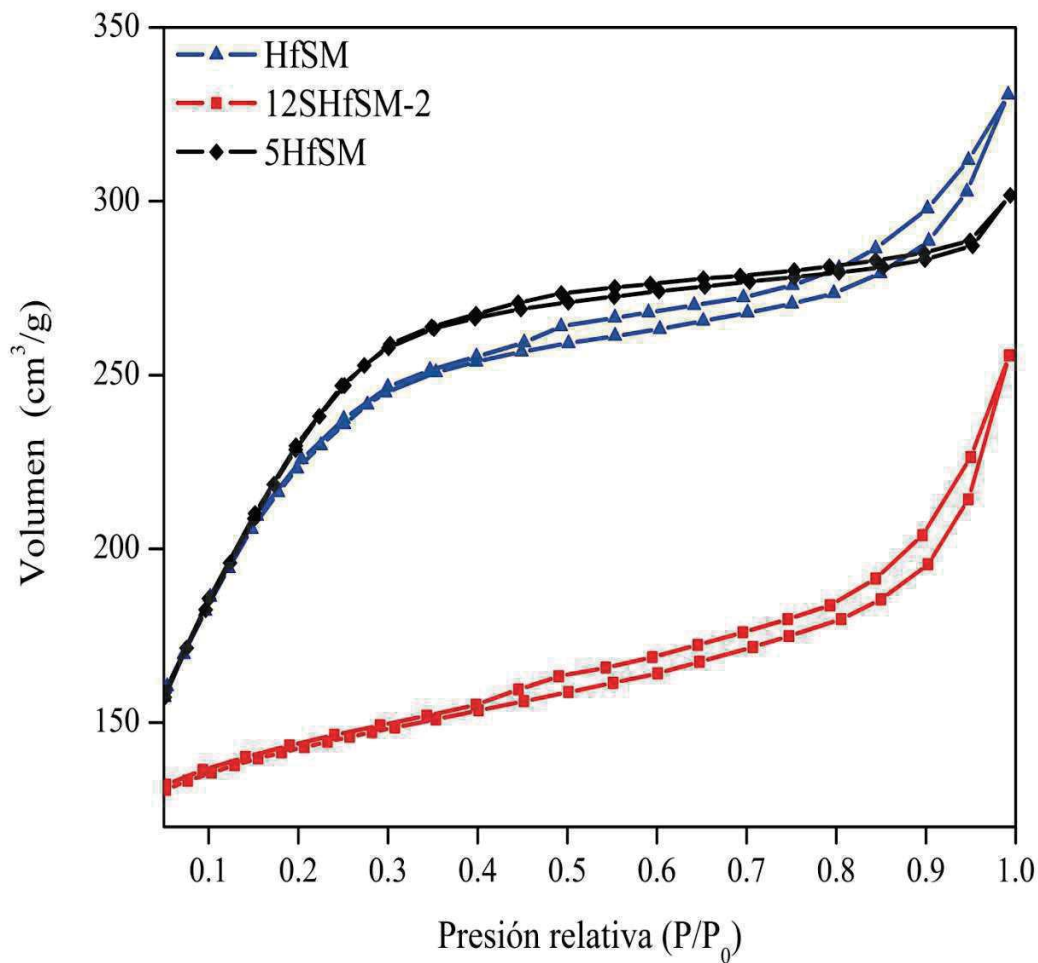


Figura 3.16. Isothermas de adsorción- desorción de N₂ del óxido de silicio dopado con hafnio e iones sulfatos.

Los óxido de silicio modificados con hafnio (HfSM y 5HfSM) sufrieron un ligero cambio en cuanto al tamaño de poro, pero la impregnación de HfSM con ácido sulfúrico provocó una variación en la distribución del tamaño de poro del material (12SHfSM-2) atribuido al ácido usado para incrementar la acidez del catalizador y se reflejó en el incremento del tamaño de poro como se muestra en la figura 3.17. El desgaste y destrucción del arreglo estructural del silicato fue provocado por el ácido sulfúrico y el segundo tratamiento térmico al cual fue sometió el material, probablemente una fuente de sulfatos menos agresivo podría mitigar este fenómeno. En el presente trabajo no se sintetizó el HfO_2 puro pero en la literatura se reporta que este óxido tiene un área superficial de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 47 \AA [50].

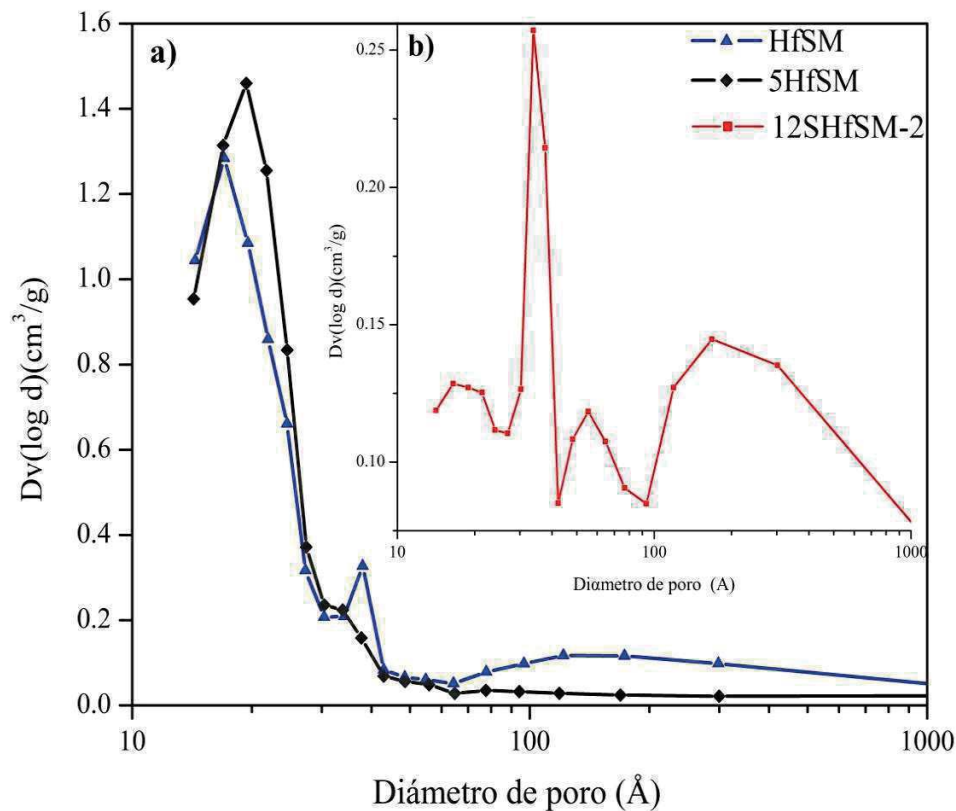


Figura 3.17. Distribución del tamaño de poro del SiO_2 : a) modificado con 3.6% y 5% mol de hafnio, b) modificado con 3.6% mol de hafnio e iones sulfatos y sometido a un segundo tratamiento térmico.

La tabla 3.2 muestra los parámetros texturales determinados por el método BET y BJH. El área específica del óxido de silicio (SM) fue de $337 \text{ m}^2/\text{g}$ con diámetro de poro de 43 \AA , estos parámetros texturales cambiaron cuando en la etapa de síntesis se modificó óxido de silicio con 3.6% mol de circonio y por efecto de la temperatura de calcinación se formó el óxido de circonio con fase anatasa (ver figura 3.11). Este óxido metálico presenta cierto grado de porosidad que sumado a la porosidad del SM y a la formación de nuevas cavidades en el óxido de silicio a consecuencia del crecimiento de cristales de óxido de circonio da como resultado un incremento en el área específica del material ZSM a $820 \text{ m}^2/\text{g}$, este comportamiento también fue observado en el material HfSM. Por otra parte, el diámetro de poro se redujo por la presencia de los óxidos metálicos formado dentro de la porosidad del SM. El área específica del ZSM es muy similar a lo reportado por Sepehrian y col. [42] para el material Zr/MCM-41 que desarrollo un área específica de $788 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 25 \AA . Jiménez y col. [44], también reportaron datos texturales cercanos a los obtenido en el presente trabajo, solo que ellos sintetizaron la MCM-41 dopada con 10% en peso de circonio, el cual desarrollo un área superficial de $683 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de 31 \AA , pero al aumentar la carga de metal sobre la MCM-41 el área específica decrecía abruptamente hasta $246 \text{ m}^2/\text{g}$. Caso contrario ocurrió con los materiales bajo estudio que al incrementar el contenido hasta 5% mol de metal (Zr y Hf) sobre el óxido de silicio y después de la etapa de calcinación se observó un incremento del área específica de los materiales 5ZSM y 5HfSM en comparación con sus homólogos (ZSM y HfSM).

Los materiales 12SZSM-2 y 12SHfSM-2 presentaron una caída de área específica mayor que la presentada por los materiales 6SZSM y 12SZSM, atribuido a una mayor cantidad de iones sulfatos retenidos en la porosidad de los compositos, mientras que los materiales que fueron sulfatados en fase precursora no presentaron un cambio significativo.

Tabla 3.2. Parámetros texturales de los catalizadores preparados.

Catalizadores	S_{BET} (m^2/g)	D_p (\AA)	V_p (cm^3/g)
SM	337	43	0.71
ZSM	820	20	0.74
6SZSM	830	15	0.52
12SZSM	802	17	0.47
12SZSM-2	670	19	0.58
5ZSM	837	19	0.56
HfSM	782	17	0.47
12SHfSM-2	152	64	0.24
5HfSM	831	17	0.45

3.4. Microscopía electrónica de barrido.

Con el objetivo de conocer la morfología de los materiales preparados por el método no hidrotérmico se tomaron diferentes imágenes por microscopía electrónica de barrido en diferentes zonas de las muestras y a diferentes magnificaciones y son presentadas en el anexo 2. La figura 3.18 corresponde a la micrografía del SM tomada a una amplificación de 1,000X, y se observa que el material es muy poroso constituido por aglomerado de partículas con morfología irregular que conlleva a la formación de cavidades de tamaños variables, esta morfología se correlaciona con lo observado mediante los análisis BET reportado en el gráfico de la figura 3.15, donde se observó que el SM posee una distribución de tamaño de poros que caen en la clasificación de un material constituido por mesoporos y macroporos.

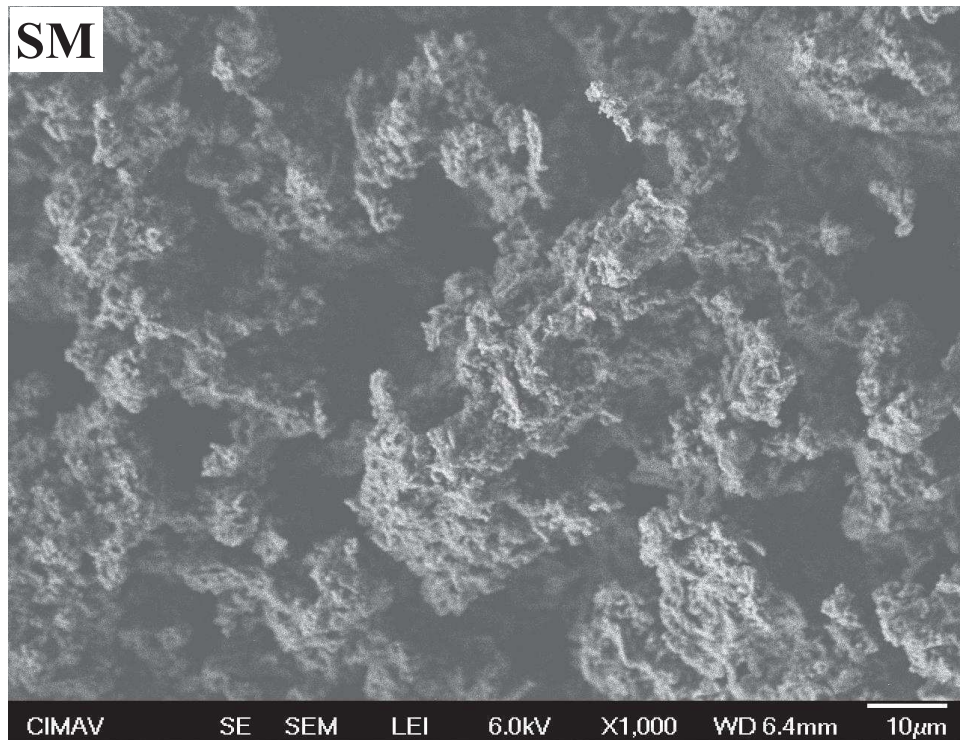


Figura 3.18. Microscopia electrónica de barrido del óxido de silicio puro tomadas a 1000X.

La figura 3.19 muestra la morfología del óxido de silicio dopado con 3.6% mol de circonio (ZSM). Básicamente no existe un cambio significativo en la morfología del material, sigue preservándose el aglomerado de partículas, sin embargo, el tamaño de las partículas individuales es más uniforme en comparación con el tamaño de partículas observadas en el material SM. La uniformidad en el tamaño de las partículas también fue observado y discutido en el análisis BET. La correlación entre ambas técnicas de caracterización proporcionan un mayor fundamento a la discusión sobre la distribución del tamaño de poro.

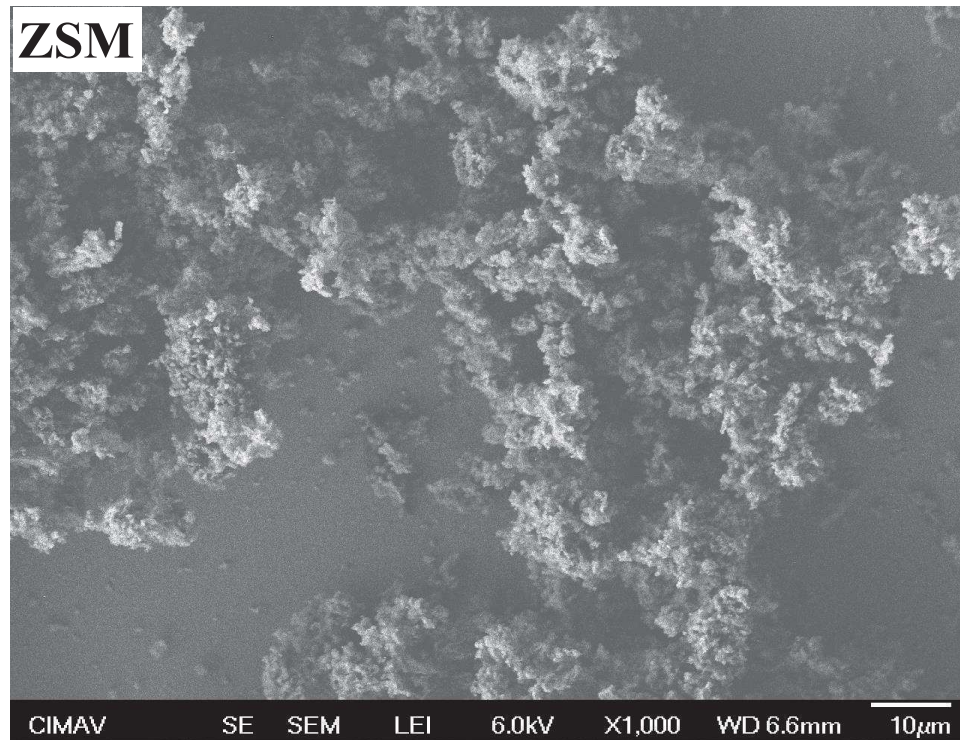


Figura 3.19. Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio.

La figura 3.20 corresponde al mapeo general del ZSM y se observó que en algunas secciones de la muestra los elementos estaban distribuidos homogéneamente, sin embargo, en algunas secciones había segregación principalmente del circonio. En la sección donde hubo una distribución homogénea de los elementos Si, O y Zr se le realizó el análisis EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) presentado en la figura 3.21 y en correlación con el mapeo se confirmó la presencia del metal dopante, además, el análisis proporcionó la cuantificación de los elementos y cabe mencionar que el contenido del circonio es muy próximo a lo calculado para modificar al SiO_2 en la etapa de síntesis (3.6% de mol de Zr a partir de la fuente de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

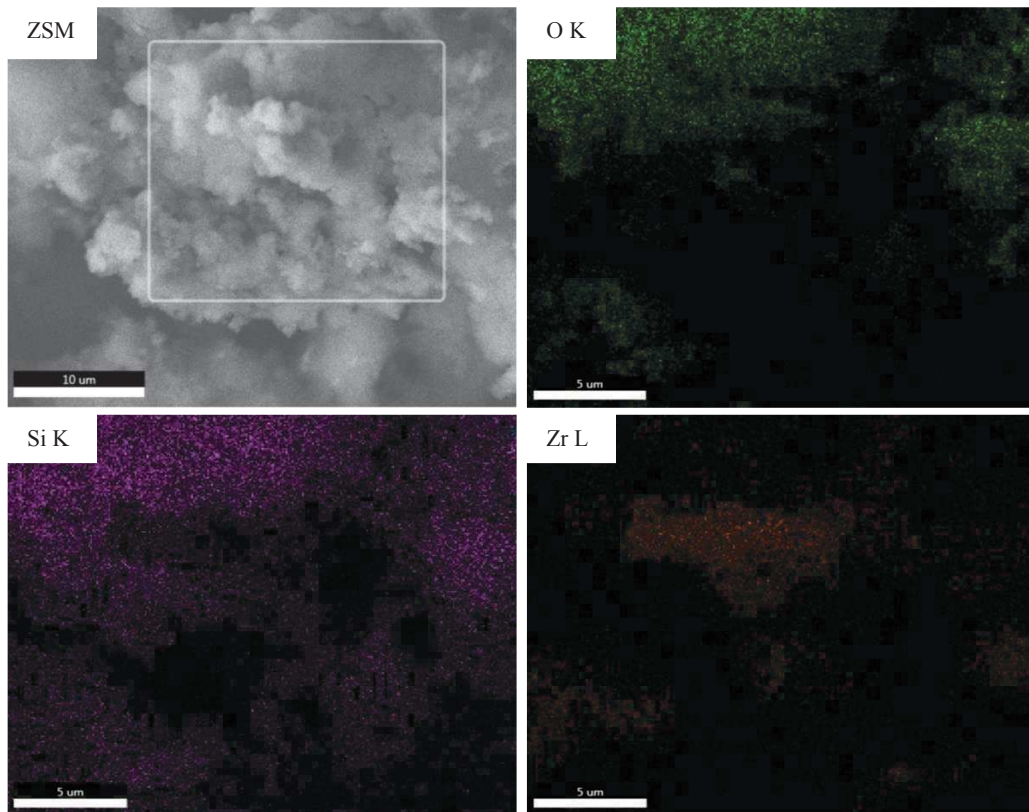


Figura 3.20. Mapeo general óxido de silicio modificado con 3.6% mol circonio.

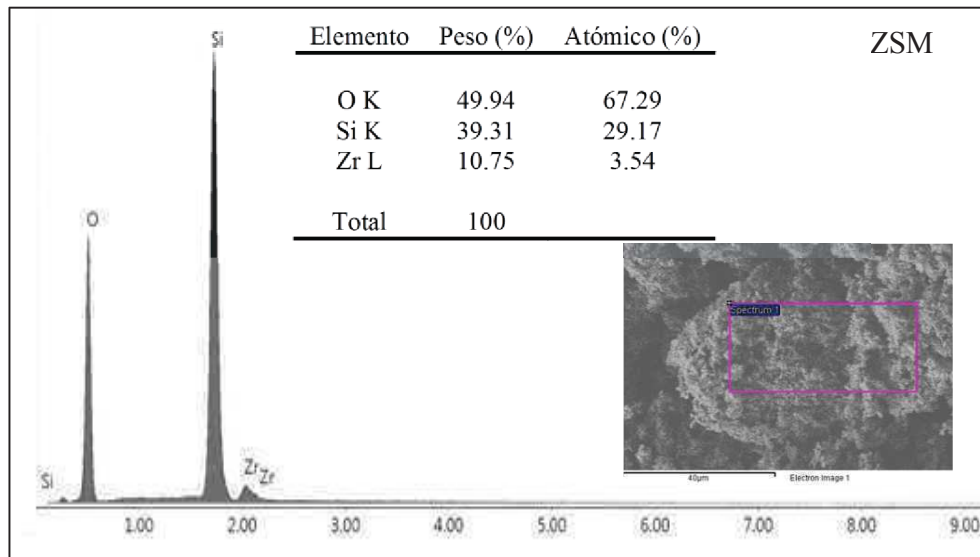


Figura 3.21. Espectroscopía de dispersión de energía del óxido de silicio dopado con 3.6% mol de circonio.

La micrografía del óxido de silicio dopado con circonio y 6% en peso teórico de iones sulfatos se muestra en la figura 3.22 y en la figura 3.23 la del mismo material pero con mayor contenido de iones sulfatos (12% en peso de SO_4^{-2}). Posterior a la etapa de sulfatación, los precursores fueron sometidos a un tratamiento térmico a 600°C para formar la estructura del SM y el óxido de circonio con estructura tetragonal, sin embargo, por efecto de la temperatura de calcinación gran parte de los iones SO_4^{-2} fueron evacuados del sólido mesoestructurado por lo cual la morfología no sufrió un cambio tan notable, ambos materiales siguen constituidos por aglomerados de partículas. La aseveración de que una parte de los iones SO_4^{-2} aun son retenidos en la estructura del soporte después del tratamiento térmico se sustenta en el análisis BET que reveló una disminución del área específica y diámetro de poro del ZSM y en correlación con mapeo EDS se determinó que efectivamente los materiales 6SZSM y 12SZSM aun retienen iones sulfatos.

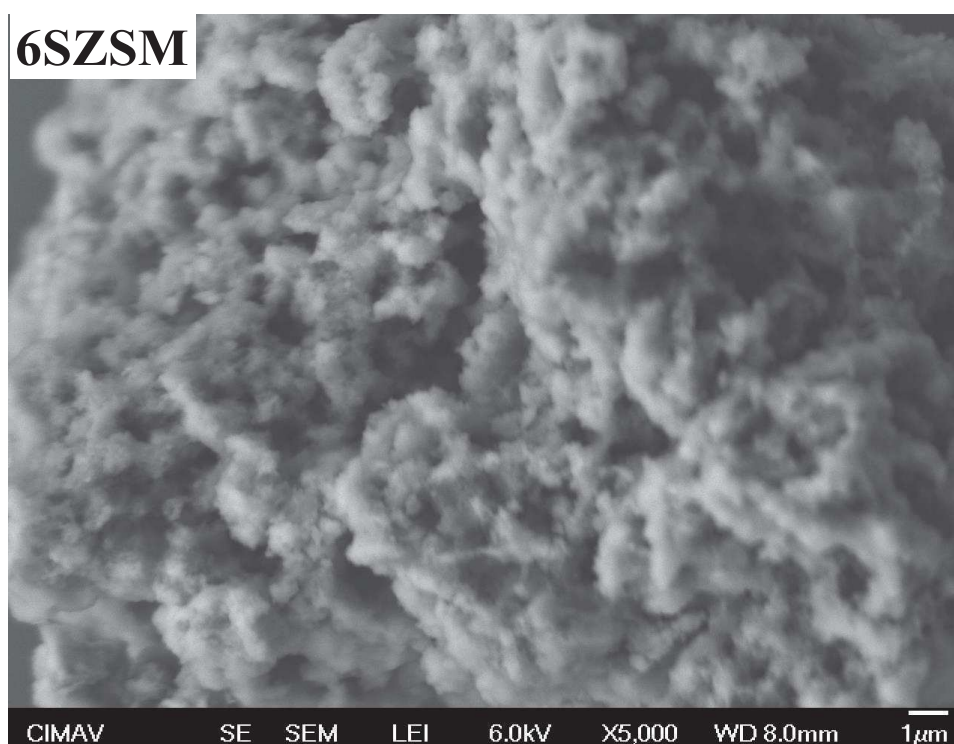


Figura 3.22. Microscopía electrónica de barrido SiO_2 modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado en fase precursor con 6% en peso de iones SO_4^{-2} .

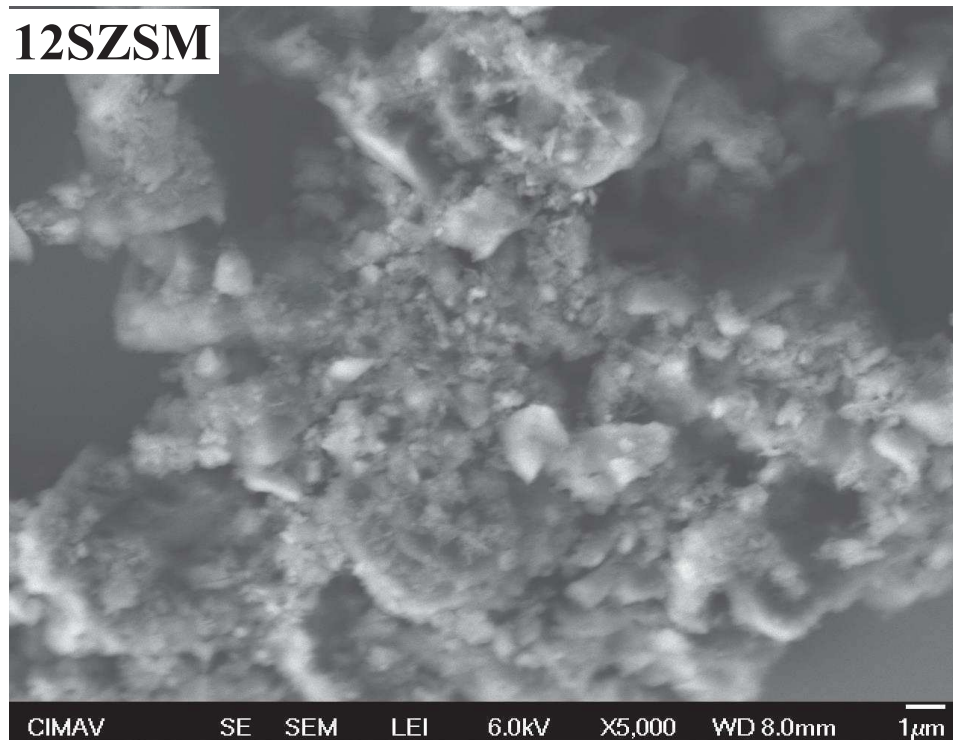


Figura 3.23. Microscopía electrónica de barrido SiO_2 modificado con 3.6% mol de circonio e impregnado en fase precursor con 12% en peso de iones SO_4^{2-} .

El análisis EDS de la figura 3.24 corresponde al óxido de silicio dopado con 3.6% mol de circonio e impregnado con 12% en peso de iones SO_4^{2-} (12SZSM). El análisis permitió observar que en algunas secciones de la muestra los elementos dopantes azufre (S) y circonio (Zr) se encontraban en baja proporción e incluso había zonas donde carecían de ellos. Pero al realizar la cuantificación de los elementos en la zona donde había buena homogenización se determinó que el contenido de Zr es próximo a lo registrado en el EDS del ZSM de la figura 3.21, pero el contenido del elemento S fue en baja proporción probablemente atribuido al efecto de la temperatura de calcinación que provocó la evacuación de los iones sulfatos anteriormente discutido en la sección de análisis térmicos (TG-DTG) pero también el estudio realizado por Ejtemaei y col. [75] a una circonia sulfatada confirma que los iones SO_4^{2-} son evacuados de la estructura de la circonia a partir de los 500°C . Basado en estudios sobre

catalizadores sulfatados se confirma que la temperatura de calcinación es la responsable del bajo contenido del elemento S en el material 12SZSM.

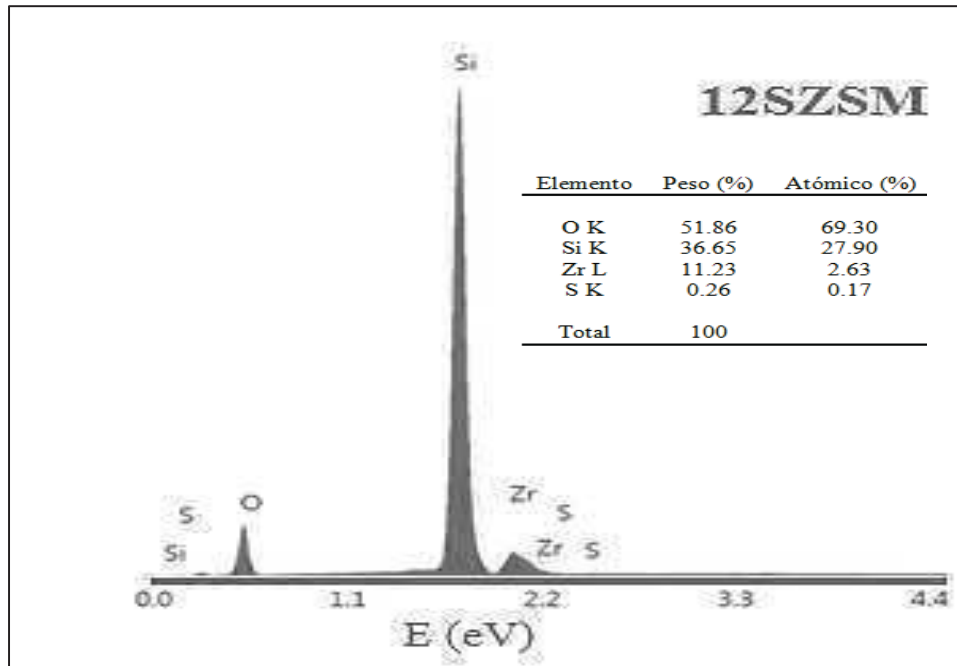


Figura 3.24. Espectroscopía de dispersión de energía del 12SZSM.

El uso de los catalizadores en reacciones demandantes de acidez generó la necesidad de emplear un método diferente para obtener catalizadores sulfatados. Para este estudio se tomó una porción del catalizador ZSM y se impregnó con 12% en peso de iones SO_4^{2-} por la técnica de humedad incipiente. La morfología del material resultante (12SZSM-2) se exhibe en la figura 3.25 y se observa que el método de impregnación provocó un cambio en el tamaño de las partículas. Los conglomerados desarrollados son de tamaño variable que dieron origen a cavidades grandes que conlleva a un incremento en la distribución del tamaño de poro (ver figura 3.17b). Por otra parte, en las micrografías también se distinguen pequeños puntos de color blanco que se atribuyen a una mayor concentración de iones SO_4^{2-} en comparación con el material 12SZSM.



Figura 3.25. Microscopía electrónica de barrido ZSM sulfatado con 12% en peso de iones sulfatos y calcinado a 500°C por 3 h.

En la figura 3.26 se presenta el mapeo general de este material y se observó que la distribución de los elementos que constituyen al material es más homogénea y existe mayor cantidad del elemento S sobre la estructura del SiO_2 . La cuantificación de los elementos Si, O, Zr y S se hizo por análisis EDS con la finalidad de determinar la cantidad de iones sulfatos retenidos. El espectro generado (figura 3.27) presentó una señal más intensa en el elemento (S) en comparación con el espectro de la figura 3.24 confirmando que al utilizar este método de sulfatación existe mayor cantidad de iones SO_4^{2-} retenidos en la estructura mesoporosa del óxido de silicio modificado con óxido de circonio que cuando se sulfata en fase precursor. Los porcentajes en peso de los elementos son mostrados en la tabla anexada al margen derecho del espectro.

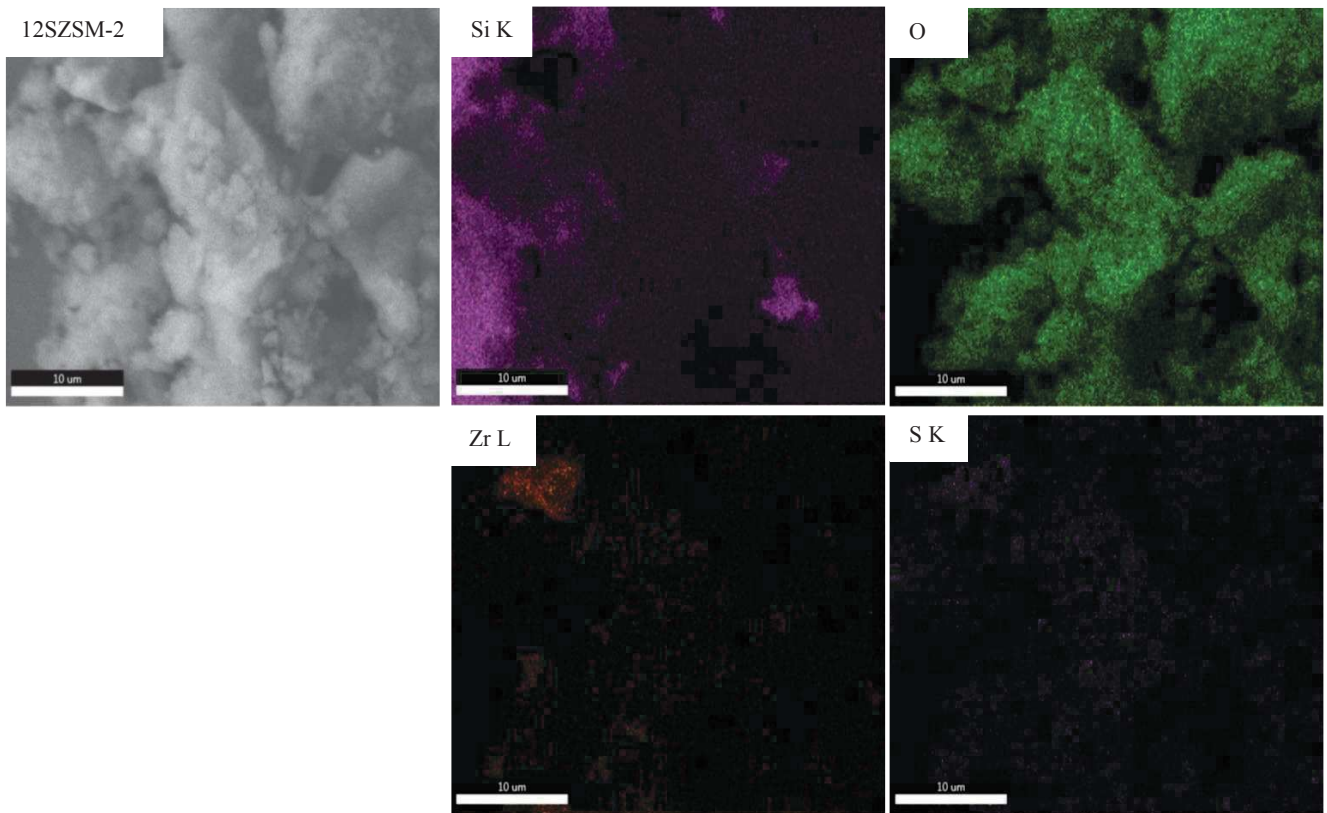


Figura 3.26. Mapeo general del 12SZSM-2.

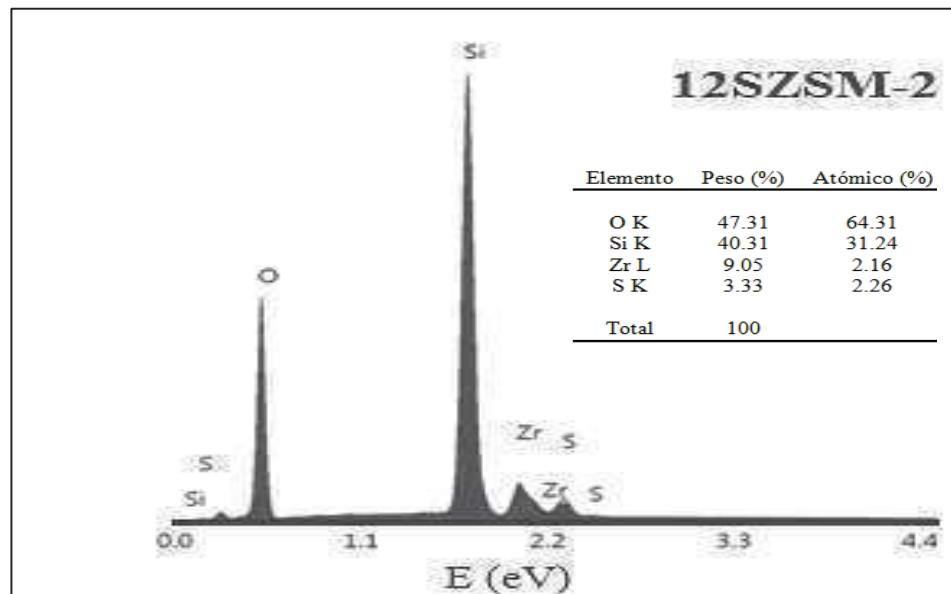


Figura 3.27. Espectroscopía de dispersión de energía ZSM sulfatado con 12% en peso teórico de iones sulfatos.

La morfología del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio se presenta en la figura 3.28. La micrografía fue tomada a una amplificación de 5,000X y en ella se observa que el material conserva la morfología que su homólogo (ZSM) pero una mayor formación de cavidades son la causa de que este material registre mayor área específica determinada por análisis BET.

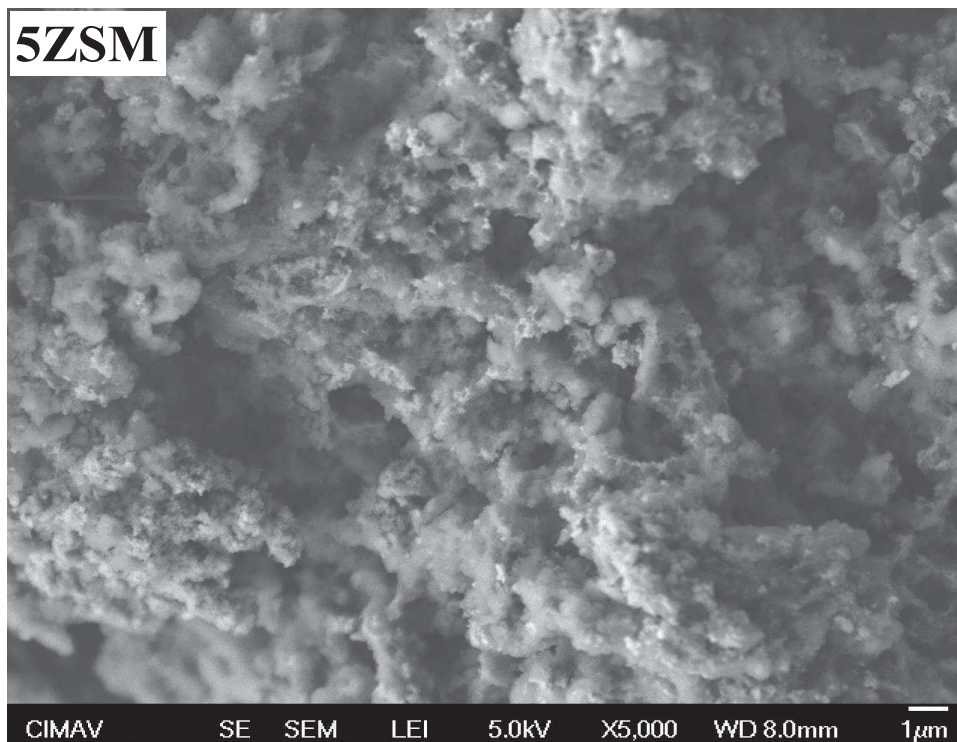
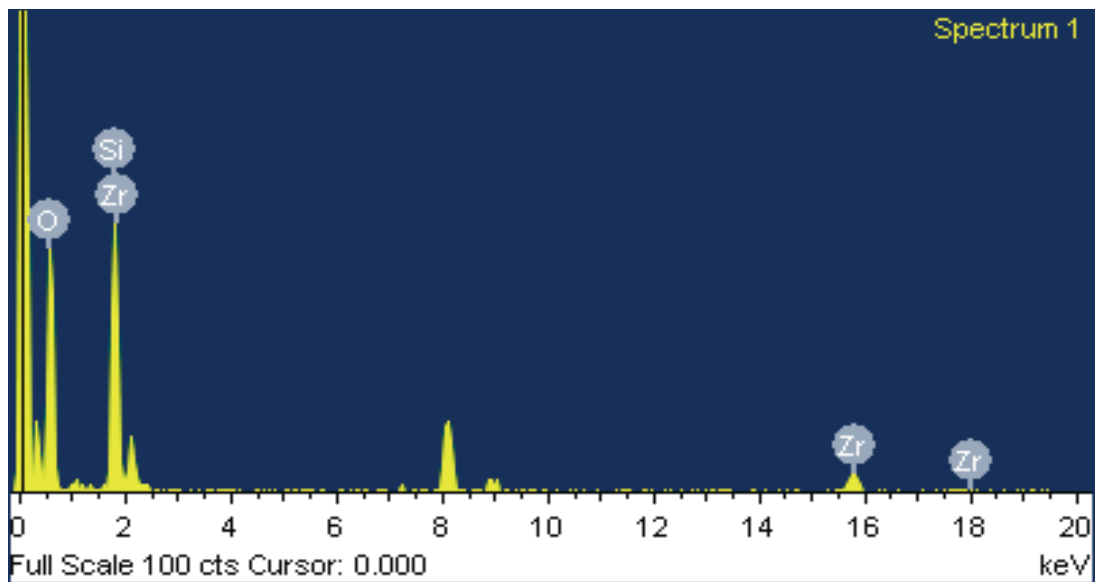


Figura 3.28. Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.

A este material se le realizó el análisis EDS bajo las mismas condiciones de análisis que los otros materiales ya discutidos en esta sección con la finalidad de cuantificar el contenido de circonio en la estructura del óxido de silicio mesoporoso. La figura 3.29 exhibe los resultados obtenidos por esta técnica de caracterización y durante el análisis se observó que el compuesto presentaba secciones carentes del agente dopante y que en otras secciones la concentración de éste se encontraba en mayor proporción. La tabla anexada al margen del

espectro proporciona la cuantificación de los elementos presentes en una pequeña sección de la muestra y el contenido de Zr es próximo a lo teórico (5% mol de Zr).



Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
O K	46.47	66.56
Si K	35.40	28.88
Zr L	18.14	4.56
Total	100	

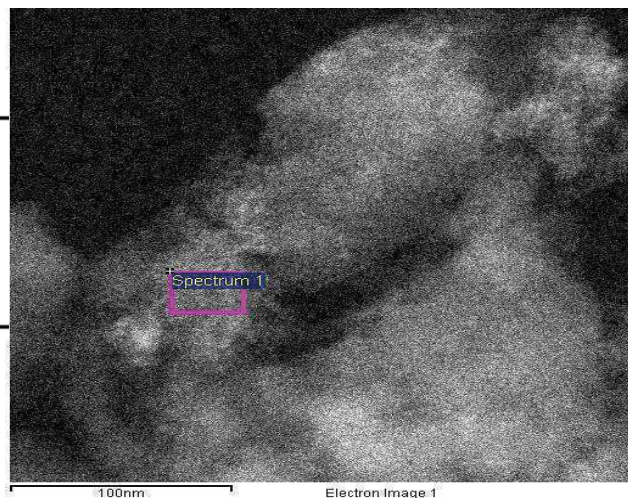


Figura 3.29. Análisis EDS del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.

La micrografía del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio se presenta en la figura 3.30. La morfología desarrollada por este material es muy similar a lo observado por el material ZSM, además en la micrografía también se aprecian partículas de tamaños diversos en el rango de los micrómetros. Los aglomerados que se forman son de tamaño variado y en algunas secciones son más claras o brillantes que podrían atribuirse a la densidad del HfO_2 que es mayor a la del SiO_2 .

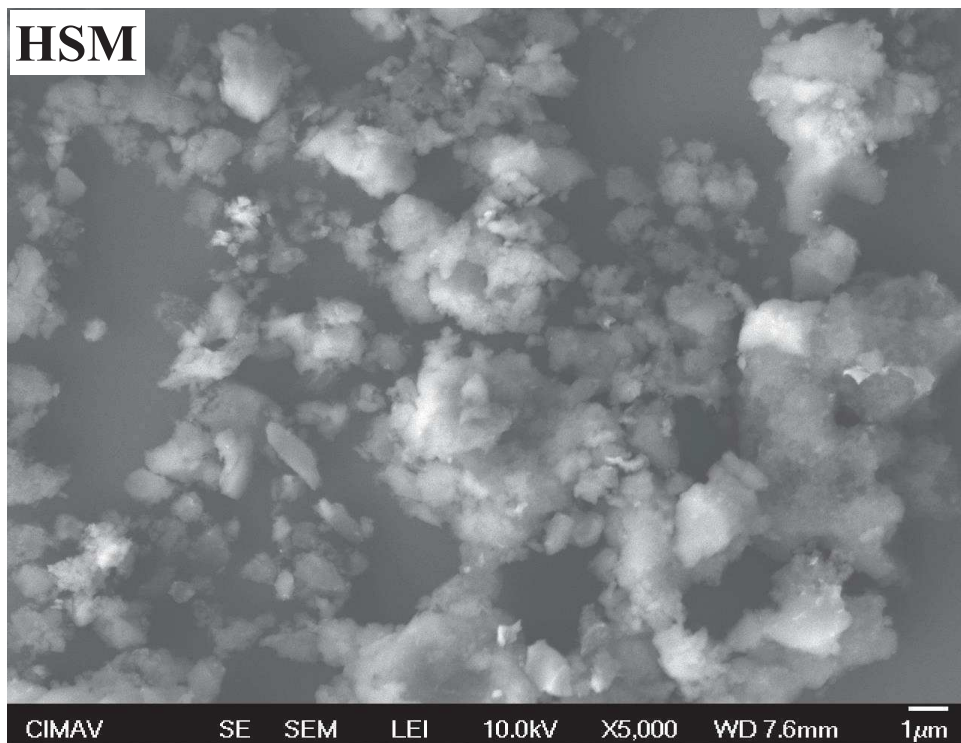


Figura 3.30. Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio.

El mapeo general realizado al HfSM se presenta en la figura 3.31 y en la sección donde se realizó el análisis había distribución homogénea de los elementos Si, O y Hf, al igual que en los otros mapeos se observó que en algunas secciones de la muestra había segregación del metal.

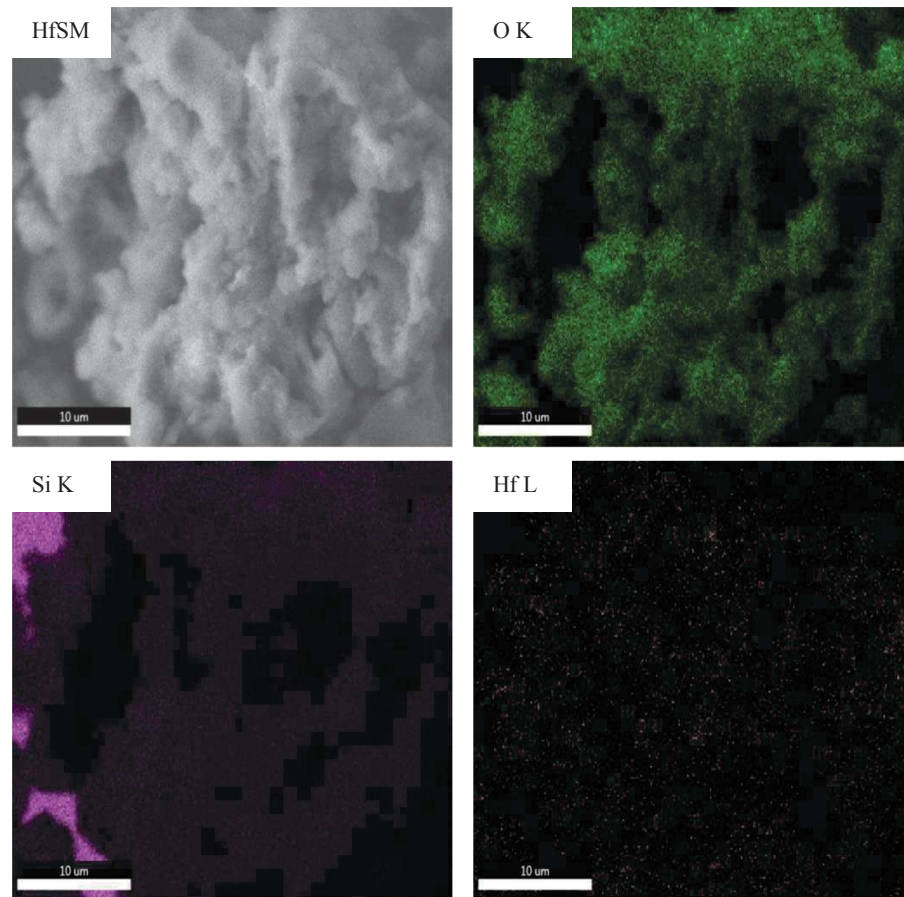


Figura 3.31. Mapeo general de óxido de hafnio modificado con 3.6% mol hafnio.

El análisis EDS presentado en la figura 3.32 confirma la presencia del Hf. La cantidad de metal retenido en la estructura del óxido de silicio es cercano a lo teórico (3.6% mol de Hf). El hecho de que se observen segregaciones del Hf puede ser atribuido a la incapacidad de este elemento de adoptar coordinación de tipo tetraédrico, lo que impide que sustituya en forma eficiente al Si en la matriz del SiO_2 .

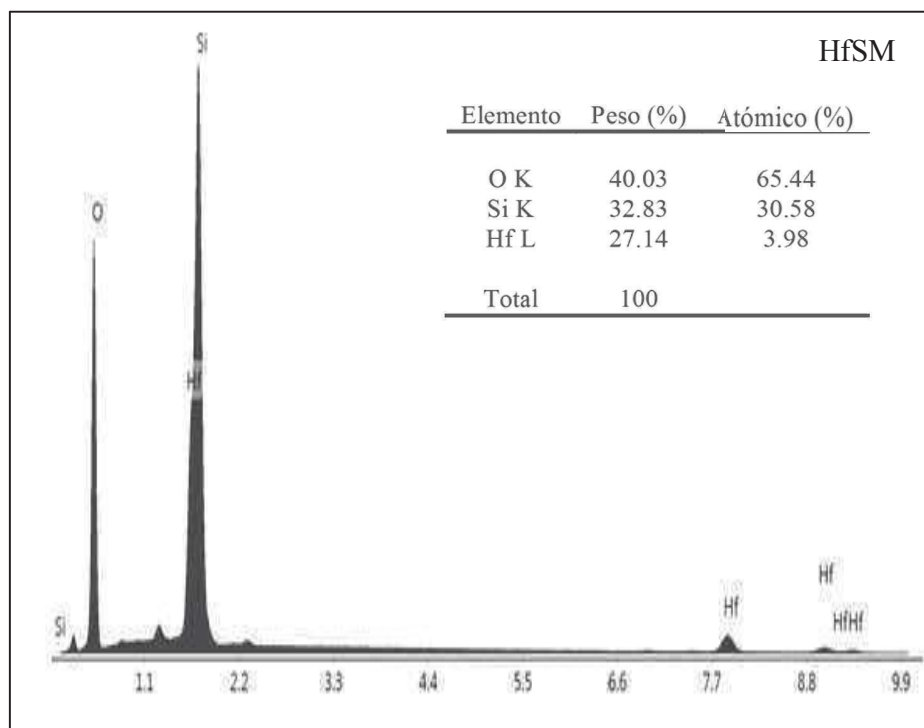


Figura 3.32. Espectroscopía de dispersión de energía del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio.

Una porción de catalizador HfSM fue impregnado con 12% en peso de iones sulfatos (ver figura 3.33), con el objetivo de incrementar la fuerza ácida del catalizador pero la morfología sigue estando constituida por aglomerados de partículas. Sin embargo, el tamaño de los aglomerados aumento de tamaño que origino a un incremento en la distribución del tamaño de poro tal como se discutió en la sección de análisis BET de la figura 3.17b. La correlación entre ambas técnicas indica que la presencia del ácido sulfúrico ataca la porosidad del silicato generando un catalizador constituido por mesoporos y macroporos.

En la figura 3.34 se muestra la micrografía del óxido de silicio modificado con 5% mol de hafnio (5HfM41), la morfología de este catalizador se conserva y es muy similar a lo observado en las micrografías de los otros catalizadores.

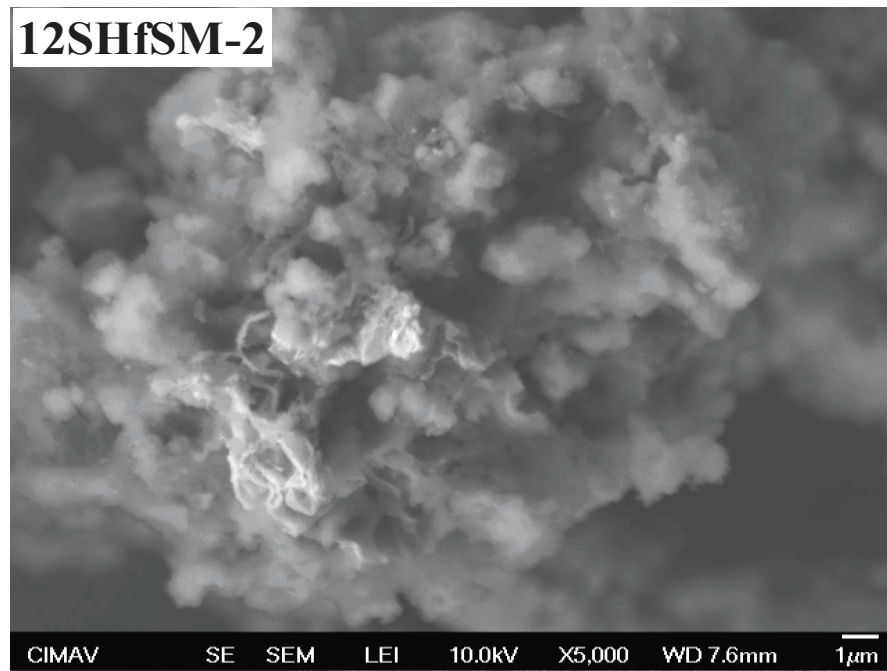


Figura 3.33. Microscopía electrónica de barrido del HfSM impregnado con 12% en peso de iones SO_4^{2-} y re-calcinado a 500°C por 3 h.

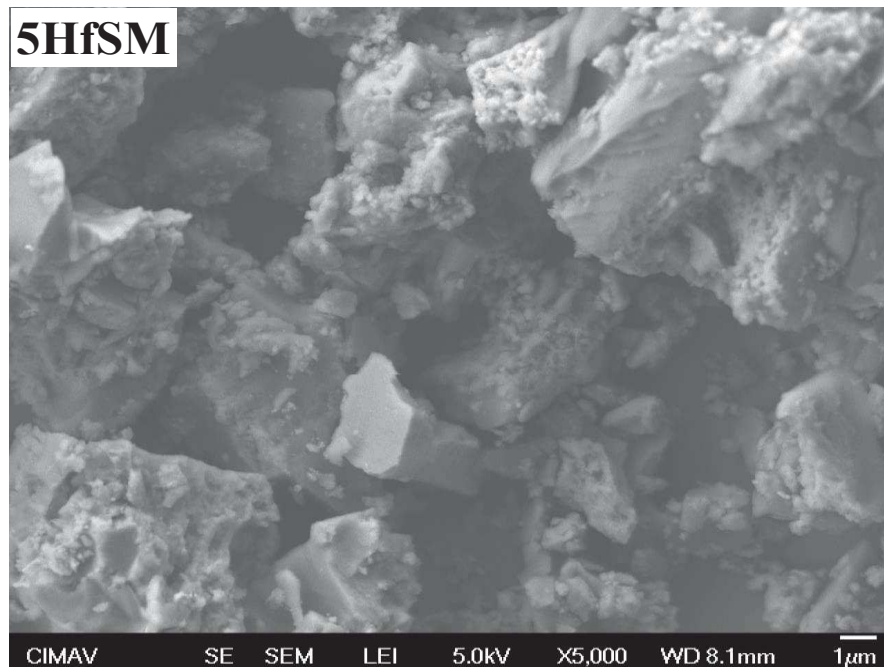
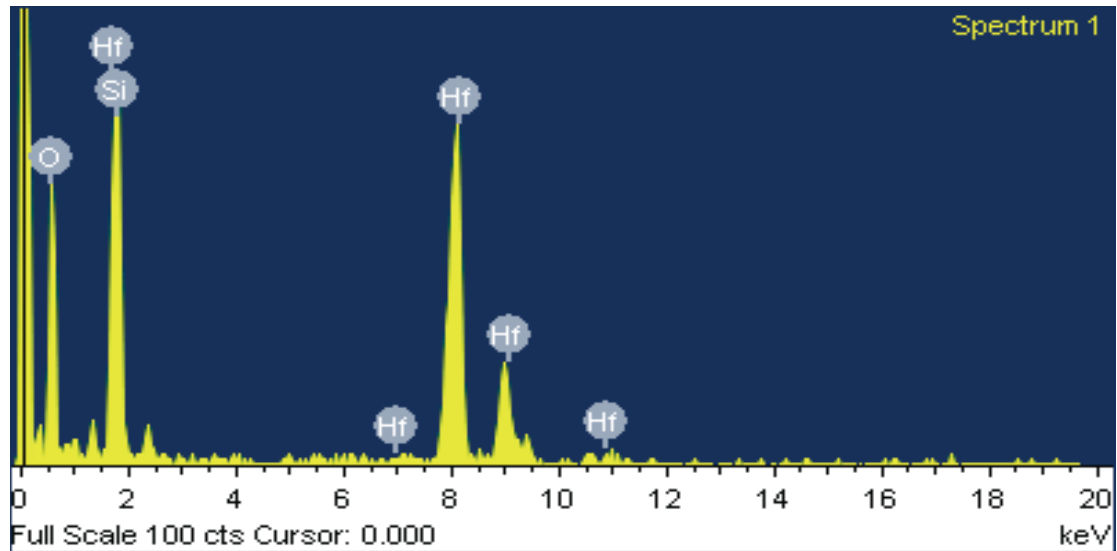


Figura 3.34. Microscopía electrónica de barrido del óxido de silicio modificado con 5% mol de hafnio.

La figura 3.35 corresponde al análisis EDS del material 5HfSM y la cuantificación del agente dopante fue muy cercano a lo calculado (5% mol).



Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
O K	34.86	62.51
Si K	31.41	32.07
Hf M	37.73	5.42
Total	100	

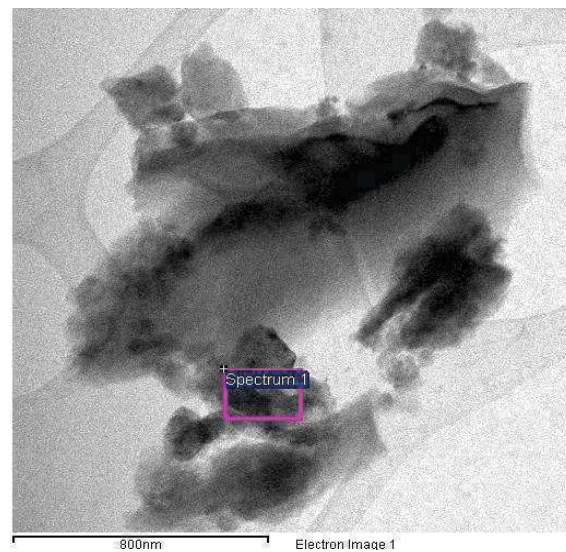


Figura 3.35. Análisis EDS realizado al óxido de silicio modificado con 5% mol de Hf.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión.

La micrografía modo transmisión del óxido de silicio se presenta en la figura 3.36, la imagen exhibe un arreglo estructural en forma de canales paralelos, similar a lo reportado por Roik y Belyakova [17] para la MCM-41 donde aseguran que el arreglo en forma de canales corresponde a una simetría hexagonal típica de materiales mesoporosos de la familia M41S. El análisis TEM del SiO₂ confirma que en algunas sección de la muestra el arreglo estructural es similar a la MCM-41, sin embargo, en correlación con los difractogramas DRX de la figura 3.9 se concluye que el SiO₂ posee un arreglo estructural poco uniforme ya que los picos indexados en (1 1 0) y (2 0 0) que caracterizan al arreglo hexagonal reportado Naik y col. [43] no fueron apreciados. A demás, el pico indexado en (1 0 0) es de baja intensidad, confirmando que el material sintetizado pertenece a la familia M41S.

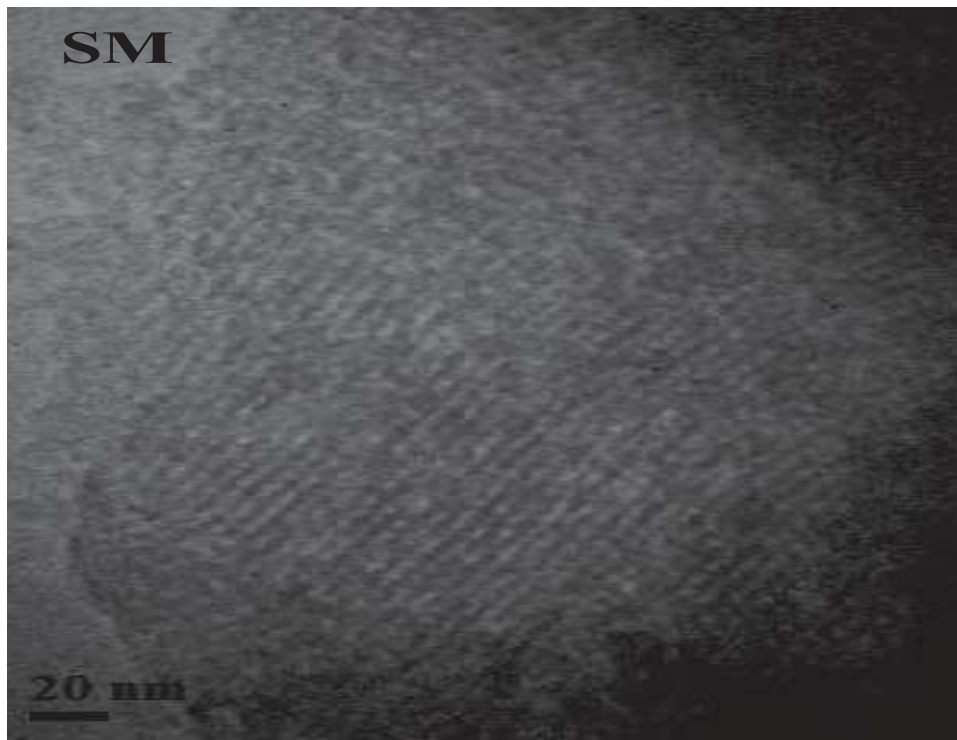


Figura 3.36. Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio.

En la figura 3.37 se muestra la micrografía MET del material ZSM, en esta imagen se observa un cambio de dirección de los canales paralelos vistos en la figura 3.36. Este cambio de dirección en el arreglo está relacionado con la presencia del ZrO_2 con fase tetragonal sobre la estructura del SiO_2 que provocó una disminución y un ligero desplazamiento del pico indexado en $(1\ 0\ 0)$ en la figura 3.9 relacionado con la pérdida del ordenamiento estructural del ZSM.

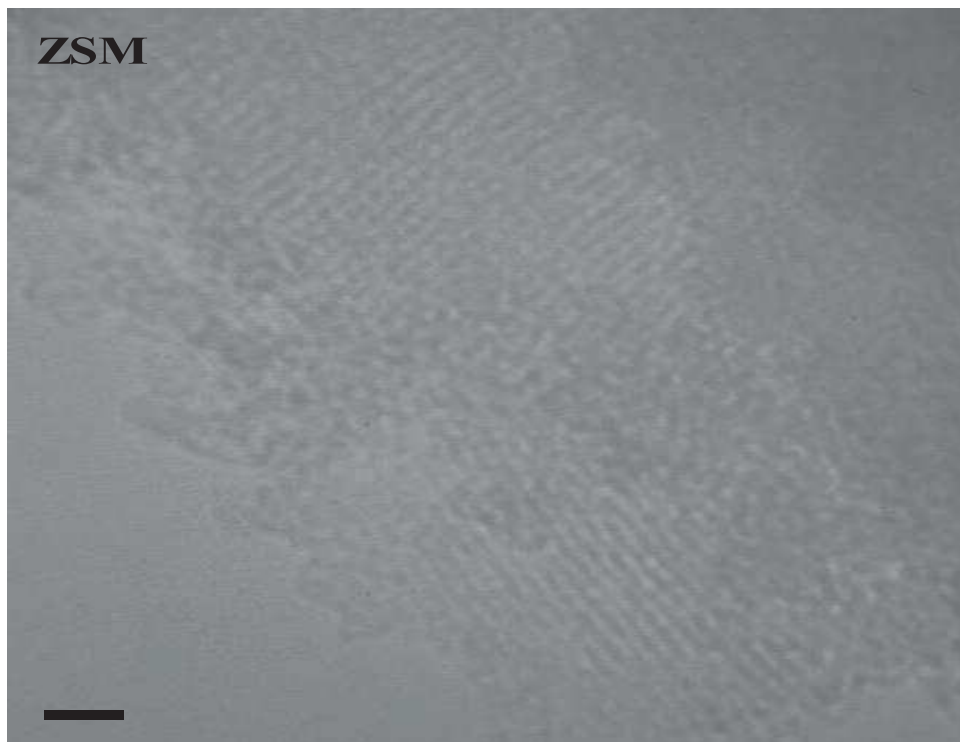


Figura 3.37. Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de circonio.

Las micrografías del óxido de silicio modificado con circonio e impregnado con iones sulfatos en fase precursor se exhiben en la 3.38 y 3.39. La presencia del ion sulfato en el ZSM provocó la pérdida del arreglo observado en la micrografía del SM y a mayor carga de iones sulfatos la destrucción del arreglo es mayor incluso se observan lamina superpuestas que por DRX se traduce en la pérdida de los picos de difracción.

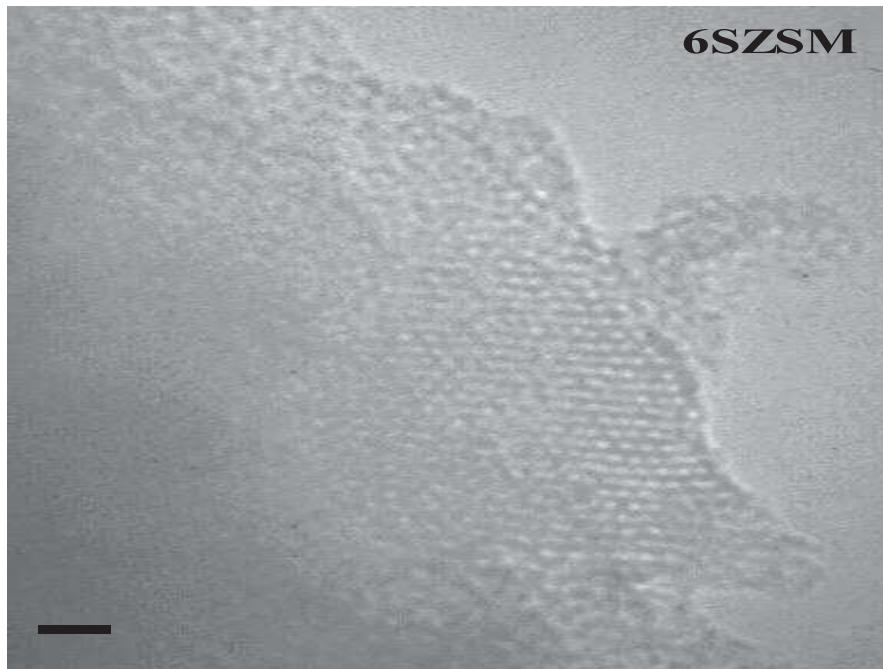


Figura 3.38. Microscopía electrónica de transmisión del ZSM sulfatado en fase precursor con 6% en peso teórico de iones sulfatos.

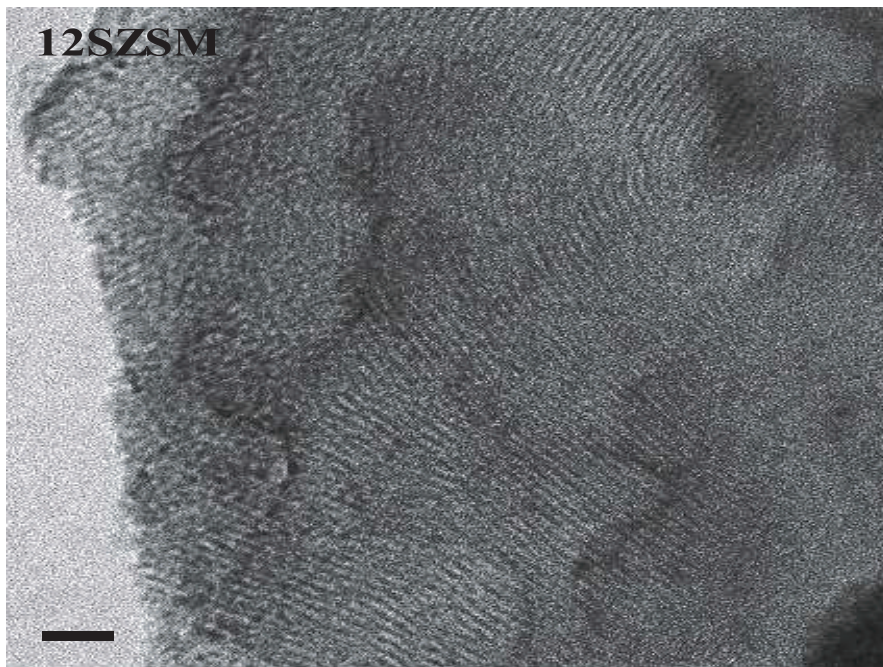


Figura 3.39. Microscopía electrónica de transmisión del material 12SZSM.

El método usado para impregnar el catalizador ZSM después de calcinado a 600°C resultó eficiente para incrementar la fuerza ácida del catalizador ya que la cantidad de iones sulfatos retenidos en la estructura porosa del ZSM es mayor en comparación con la cantidad de iones sulfatos retenidos en los materiales 6SZSM y 12SZSM, sin embargo, el ataque provocado por el ácido sulfúrico usado para sulfatar al material 12SZSM-2 (figura 3.40) fue muy agresivo que provocó el colapsamiento total del arreglo hexagonal observado en el material SM.

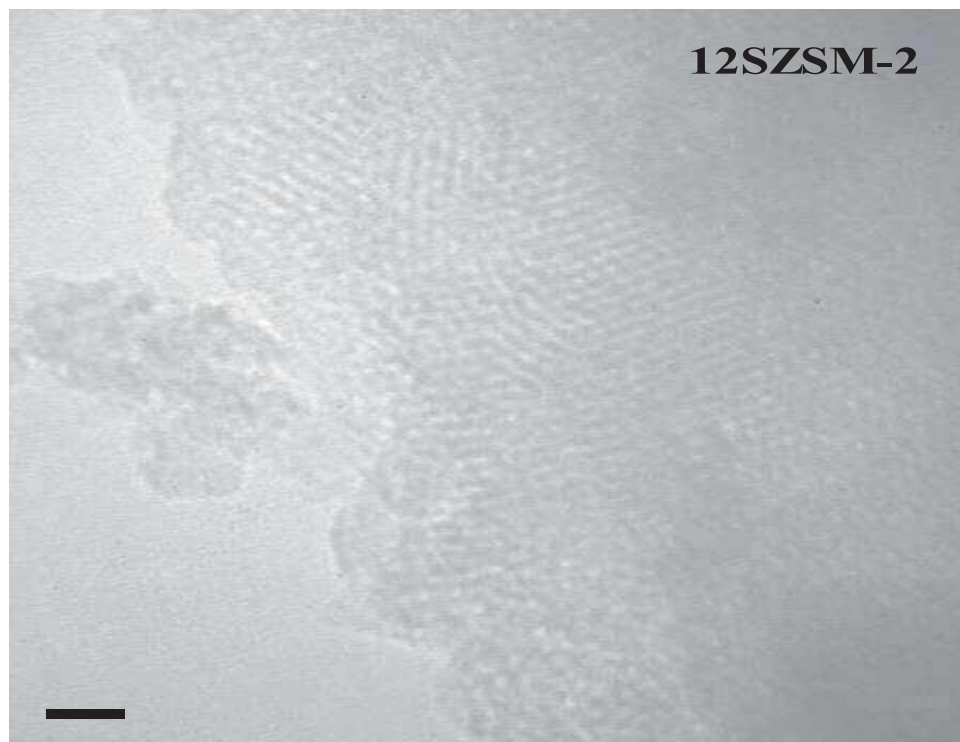


Figura 3.40. Microscopía electrónica de transmisión del ZSM sulfatado con 12% de iones sulfatos y calcinado por segunda ocasión a 500°C por 3 h.

El mismo fenómeno ocurre cuando se incrementa la carga del metal dopante sobre la estructura óxido de silicio. La figura 3.41 exhibe la imagen MET del material 5ZSM, la cual indica que el material no presenta un arreglo estructural siendo que el material está constituido mayoritariamente de secciones amorfas, probablemente trabajar con menor carga de metal

dopante el SiO_2 conserve el arreglo estructural. Jiang y col. [21] también determinaron que a mayor carga de metal sobre la estructura ordenada de una MCM-41 colapsa.

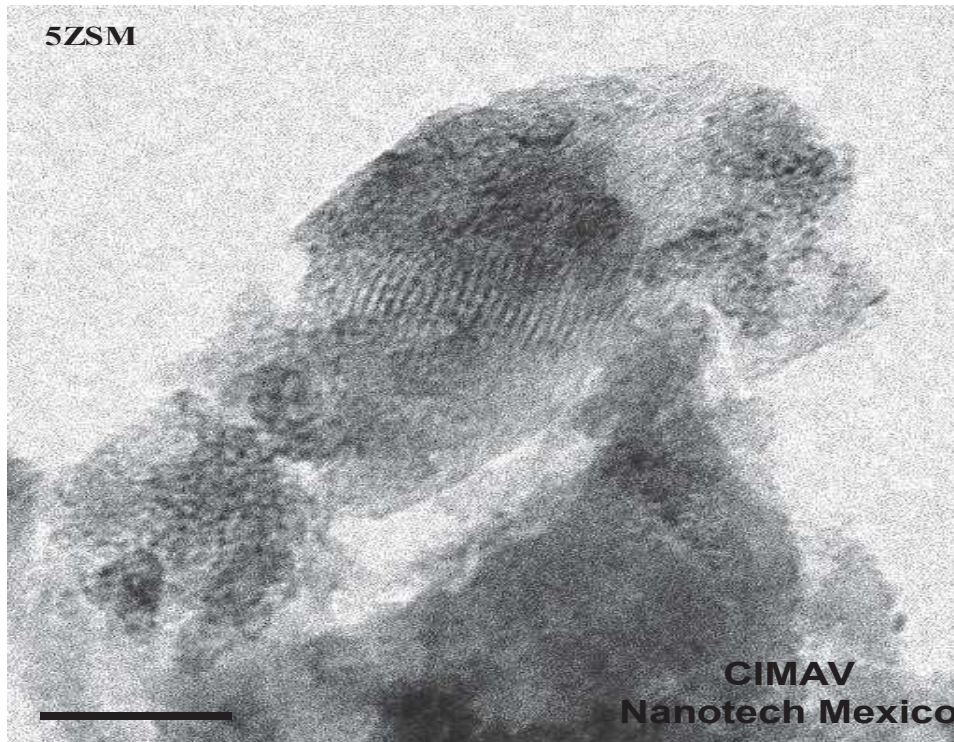


Figura 3.41. Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio con 5% mol de circonio.

La figura 3.42 corresponde a la micrografía del óxido de silicio modificado con 3.6% mol de hafnio en la etapa de síntesis, el material posee un arreglo poco ordenado que previamente fue observado en el difractograma de rayos X de la figura 3.12. La distribución de canales en diferentes direcciones indica que el material no tiene un ordenamiento estructural. Probablemente debido a que el radio atómico del Hf es ligeramente superior al del Zr y esa pequeña diferencia en tamaño sea la causante de colapsar el ordenamiento del SiO_2 que origina la reducción del área específica del HfSM.

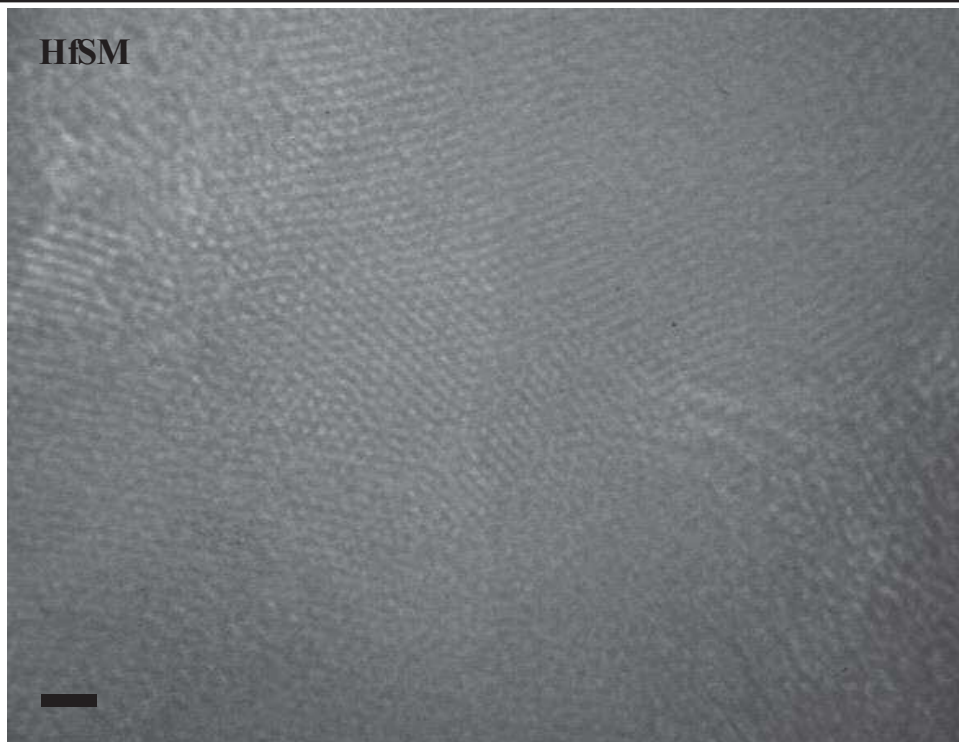


Figura 3.42. Microscopía electrónica de transmisión del óxido de silicio dopado con 3.6% mol de hafnio.

El material HfSM presentó bajo ordenamiento estructural y con la impregnación de los iones sulfatos el ordenamiento del material 12SHfSM-2 colapso completamente (figura 3.43). Debido a la presencia de óxido de hafnio y ácido sulfúrico sobre la porosidad del SiO_2 contribuyeron en el colapsamiento de la estructura del soporte. Estos factores provocaron que el material cambiara sus propiedades texturales en cuanto a la distribución de poro y reducción del área específica.

El mismo comportamiento se observó al aumentar la carga de metal sobre el SiO_2 (figura 3.44). En ambos casos los materiales resultantes fueron amorfos constituidos por aglomerados de partículas de tamaño variable.

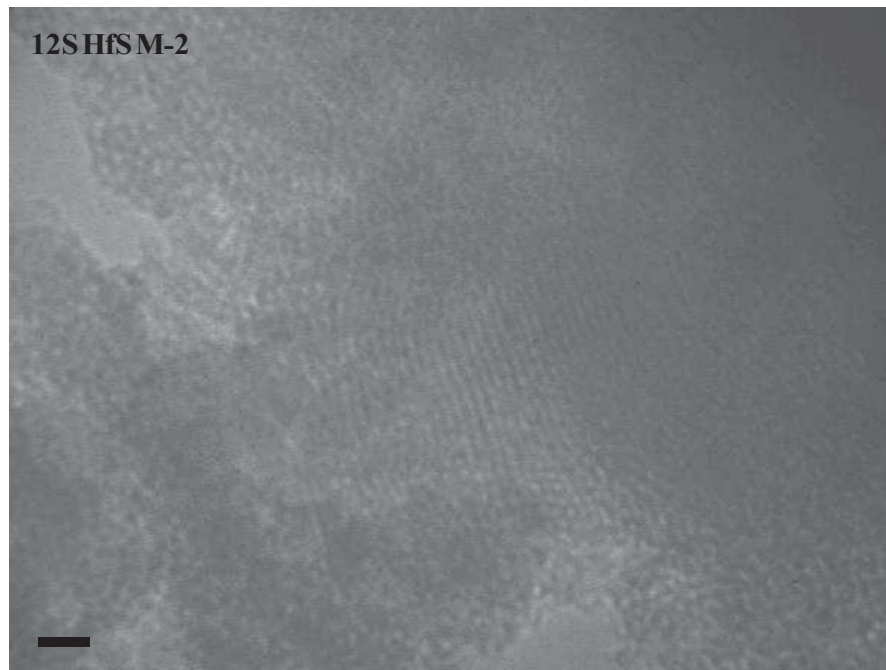


Figura 3.43. Microscopía electrónica de transmisión del material 12SZSM-2.

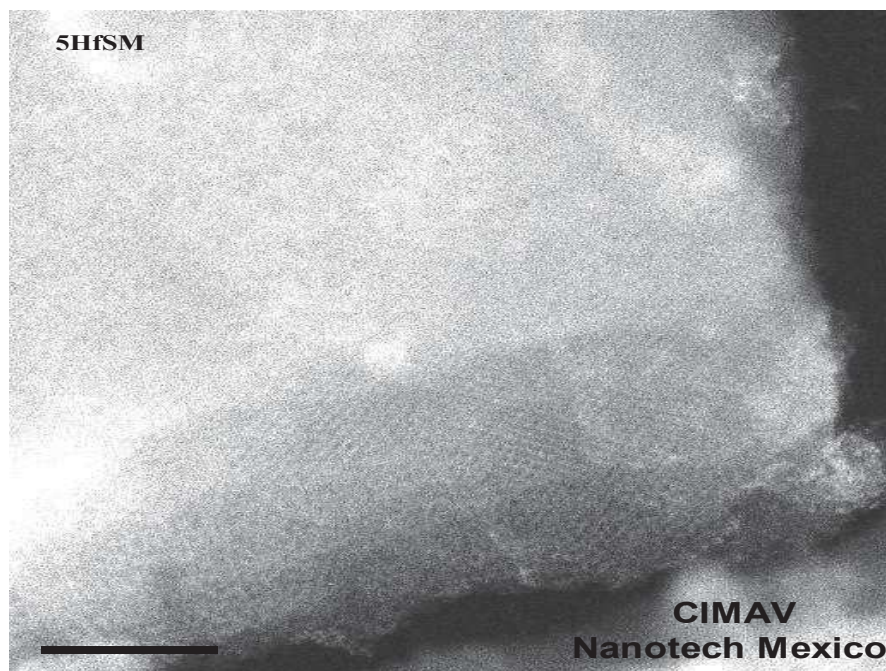


Figura 3.44. Micrografía TEM del silicato mesoporoso con 5% mol de hafnio.

3.6. Espectroscopia IR.

La figura 3.45 exhibe los espectros FTIR de los catalizadores SM, ZSM, 6SZSM, 12SZSM y 12SZSM-2, todos presentaron una banda en 460 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace metal-oxígeno, específicamente enlace Si-O y/o Zr-O [12]. Además, se identificaron flexiones localizadas en 810 y 1080 cm^{-1} que corresponden a vibraciones moleculares de tipo simétrico y asimétrico del enlace Si-O-Si [21]. Said y col. [12], reportaron por espectroscopía FTIR que las bandas características del ion sulfato en un óxido de circonio sulfatado aparecen en 1053 , 1120 y 1224 cm^{-1} , sin embargo, en los materiales 6SZSM, 12SZSM y 12SZSM-2 estas bandas fueron traslapadas con la banda amplia que identifica a las vibraciones asimétricas del enlace Si-O-Si, pero entre 600 cm^{-1} y 620 cm^{-1} se observó una banda ancha aunque de muy baja intensidad que confirma la existencia de iones sulfatos. Para respaldar esta afirmación se anexó el espectro FTIR del sulfato de sodio (Na_2SO_4) usado como material de referencia, en el cual se observa que el espectro identifica dos bandas centradas en 610 y 1089 cm^{-1} característica de los enlaces S-O [76]. El material 12SZSM-2 presentó una banda más intensa en al región de 1080 cm^{-1} en comparación con los materiales sulfatados en fase precursor (6SZSM y 12SZSM) indicando que existe mayor cantidad de iones sulfatos retenidos en la estructura del soporte, tal como se observó en el análisis EDS en la figura 3.27.

El espectro de FTIR del silicato modificado con 5% mol de circonio en la etapa de síntesis se presenta en la figura 3.46, básicamente el material 5ZSM mostró las mismas bandas observadas en el espectro del material ZSM, la única diferencia fue la intensidad de la banda centrada en 460 cm^{-1} que se atribuye a la cantidad de enlaces metálicos presentes a consecuencia de la carga de metal en la etapa de síntesis del compuesto.

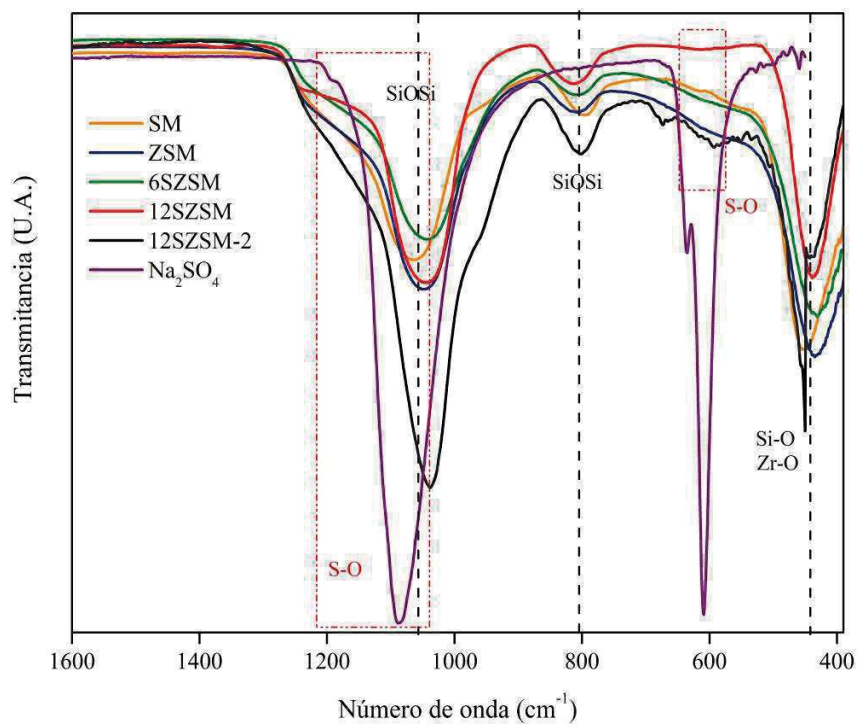


Figura 3.45. Espectroscopia FT-IR de los óxidos de silicio modificados con óxido de circonio y sulfatos.

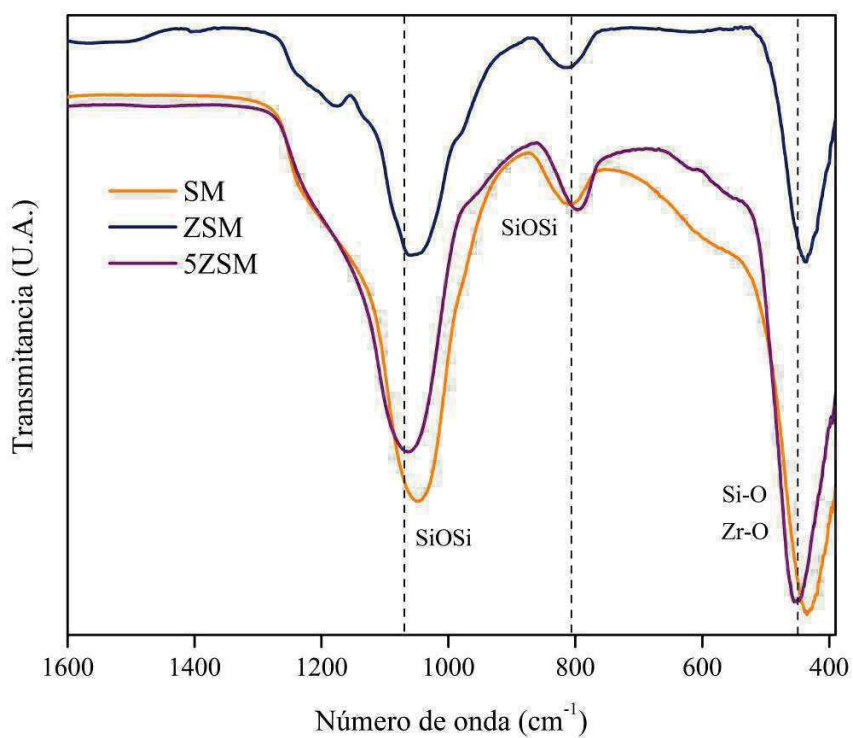


Figura 3.46. Espectroscopia FT-IR del óxido de silicio modificado con 5% mol de circonio.

La figura 3.47 presenta el espectro infrarrojo del óxido de silicio dopado con hafnio. La caracterización FTIR se hizo bajo las mismas condiciones que el resto de los catalizadores discutidos previamente. Los materiales HfSM, 5HfSM y 12SHfSM exhiben dos bandas intensas a 810 y 1080 cm^{-1} , ambas bandas corresponden vibraciones simétricas y asimétricas del enlaces Si-O-Si, sin embargo, las bandas atribuidas al Hf ligado a oxígeno-silicio no se apreciaron debido a un traslapamiento con la banda de Si-O-Si. O'Dell y col. [9] reportaron por espectroscopía FTIR que el $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizado por sol-gel exhibe una banda alrededor de 960 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del enlace Si-O-Hf. En los materiales bajo estudio no se observó esta banda ya que en esta región del espectro también se encuentra la banda del enlace Si-O-Si. Por lo tanto, la presencia del Hf no pudo ser identificado por esta técnica de caracterización, sin embargo, por análisis EDS (figura 3.32 y 3.35) se confirmó que el óxido de hafnio se encuentra distribuido heterogéneamente en la estructura porosa del soporte.

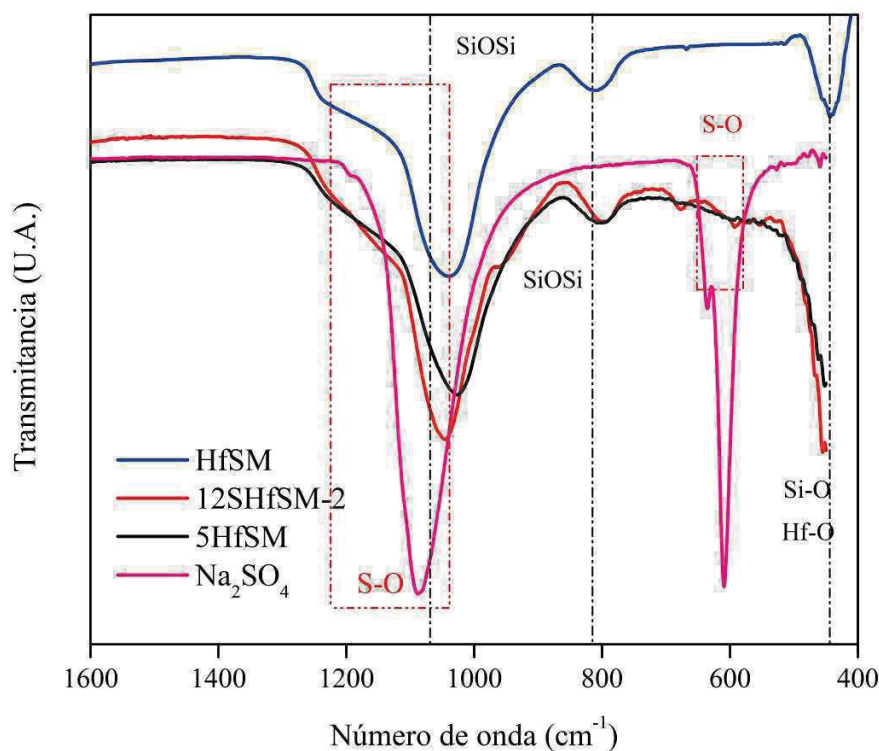


Figura 3.47. Espectroscopia FT-IR del óxido de silicio modificado con óxido de hafnio y sulfatos.

3.7. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

La técnica usada para caracterizar la acidez superficial de los sólidos fue por titulación potenciométrica con *n*-butilamina (*n*-bta). La primera lectura de neutralización medida en milivolts (mV) expresa la fuerza con la cual la superficie del catalizador retiene a la base. Pizzio y col. [67] realizaron una clasificación de la fuerza ácida medida en mV, la cual se encuentra descrita en el Anexo 1. El gráfico de la figura 3.48 muestra la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sitios ácidos de los catalizadores sintetizados y los valores (meq *n*.bta/g de sólido), indican el número total de sitios ácidos. El óxido de silicio (SM) presenta sitios ácidos sumamente débiles y en baja concentración reflejado a través de su lectura de -42 mV como M.F.A. pero la incorporación de ZrO₂ sobre el silicato esta fuerza ácida se incrementa a 115 mV, y a mayor cantidad de óxido de circonio sobre el silicato la M.F.A. también incrementa, es decir, si en la etapa de síntesis se introduce 5% mol de metal dopante (5ZSM), la M.F.A. incrementa a 304 mV.

Por otra parte, los iones sulfatos también juegan un rol importante en el incremento de la acidez superficial en los catalizadores, sin embargo, los materiales que fueron impregnados en la fase precursora (6SZSM y 12SZSM) con una solución H₂SO₄:2M, la acidez desarrollada fue poco significativa, debido a la evacuación de especies SO_x [77] a consecuencia del tratamiento térmico a 600°C a diferencia del material 12SZSM-2, el cual fue sulfatado posterior al primer tratamiento térmico y re-calcinado a 500°C. La baja temperatura de calcinación del segundo tratamiento provoco que los iones sulfatos no fueran evacuados del soporte y su M.F.A. fue de 468 mV. Este método de sulfatación permitió brindar mayor contenido de iones sulfatos retenidos dentro y fuera de la superficie del silicato. Previamente discutido en la sección de análisis EDS de la figura 3.27.

Al utilizar el hafnio como agente dopante se observó que la M.F.A. del óxido de silicio fue mayor que el material dopado con circonio. El material resultante (HfSM) desarrollo sitios ácidos muy fuertes medidos a través de su potencial de electrodos que inicio con 321 mV e incrementó su fuerza ácida hasta 486 mV una vez sulfatado, ambos materiales presentaron

mayor acidez que los catalizadores dopados con circonio, por lo cual se espera que en reacción de deshidratación de alcoholes éstos sólidos sean más selectivos en la producción de olefinas. Todos los silicatos modificados con ZrO_2 y HfO_2 presentaron sitios ácidos muy fuertes.

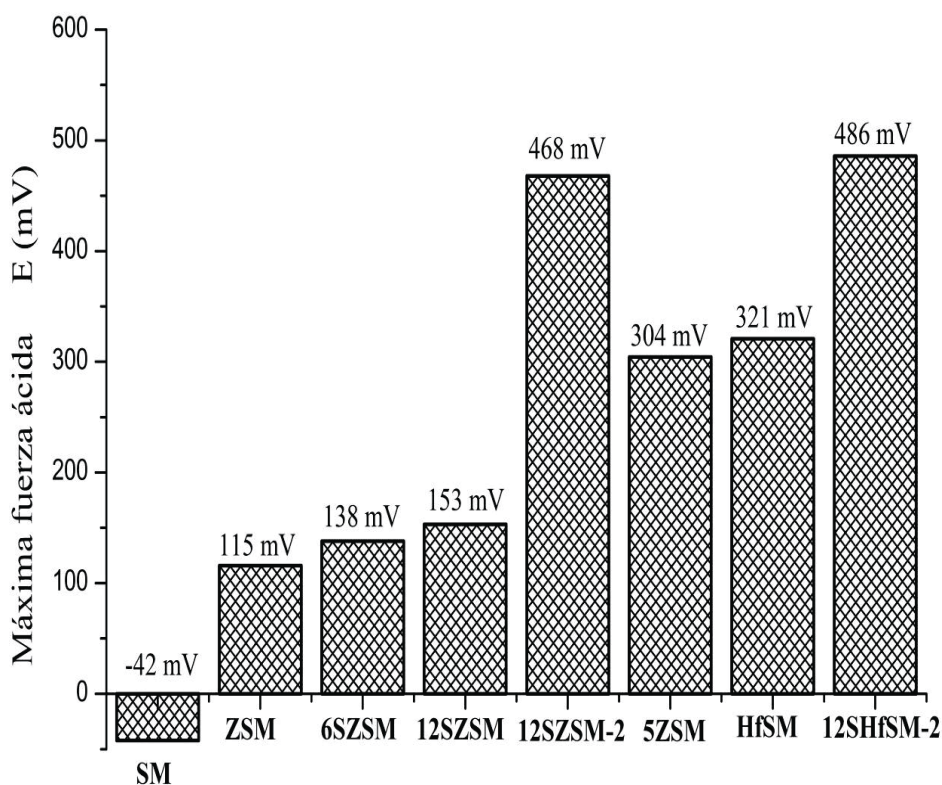


Figura 3.48. Máxima fuerza ácida de los catalizadores, determinada por titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

El perfil de neutralización por titulación potenciométrica con *n*-butilamina del óxido de silicio dopado con HfO_2 y/o ZrO_2 e impregnados con iones sulfatados en dos etapas diferentes se reportan en la figura 3.49. El catalizador 12SZSM tiene una M.F.A. de 153 mV con una densidad de sitios ácidos de 0.00498 meq de *n*-bta/ m^2 mientras que el catalizador 12SZSM-2 presentó una M.F.A. de 463 mV y densidad de sitios ácidos de 0.0060 meq *n*-bta/ m^2 , lo que significa que éste último posee mayor concentración de sitios ácidos y que en reacción de descomposición de alcoholes tendrá mejor desempeño catalítico.

La correlación entre titulación potenciométrica con *n*-bta y análisis EDS se concluye que la etapa donde se realiza la sulfatación de los sólidos es crucial, así como también, la temperatura de calcinación, ambos juegan un papel importante para obtener catalizadores con elevada acidez. Por esta razón se empleó el mismo procedimiento de sulfatación para el material 12SHfSM-2 el cual presentó una M.F.A. de 486 mV y una densidad de sitios ácidos de 0.0263 meq *n*-bta/m².

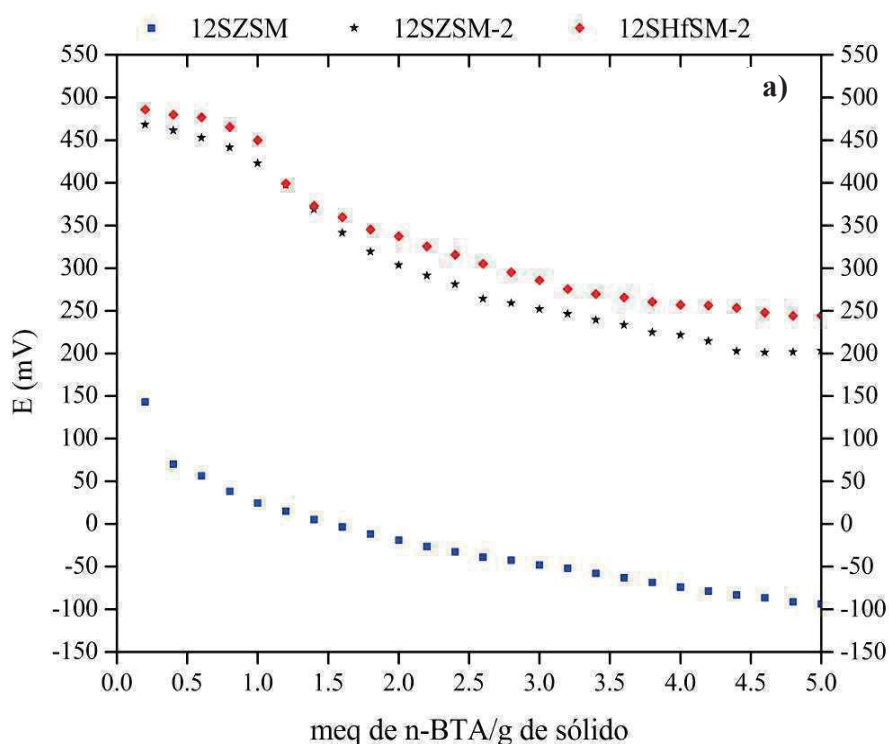


Figura 3.49. Perfil de neutralización del silicato dopado con diferentes óxidos metálicos e impregnados con 12% en peso de SO_4^{2-} por dos vías diferentes.

Por otra parte, en la figura 3.50 se muestra el perfil de neutralización de los catalizadores HfSM y ZSM. El óxido de hafnio sobre el SiO_2 presenta mayor acidez que su homólogo y concuerda con lo observado en la figura 3.48. La densidad de sitios ácidos en el material HfSM es muy fuerte de acuerdo a la clasificación de Pizzio y col. [67], mientras que el

material ZSM posee sitios ácidos fuertes pero la mayor concentración de sitios ácidos son débiles.

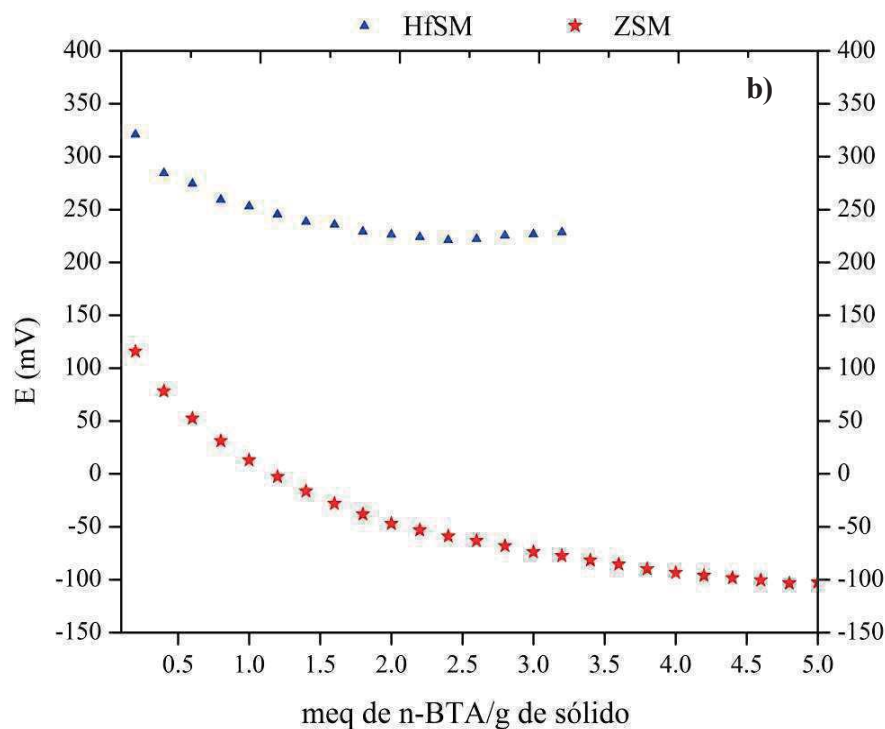


Figura 3.50. Perfil de neutralización de los sitios ácidos de los catalizadores HfSM y ZSM.

3.8. Espectroscopía FTIR-piridina.

La naturaleza de los sitios ácidos de los materiales ZSM y HfSM se determinó por espectroscopía IR con adsorción-desorción de piridina. En la figura 3.51 y 3.52 se exhiben los espectros de ambos materiales los cuales presentan bandas en 1445, 1580, 1595 y 1609 cm^{-1} que identifican a materiales con acidez tipo Lewis [78-79], adicionalmente presentaron una banda en 1490 cm^{-1} que identifica a la acidez de tipo Brönsted-Lewis, únicamente el catalizador HfSM mostró bandas en 1544 y 1637 cm^{-1} que corresponden a la acidez de tipo Brönsted [80]. La correlación entre esta técnica de caracterización y la técnica de titulación potenciométrica con *n*-bta se concluye que el HfSM posee sitios ácidos muy fuertes

determinado por la cantidad de piridina desorbida a temperaturas superiores a 350°C mientras que el catalizador ZSM a este rango de temperatura las bandas habían desaparecido lo cual se traduce que este material posee sitios ácidos débiles. Cabe mencionar que la concentración del tipo de sitios ácidos presentes en cada material no se determinó debido al tipo de técnica implementada en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, así como tampoco, se pudo repetir el análisis por duplicado.

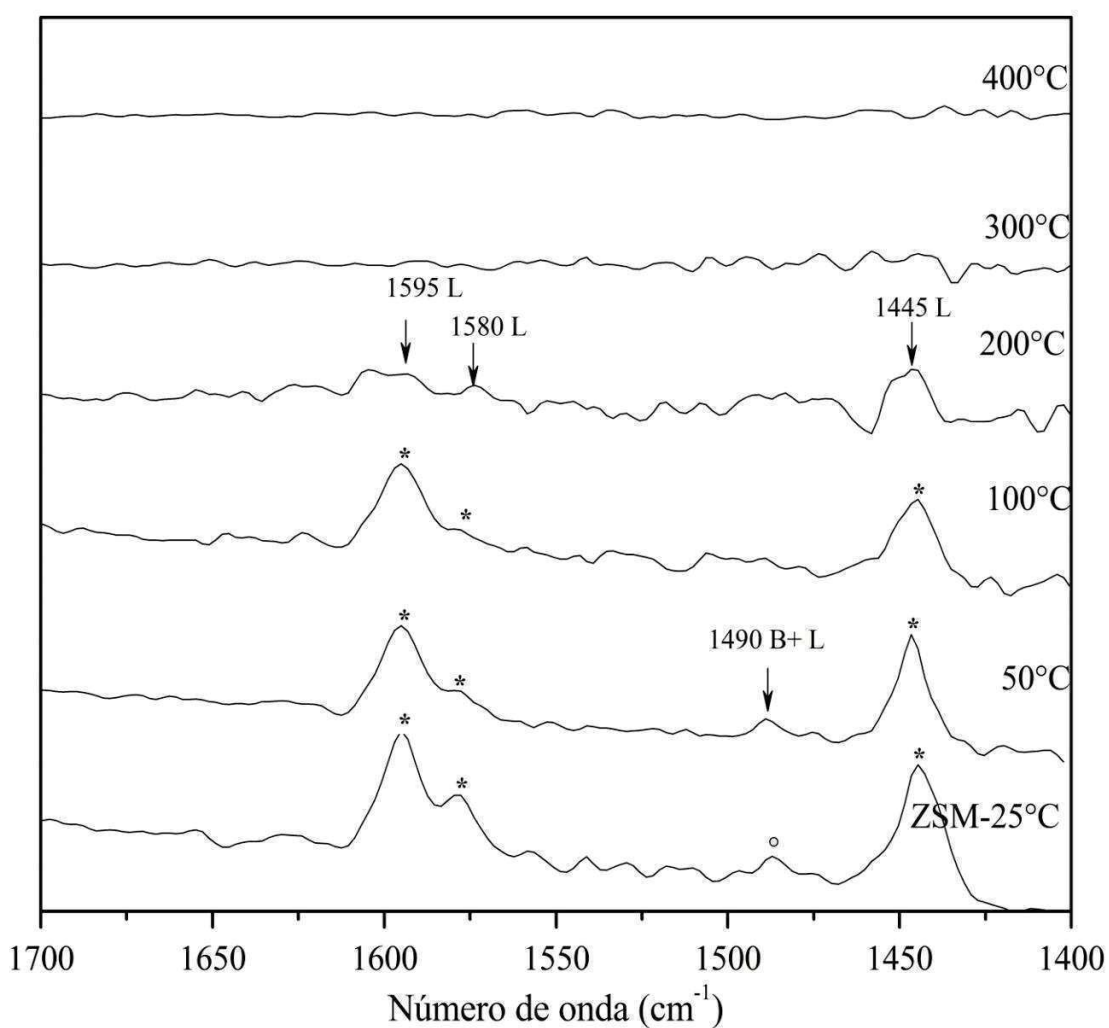


Figura 3.51. Espectro FTIR con adsorción de piridina del ZSM.

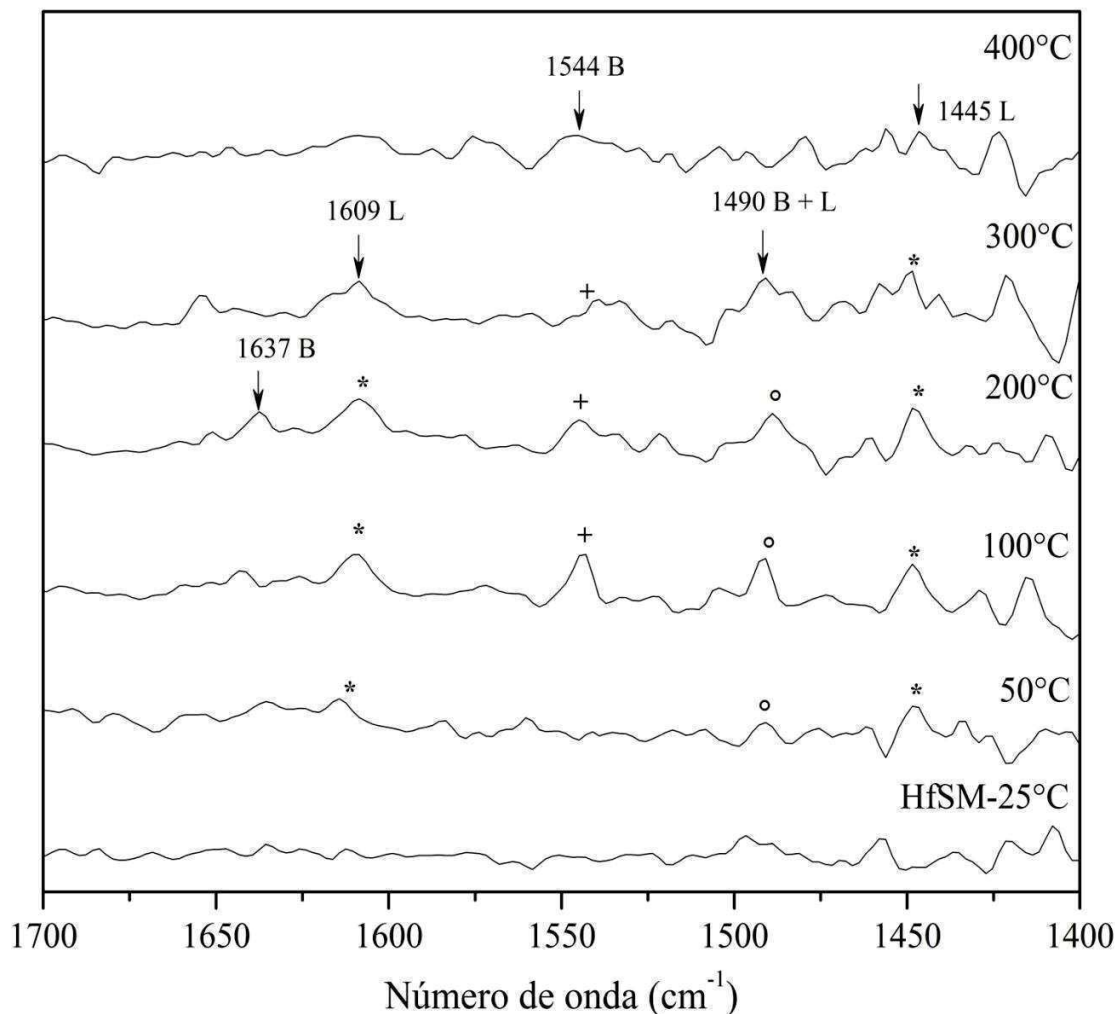


Figura 3.52. Espectro FTIR con adsorción de piridina del HfSM.

La figura 3.53 muestra el espectro IR con adsorción-desorción de piridina del material sulfatado en fase precursor (12SZSM). Las bandas IRs observadas corresponden a sitios ácidos del tipo Lewis y Brønsted-Lewis al igual que los materiales descritos previamente en la figura 3.51 y 3.52. Adicionalmente, el catalizador presentó una banda en 1544 cm⁻¹ que identifica a sitios ácidos de tipo Brønsted, originada por la asociación de iones sulfatos con moléculas de agua [80]. Además, la intensidad de las bandas del espectro de adsorción de piridina se mantienen hasta 400°C, la pequeña porción de iones sulfatos reteniendo en la

estructura porosa del soporte que no fue evacuada por efecto de la temperatura de calcinación provocó que el catalizador desarrollara sitios ácidos muy fuertes en comparación con los catalizadores modificados únicamente con los óxido metálico (ZrO_2 y HfO_2).

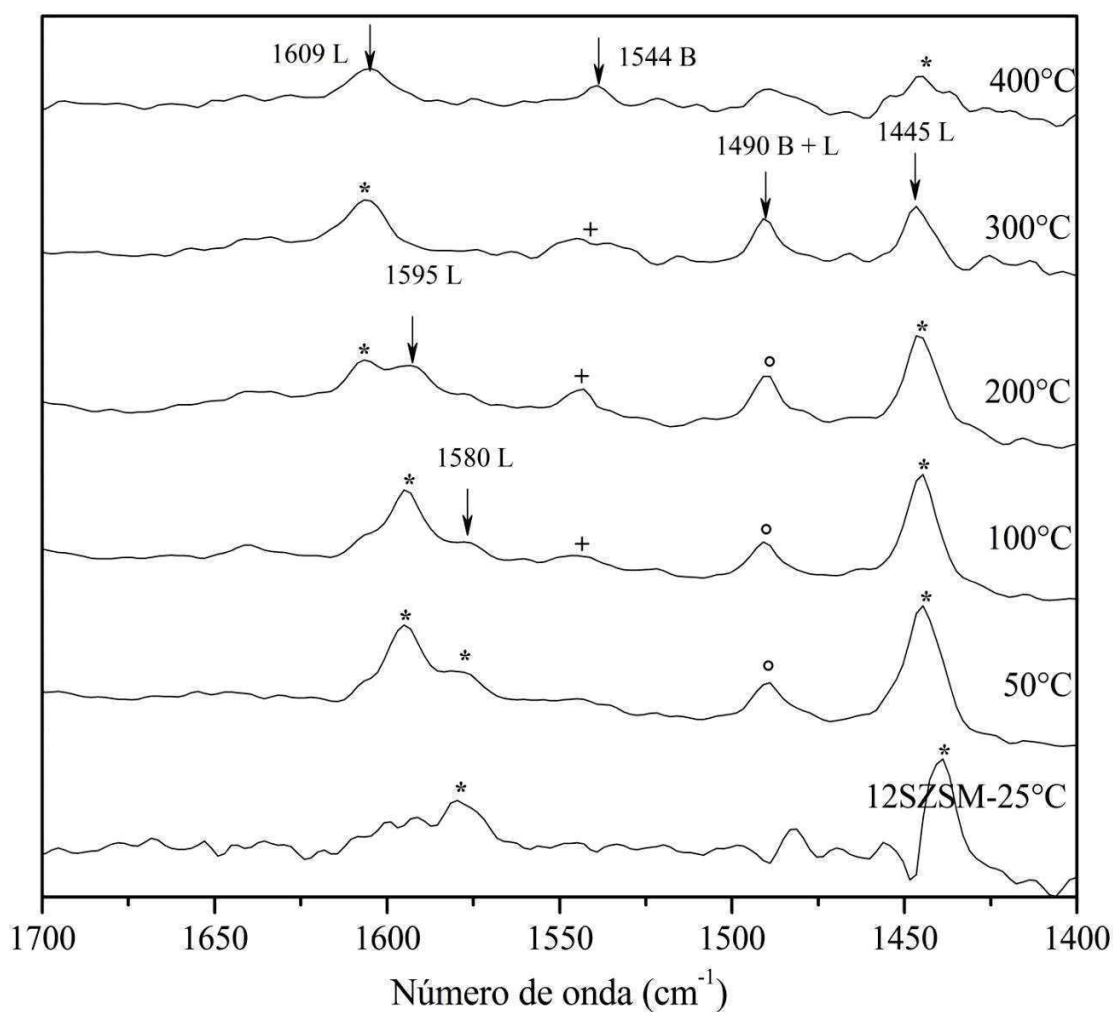


Figura 3.53. Espectro FTIR con adsorción de piridina del 12SZSM.

Por otra parte, cuando los catalizadores HfSM y ZSM se sulfatan después del primer tratamiento térmico a 600°C las bandas de adsorción de moléculas de piridina a temperatura de 500°C aún prevalecen, concluyendo el material 12SZSM-2 y 12SHfSM-2 presentan sitios ácidos muy fuertes (figura 3.54 y 3.55). Por lo tanto, en función a la temperatura de desorción

de piridina se estable que la fuerza ácida de los materiales catalíticos analizados es el siguiente; 12SHfSM-2 > 12SZSM-2 > 12SZSM > HfSM > ZSM. En base a este resultado se espera que en actividad catalítica los materiales 12SHfSM-2 y 12SZSM-2 muestren mayor eficiencia en la descomposición de etanol y metanol para obtener productos de alto valor agregado para la industria química como son las olefinas y éteres.

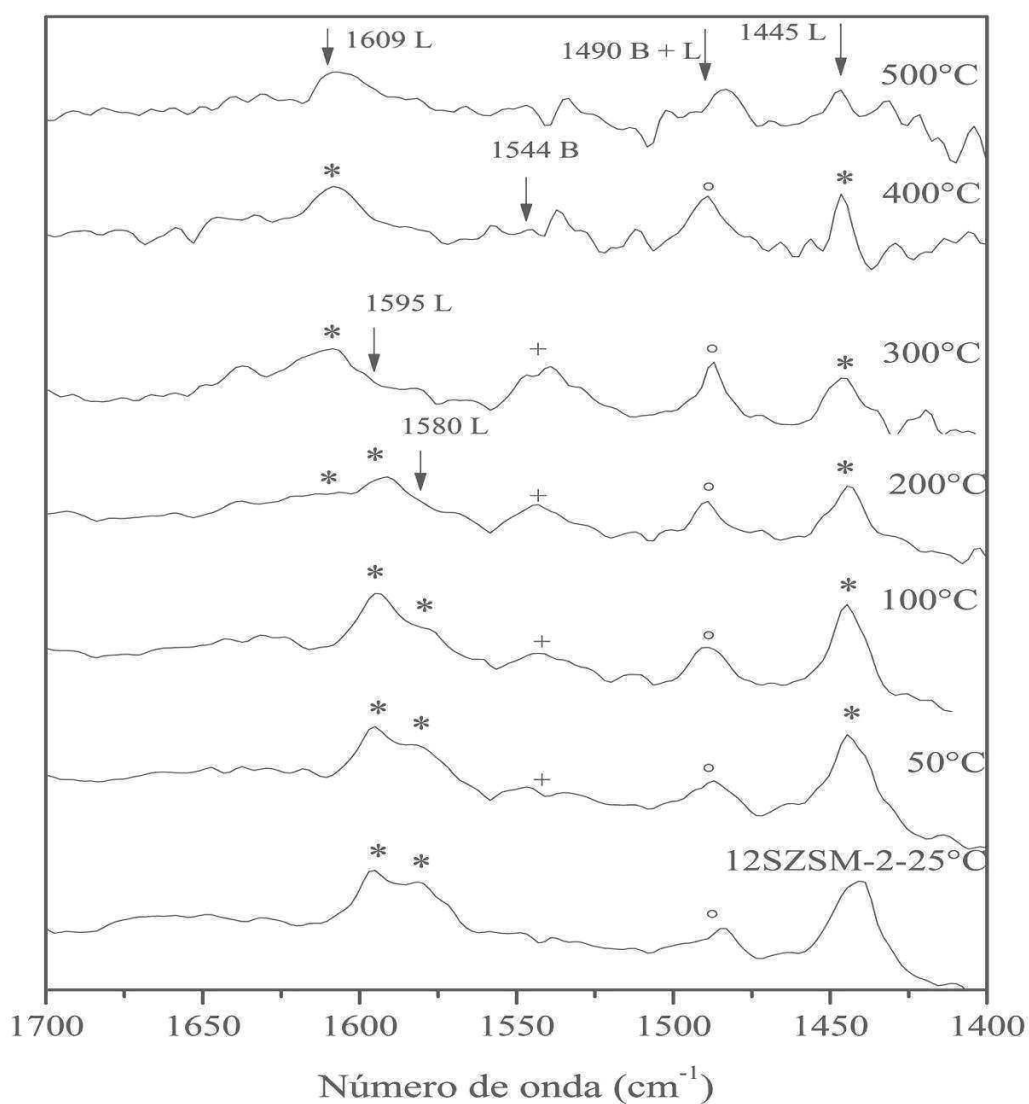


Figura 3.54. Espectro FTIR con adsorción de piridina del catalizador 12SZSM-2.

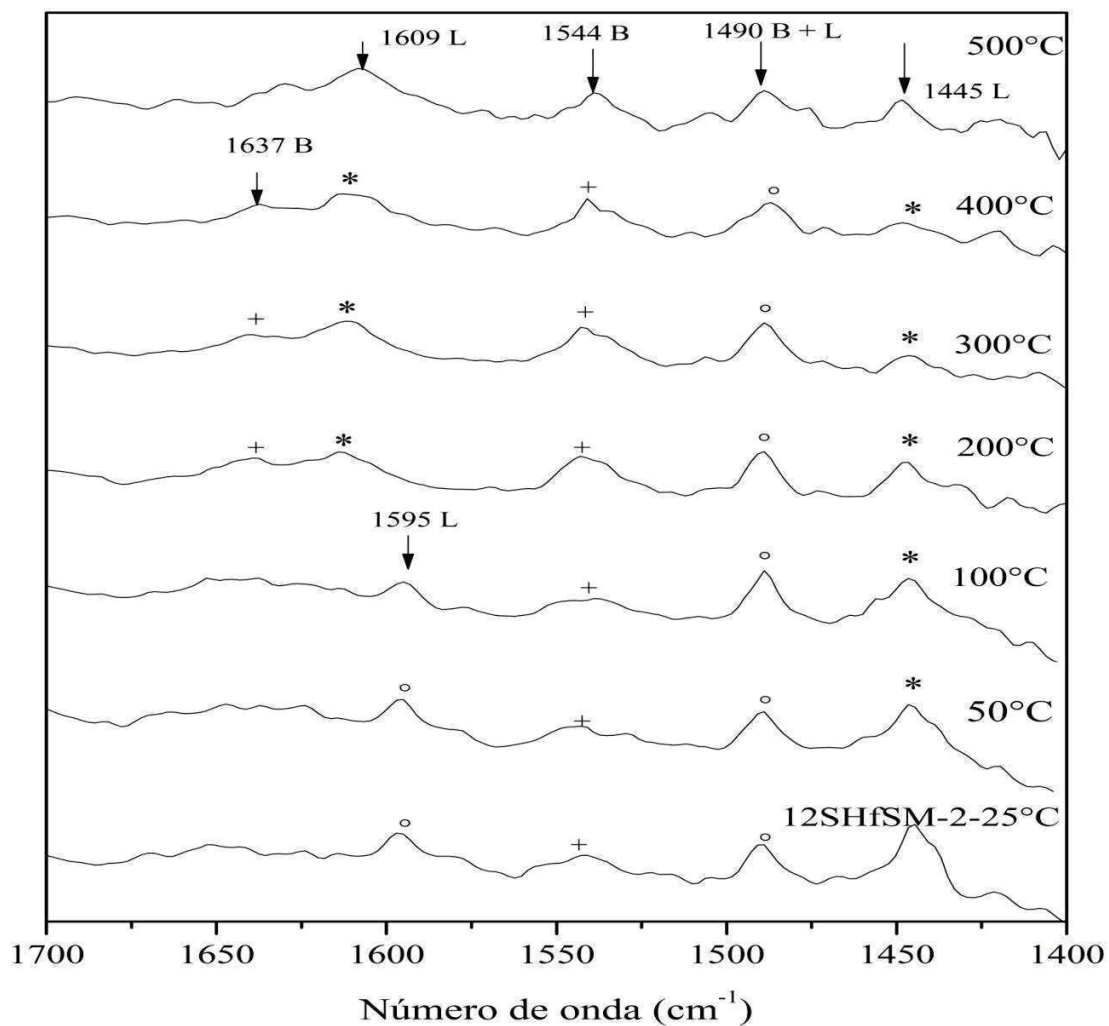


Figura 3.55. Espectro FTIR con adsorción de piridina del catalizador 12SHfSM-2.

3.9. Estudio de deshidratación de alcoholes.

Las pruebas de descomposición de alcoholes se realizaron en un reactor de cuarzo de geometría tubular y en él se colocó una masa de 100 mg de catalizador, las temperaturas de ensayo fueron de 300-380°C las cuales fueron controladas mediante un controlador Perkin-Elmer equipado por un termopar tipo J. Los reactivos se transportaron desde un sistema de saturación a 10°C hasta el reactor empleando nitrógeno como gas de arrastre a 40 mL/min.

Los productos y reactantes fueron analizados en línea de la planta a un cromatógrafo de gases Shimadzu equipado con un detector de llama bajo las siguientes condiciones; temperatura del inyector 200°C, temperatura del detector 200°C y temperatura de la columna 50°C. Las inyecciones de los reactivos hacia el cromatógrafo se hicieron a intervalos de 10 min en la primera hora y posteriormente a intervalos de 20 min hasta terminar la reacción. Bajo estas condiciones se llevó a cabo los procesos de deshidratación de etanol y metanol.

3.9.1. Deshidratación de etanol.

La descomposición de etanol se llevó a cabo para investigar el comportamiento de los catalizadores sintetizados por el método no hidrotérmico, con la finalidad de determinar la naturaleza ácido-base del material catalítico. En atmósfera inerte la deshidratación se lleva a cabo sobre sitios ácidos, mientras que la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo sobre sitios básicos. La literatura reporta que en la deshidratación de etanol puede seguir tres posibles rutas: 1) deshidratación intra-molecular para producir etileno, 2) deshidratación inter-molecular para generar dietil éter y 3) deshidrogenación del alcohol para producir acetaldehído [81-82]. La selectividad de la reacción es una medida de la cantidad relativa de cada tipo de sitios en el catalizador. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de la descomposición de etanol, para el óxido de silicio (SM) la actividad catalítica fue nula a los rangos de temperatura estudiada (300, 325 y 350°C) debido a la falta de sitios ácidos demostrado en el estudio de titulación potenciométrica con *n*-bta (figura 3.48). La modificación del óxido de silicio con ZrO₂ e iones sulfatos (ZSM, 5ZSM, 12SZSM y 12SZSM-2) la actividad catalítica mejora considerablemente. La conversión del etanol fue por arriba del 70% a 300°C e incrementó en función de la temperatura de reacción tal como lo reporta la literatura. De acuerdo a lo observado en la tabla de actividad catalítica los catalizadores se ordenan en función al porcentaje de conversión del etanol 12SZSM-2 > 5ZSM > 12SZSM > ZSM. Es evidente que la variación de la actividad catalítica se relaciona con la cantidad de sitios ácidos desarrollados por las muestras previamente discutidos en la sección de titulación potenciométrica con *n*-bta y espectroscopía FTIR con adsorción de piridina. La naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales de los catalizadores se relacionan con la presencia de átomos de circonio y

cantidad de iones sulfatos retenidos en la mesoporosidad del silicato después del proceso de calcinación. Los cuatro catalizadores en mención dan exclusivamente productos de deshidratación; etileno y dietil éter como productos principales. Los resultados observados en la tabla indican que la conversión del etanol y la selectividad a etileno incrementan rápidamente con el aumento de la temperatura de reacción pero la selectividad a dietil éter disminuye. Varisli y col. [83] reportaron que a temperaturas elevadas el principal producto de reacción es el etileno y que es el resultado de la descomposición del dietil éter. Sheng y col. [84] también reportaron que a temperaturas de reacción elevadas se favorece la formación de etileno, mientras que a temperaturas bajas la selectividad a dietil éter es el principal producto de deshidratación de etanol.

En el presente trabajo se observó que las reacciones de deshidratación de etanol son sensibles a los cambios de temperatura de operación, donde un pequeño aumento de temperatura de sólo 10°C afecta seriamente la conversión del etanol, sin embargo, no solo es la temperatura de operación que participa en la descomposición del alcohol sino también la acidez de los materiales, en el catalizador 12SZSM-2 a 300°C, la conversión del etanol fue del 100% y el principal producto generado es el etileno. Por otra parte, el catalizador HfSM también presentó productos de deshidratación aunque en actividad catalítica a temperatura de 300°C la conversión del alcohol no fue la que se esperaba, sin embargo, al incrementar la temperatura se observó que la actividad catalítica mejoraba significativamente. Pero cuando se impregnó una porción del material HfSM con 12% en peso teórico de iones sulfatos la actividad catalítica del catalizador incremento logrando la conversión del 100% de etanol a 300°C y selectividad a 100% a etileno como producto dominante.

Los catalizadores evaluados en la descomposición de etanol no generaron productos de deshidrogenación confirmando la ausencia de sitios básicos o en su defecto la presencia de estos sitios son muy débiles como para producir acetileno. Cabe mencionar que los catalizadores fueron estables y no mostraron desactivación apreciable durante 3 h de reacción.

Tabla 3.3. Actividad catalítica de los catalizadores.

Material	T = 300° C			T = 325° C			T = 350° C		
	X _A (%)	S C ₂ ⁼ (%)	S _E (%)	X _A (%)	S C ₂ ⁼ (%)	S _E (%)	X _A (%)	S C ₂ ⁼ (%)	S _E (%)
SM	0	0	0	0	0	0	1	100	0
ZSM	73	71	29	94	90	10	100	96	4
12SZSM	76	56	44	80	76	24	95	86	14
12SZSM-2	100	99	1	-	-	-	-	-	-
5ZSM	86	95	5	98	99	1	-	-	-
HfSM	50	86	14	80	96	4	94	99	1
12SHfSM-2	100	100	0	-	-	-	-	-	-

X_A = Conversión.
S C₂⁼ = Selectividad a etileno.
S_E = Selectividad a dietil éter.

3.9.2. Deshidratación de metanol.

La literatura reporta que la deshidratación de metanol requiere de catalizadores con acidez fuerte [85]. Los principales productos de reacción son las olefinas ligeras, aunque también se reporta que a bajas temperaturas de reacción el producto dominante es el éter [86-88]. En caso de la deshidratación del metanol no es posible la deshidratación vía intramolecular de modo que la única reacción que puede ocurrir es la formación del dimetil éter y agua, aunque la presencia de sitios ácidos muy fuertes y altas temperaturas de reacción puede conducir la formación de productos ligeros, incluso llegar a formar compuestos hidrocarbonados [89]. En esta prueba solo se manejaron los catalizadores 12SZSM-2 y 12SHfSM-2 para deshidratar el metanol debido a que en el experimento anterior fueron los únicos materiales que lograron la conversión del 100% del etanol a 300°C (tabla 3.3), aunado a que en las pruebas de acidez (titulación potenciométrica con *n*-bta y FTIR-piridina) mostraron mayor fuerza ácida debido al método de sulfatación empleado sobre estos catalizadores.

La figura 3.56 presenta la actividad catalítica de los materiales 12SZSM-2 y 12SHfSM-2 sobre la descomposición de metanol bajo las mismas condiciones de reacción que el experimento anterior. La deshidratación de metanol se realizó a 340°C ya que a temperaturas inferiores la conversión fue muy baja. Said y col. [12], reportaron que a 275°C el metanol era deshidratado sobre circonia sulfatada, sin embargo, a esta temperatura observaron que al emplear aire como gas portador, el rendimiento a dimetil éter disminuía drásticamente a consecuencia del envenenamiento de los centros activos del catalizador. Yaripour y col. [90] también reportaron la deshidratación de metanol sobre γ -Al₂O₃, observaron que este catalizador tiene un alto rendimiento inicial pero se desactiva a través del transcurso de la reacción. La modificación de γ -Al₂O₃ con 6% en peso de óxido de silicio y a 300°C se obtiene la conversión óptima del metanol sin ningún subproducto secundario. En el presente estudio el catalizador 12SZSM-2 a 340°C exhibió una actividad catalítica moderada, sólo el 35% del metanol se convirtió generando 97% de dimetil éter y 3% de olefinas ligeras no identificados en este trabajo, mientras que con el material 12SHfSM-2 se obtuvo el 70% de conversión de metanol y el 95% de selectividad a dimetil éter debido a la elevada fuerza ácida del material se formaron olefinas ligeras como productos secundarios. Por otra parte, la conversión del metanol y selectividad hacia dimetil éter y olefinas ligeras se mantuvieron estables durante los 90 min de reacción. Cabe mencionar que la estabilidad de la reacción está asociada a la baja temperatura de reacción empleada y el corto tiempo de operación y la acidez moderada del catalizador impidió la formación de compuestos precursores de carbón.

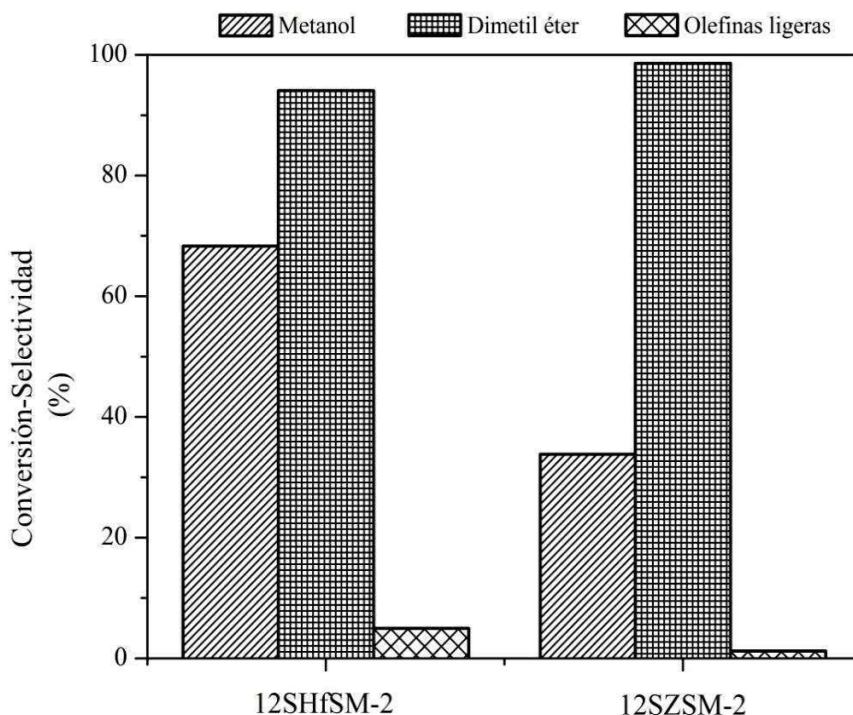


Figura 3.56. Deshidratación de metanol sobre catalizadores 12SHfSM-2 y 12SZSM-2 a 340°C: 10 mg de catalizador, 40 ml/min de N₂ y 10°C en el saturador.

Con el objetivo de dar aporte al campo de la investigación se explora la aplicación de HfO₂ en el área de catálisis debido a que existe poca información sobre el uso de este óxido metálico en reacciones catalíticas. Razón por la cual en el presente estudio se decidió probar el catalizador HfSM a pesar de que en la deshidratación de etanol exhibió baja conversión a temperaturas bajas.

La figura 3.57 muestra la actividad catalítica del material HfSM sobre la deshidratación de metanol a 340°C durante 240 min, obteniendo una conversión del 30%, únicamente el dimetil éter fue el producto de reacción dominante, tanto los reactivos como productos se mantuvieron estables durante el tiempo que duro la reacción y el material no presentó desactivación apreciable debido a la baja temperatura de reacción usada o bien debido a la acidez que no fue lo suficientemente fuerte como para llegar a la formación de compuestos hidrocarbonados que conllevaran la desactivación de los centros activos del HfSM a

consecuencia de la deposición de coque. Por otra parte Yaripour y col. [90] reportaron que las reacciones de deshidratación de alcoholes se llevan a cabo principalmente sobre sitios ácidos de tipo Brønsted y en este catalizador la banda correspondiente a sitios ácidos de tipo Brønsted en el espectro FTIR con adsorción de piridina fue de muy baja intensidad, por lo que se concluye que el tipo de sitios ácidos presentes en el material también influyó en la baja conversión del metanol.

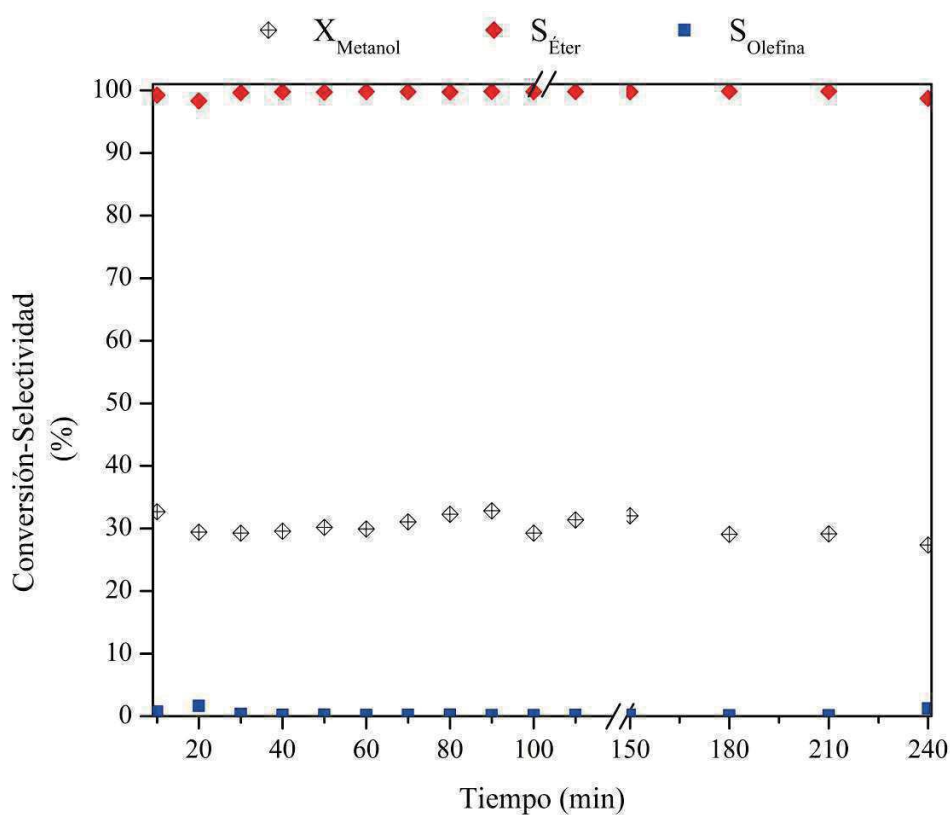


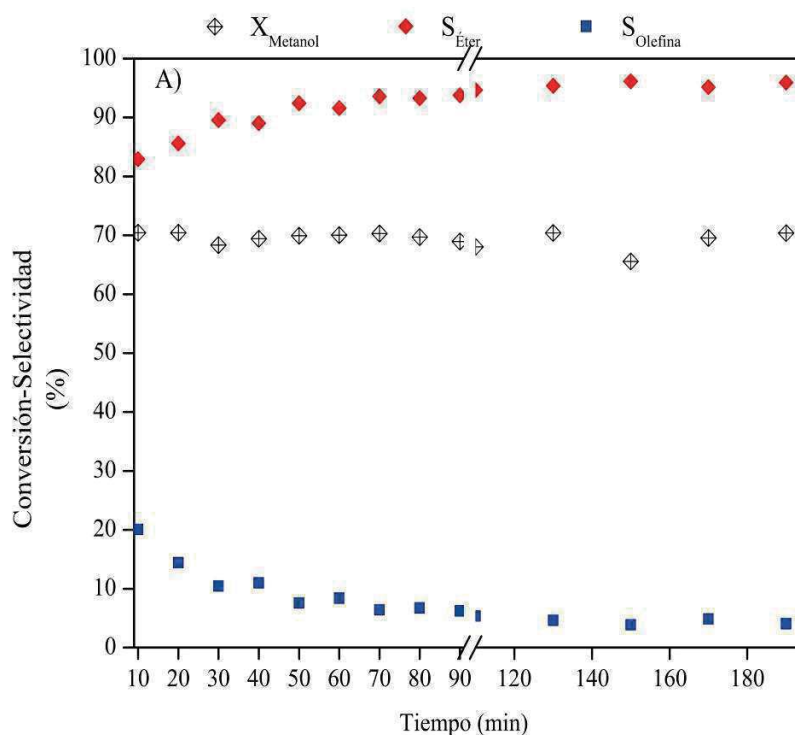
Figura 3.57. Actividad catalítica del HfSM a 340°C: flujo de arrastre 40 ml/min.

Derivado a que en la prueba de deshidratación de metanol en la figura 3.56, el catalizador que mostró mayor conversión del alcohol fue el 12SHfSM-2, es por ello se eligió para estudiar el efecto de la temperatura de reacción y la eficiencia catalítica de este material sobre la descomposición del metanol. Para este experimento las condiciones de operación en

el sistema de reacción y en el cromatógrafo fueron las mismas que se utilizaron en las pruebas de deshidratación de etanol.

En la figura 3.58A se muestra la actividad catalítica del 12SHfSM-2 a 340°C y durante 210 min de reacción la conversión y la selectividad a dimetil éter se mantuvo estable. Al finalizar la reacción el material fue recuperado y no presentó una coloración oscura que indique la deposición de coque.

Por otra parte, al incrementar 40°C la temperatura de reacción la conversión sufrió un cambio negativo. La figura 3.58B muestra la conversión del metanol a 380°C, a esta temperatura de reacción la desactivación del catalizador fue muy rápida debido a la formación de compuestos hidrocarbonados. El catalizador fue recuperado después de reacción y presentó un color gris oscuro que confirma la deposición de coque sobre la mesoporosidad del sólido.



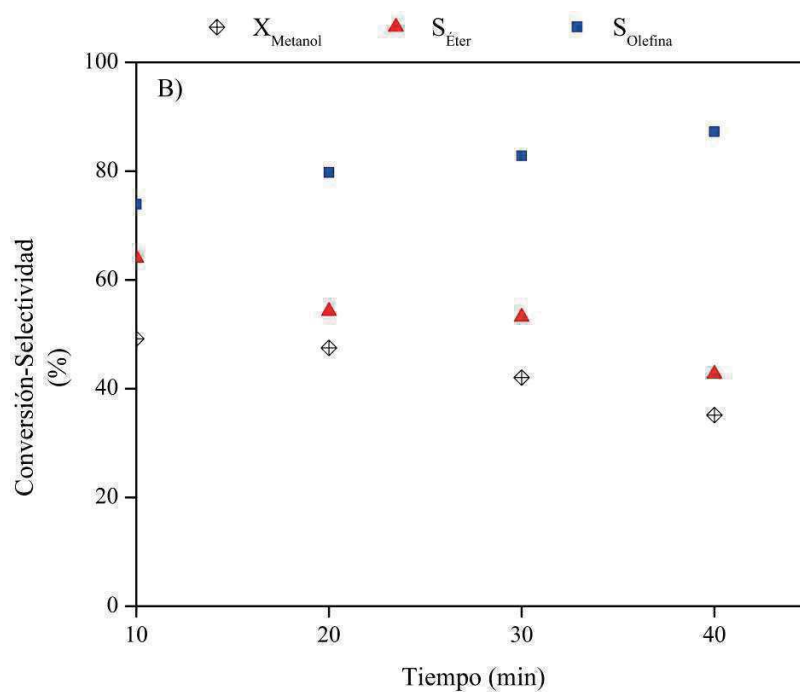


Figura 3.58. Prueba de deshidratación de metanol sobre el catalizador 12SHfSM-2: A) 340°C, B) 380°C.

Las reacciones antes descritas demostraron que trabajar con temperaturas de reacción elevadas no es benéfico ya que aceleran la desactivación del catalizador. Sin embargo explorar y estudiar a detalle el efecto del óxido de hafnio sobre las propiedades texturales y estructurales de la sílice es de gran interés ya que existe muy poca información sobre este óxido en el área de catálisis heterogénea. Por otra parte también resultaría interesante probar el catalizador 12SHfSM-2 en reacciones de isomerización debido a su elevada acidez observada por titulación potenciométrica con n-bta.

4. Conclusiones

El método de síntesis no hidrotérmico permitió obtener un óxido de silicio perteneciente a la familia M41S en 4 h de síntesis mucho más rápido que los métodos de síntesis convencionales que se tardan alrededor de 24 h. Estos materiales exhibieron áreas específicas por arriba de los 700 m²/g y poros de alrededor de 20 Å.

El óxido de silicio presentó un arreglo estructural ordenado, pero al doparlo con óxido de circonio (3.6% mol de Zr) en la etapa de síntesis el arreglo estructural sufrió un ligero cambio observado por un corrimiento del pico (1 0 0) en los patrones de DRX que se interpretó como el colapsamiento de la estructura debido a la carga del circonio. El colapsamiento de la estructura del SiO₂ fue más evidente con una mayor carga de metal (5% mol de Zr). Sin embargo, el efecto estabilizante del SiO₂ provocó que se desarrollara únicamente la fase tetragonal del ZrO₂ reportada en la literatura como la fase más activa en catálisis heterogénea. Probablemente utilizar una carga menor a 3.6% mol de circonio en la etapa de síntesis, el SiO₂ se conserve su arreglo estructural.

Los óxidos metálicos (ZrO₂ y HfO₂) no se distribuyeron homogéneamente en la superficie del silicato. Las técnicas de caracterización EDS y MET confirmaron que en algunas secciones de las muestras analizadas presentaban segregación del metal y probablemente una distribución no homogénea del metal en el SiO₂ influyó en la actividad catalítica desempeñada por los materiales.

Sulfatar el SiO₂ modificado con Zr y/o Hf en fase precursor causa una pérdida de iones sulfatos retenidos en la estructura del soporte catalítico a consecuencia de la temperatura de calcinación empleada. Por otra parte, sulfatar después de haber obtenido la estructura de los catalizadores ZSM y HfSM a 600°C por 6 h la cantidad de iones sulfatos retenidos es mayor y origina un incremento en la fuerza ácida de los materiales, pero aplicar esta etapa de sulfatación provoca que la estructura de los colapse y reducción del área específica. Por lo que se concluye que utilizar una fuente diferente de iones sulfatos se podría evitar daño estructural y morfológico en el material mesoporoso.

De los resultados de acidez determinado por titulación potenciométrica con n-bta, se concluye que la interacción entre el SiO_2 y el ZrO_2 y/o HfO_2 se hace de manera sinérgica mejorando sus propiedades ácidas ya que como se describió el SiO_2 carece de acidez pero la presencia de óxidos metálicos de transición incrementaron su fuerza ácida y su densidad de sitios ácidos por unidad de área.

A pesar de que el Hf y el Zr comparten características químicas similares, el tamaño de radio atómico del Hf ligeramente mayor que el Zr causó de que el arreglo estructural del óxido de silicio colapsara a pesar de utilizar el mismo porcentaje de metal. Sin embargo por titulación potenciométrica mostro una elevada acidez por lo que sería de gran interés trabajar con menor porcentaje atómico de hafnio para modificar el óxido de silicio.

El óxido de hafnio soportado en SiO_2 no desarrollo ninguna fase cristalina por la baja temperatura de calcinación, sin embargo, fue activo en la deshidratación de etanol y metanol, además, tampoco mostro desactivación catalítica apreciable durante el tiempo de reacción.

Los materiales HfSM, 12SZSM, 12SZSM-2 y 12SHfSM-2 fueron los únicos materiales que mostraron sitios ácidos de tipo Brønsted, responsables de la deshidratación de alcoholes, es por ello que en estos materiales se observó mayor actividad catalítica en comparación con el resto de los catalizadores sintetizados.

El SiO_2 modificado con ZrO_2 y/o HfO_2 fueron activos en la descomposición de etanol generando productos únicamente de deshidratación, mayoritariamente etileno y a temperatura menor a 325°C baja selectividad a dietil éter.

Los catalizadores no presentaron desactivación durante el tiempo de reacción a consecuencia de la deposición de coque. Por otra parte los resultados de actividad catalítica y propiedades texturales y morfológicas del SiO_2 modificado con HfO_2 por el método no hidrotérmico son prometedores para ampliar el estudio en el área de catálisis como por ejemplo; disminuir la cantidad de Hf sobre el SiO_2 , temperatura de calcinación y fuente de iones sulfatos.

ANEXO 1.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.

Análisis térmico (ATG/ATD/DTG).

El análisis termogravimétrico (ATG), se define como una técnica en la que el peso de un sólido se somete a velocidades ascendentes de calentamiento en una atmósfera controlada, registrando la pérdida de peso del material en función de la temperatura. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc. [58-60]

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calentamiento. Algunos de los procesos antes referidos son exotérmicos; ocurren con desprendimiento de calor y otros son endotérmicos; ocurren con absorción de calor. En la gráfica de ATD se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso. [59]

La primera derivada de la pérdida de peso (DTG) suele obtenerse al graficar la curva del ATG contra la temperatura o bien contra el tiempo, permitiendo identificar con mayor claridad la temperatura inicial y final de los procesos.

Difracción de rayos X (DRX).

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. Al incidir en el material, parte de este

haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos. Generalmente, esta técnica se emplea para conocer la estructura cristalina que tiene los materiales bajo estudio. En el caso de materiales amorfos, como es el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. [61]

Para fines específicos de este trabajo fue necesario trabajar en dos regiones para conocer las características de los materiales sintetizados. Las señales en la región de bajos ángulos en los silicatos mesoporosos permiten determinar si existe precisamente un ordenamiento; de tal manera que, aunque las paredes que constituyen estos materiales sean cadenas amorfas de SiO₂, el ordenamiento que tienen tras remover el *template o direccionador* orgánico es lo que genera las señales que se aprecian en la región de bajos ángulos. El análisis a altos ángulos se realizó con la finalidad de conocer las fases obtenidas en las especies dopantes y fase activa.

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET).

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. [62]

Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensadas; sin embargo, en la superficie existe una resultante de las fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial. Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfases. Éstas generan un potencial de atracción que es en definitiva el responsable de la fisisorción en los sólidos.

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 (figura 1).

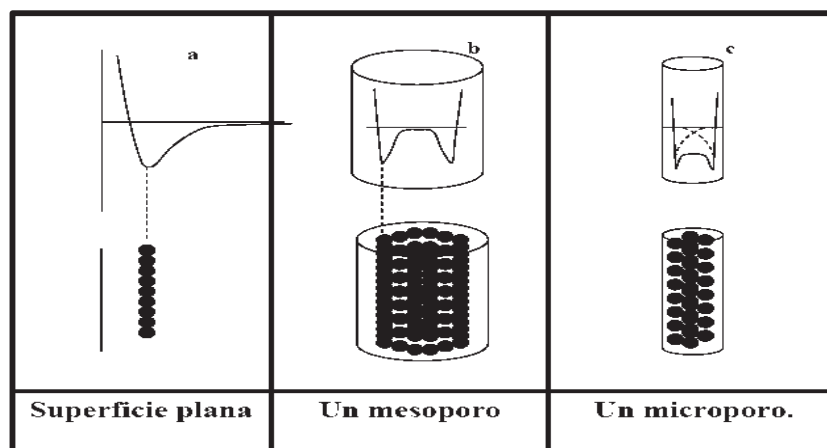


Figura 1. Potenciales de clasificación de poros.

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

- Superficie específica (m^2/g): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- Volumen acumulado de poros, V_p (cm^3/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- Diámetro medio de poro, d_p (Å).
- Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/dd_p = f(d_p)$.

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.

El resultado es una isoterma de adsorción-desorción (ver figura 2), la 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. [63]

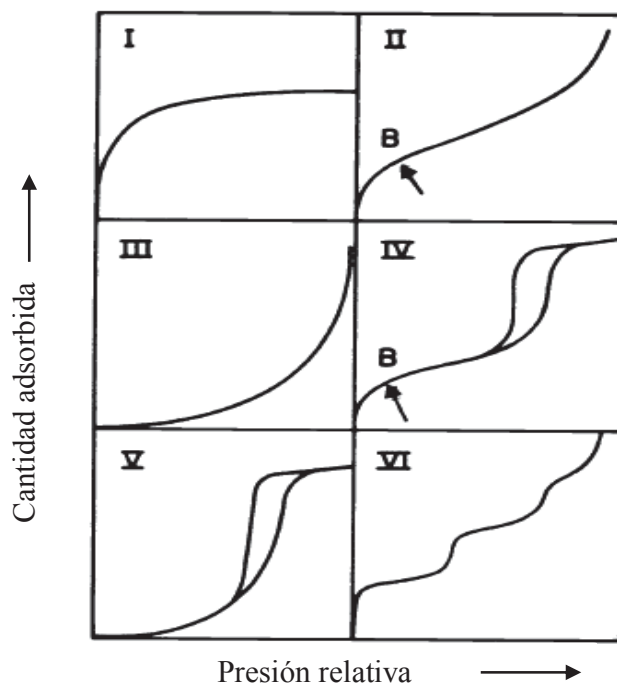


Figura 2. Clasificación de isothermas de fisisorción. [64]

La **isoterma tipo I** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetros de poros menores de 2 nm). Es cóncavo hacia el eje P/P_0 , forman un plateau largo debido a que la adsorción es en multicapas.

La **isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores a 50 nm) o no porosos. La adsorción se da en la monocapa-multicapa.

La **isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Es característico de sólidos no porosos o macroporosos. Es convexa hacia el eje P/P_0 .

La **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). Ésta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas

intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Este tipo de isoterma caracteriza a un sólido mesoporoso, la adsorción de lleva a cabo en la monocapa-multicapa.

La *isoterma tipo V*, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Caracteriza a sólidos poco porosos con meso y/o macroporos y es convexa hacia el eje P/P_0 .

La *isoterma tipo VI* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida. [65]

En los materiales mesoporosos, 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 (ver figura 3).

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. 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 del tamaño de poro. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su superficie porosa. El tipo de *histéresis H2* tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observa para óxidos inorgánicos porosos y se atribuye a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran ser el resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores). Además, este tipo H2 se observa 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 que forman agregados de partículas planas (“platelike”), con 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. [65]

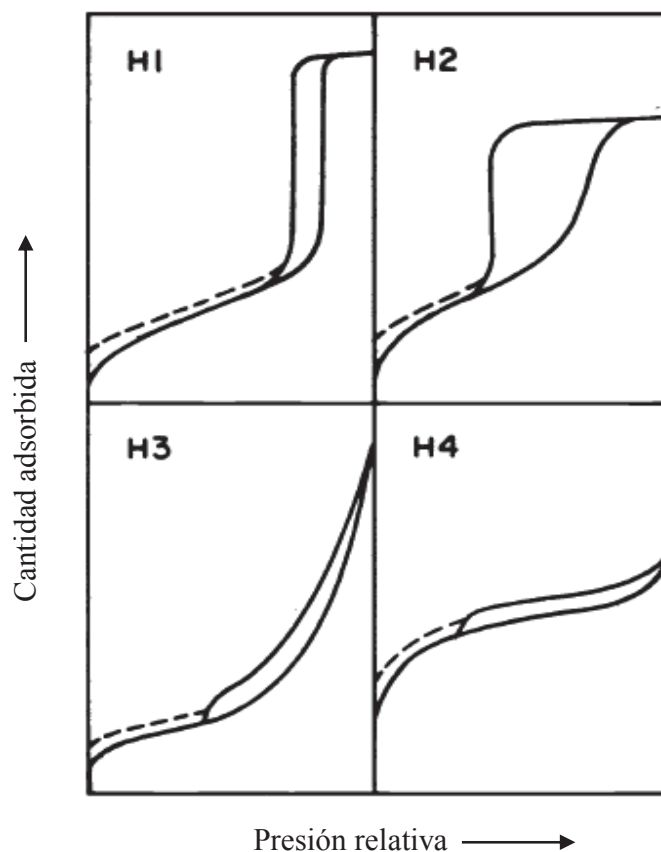


Figura 3. Clasificación del ciclo de histéresis. [65]

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido facilita la información acerca de la morfología y la superficie externa de los silicatos sintetizados. Además de la obtención de imágenes, se realizaron medidas de composición química mediante Espectroscopía de Rayos X dispersiva de energía (EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*).

Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La microscopía electrónica de transmisión se usa para determinar la morfología, tamaños de partículas, distribución y ordenamiento de los poros en un sólido. Para fines de este trabajo de investigación la técnica de caracterización MET se usó para observar el ordenamiento de poros en los materiales mesoestructurados.

Espectroscopía IR (FTIR).

La incidencia de un haz de luz infrarroja sobre un material no provoca transiciones electrónicas, al no tener suficiente energía, pero sí puede promover transiciones vibracionales moleculares, siempre y cuando la energía sea la necesaria (ver tabla 1). Esta energía depende del tipo de átomos y del tipo de enlaces que los mantiene unidos. La espectroscopia infrarroja es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporosos organosilícicos, ya que no sólo confirma la presencia de los grupos orgánicos presentes en los puentes sino también la efectividad de los procesos de extracción realizados para la eliminación del surfactante. [66]

Tabla 1. Posición y asignación de las bandas IR que pueden ser utilizados en el trabajo. [7]

Función	Asignación	Posición/cm ⁻¹	Presente en	Observaciones
Grupos OH	ν_{OH}	3670-3580 (libre) 3550-3230 (asoc)	H ₂ O adsorbida	
	δ_{OH}	~1650		
SiO ₂	ν_{SiOSi}	1130-1110 1090-1010		
	ν_{SiOH}	955-830		
Aminas	ν_{NH}	3450-3160	Bromuro de cetil-trimetil- amonio	Aminas primarias
	δ_{NH}	1650-1580		
Ácidos carboxílicos	$\nu_{C=O}$	1740-1700		
	ν_{CO}	1320-1210		

Titulación potenciométrica con *n*-butilamina (*n*-bta).

La titulación potenciométrica con *n*-bta es una técnica útil para determinar de manera rápida la Máxima Fuerza Ácida (MFA) y el número total de sitios ácidos de un sólido en función del volumen gastado de *n*-bta [67]. El sistema consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso (acetonitrilo), el cual es titulado con una solución aminada (*n*-butilamina) en el mismo solvente no acuoso. La variación del potencial eléctrico (E_i) es una función del medio en el cual el electrodo está inmerso. La lectura se registra en miliequivalentes de *n*-bta. De esta forma, la primera lectura de neutralización registrada por el pHmetro indica la MFA del sólido y la neutralización de los sitios ácidos que contiene un material sólido se representa en una curva que llega a ser estable hasta cierto punto cuando la solución se ha neutralizado.

La fuerza ácida de los materiales mesoestructurados determinado por titulación potenciométrica con *n*-bta es asignado de acuerdo a la siguiente clasificación: *sitios muy fuertes*, $E_i > 100 \text{ mV}$; *sitios fuertes*, $0 < E_i < 100 \text{ mV}$; *sitios débiles*, $-100 < E_i < 0 \text{ mV}$ y *sitios muy débiles* $E_i < -100 \text{ mV}$. [67]

Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-Piridina).

El conocimiento de la acidez de los materiales mesoestructurados es fundamental para establecer su ámbito de aplicación más adecuado. Sin embargo, no solo es importante conocer la cantidad de sitios ácidos y la fuerza relativa de los mismos, sino también establecer si son sitios ácidos tipo Brønsted, aquellos capaces de ceder protones, o sitios ácidos tipo Lewis, capaces de aceptar un par de electrones.

La adsorción-desorción de piridina se utilizó para caracterizar los sitios ácidos de los catalizadores preparados por el método no hidrotérmico. En esta técnica la muestra se saturó con moléculas de piridina a una temperatura adecuada, posteriormente, se hizo una desorción a la temperatura de adsorción para eliminar las moléculas físisorbidas. Finalmente se realizó la termodesorción programada para eliminar las moléculas fuertemente adsorbidas o

quimisorbidas. La cantidad de moléculas desorbidas permitieron cuantificar la acidez de la muestra, mientras que las temperaturas a las cuales se produjo la desorción establecieron la fuerza de los sitios ácido, además, la piridina tiene la capacidad de adsorberse sobre sitios Brönsted y Lewis, la cual es de suma importancia para establecer las posibles aplicaciones de los catalizadores. [66]

Para realizar el análisis fue necesario realizar pastillas de las muestras aplicando alrededor de 5000 Kg/cm² de presión. Las pastillas fueron montadas en una celda de vidrio pirex acoplada a un vacío, equipada con una ventana de CsI y termopares para controlar la temperatura. Los espectros fueron tomados desde temperatura ambiente hasta 500°C. Previo al análisis fue necesario realizar un pretratamiento para eliminar el agua adsorbida, posteriormente se procedió a realizar la adsorción de la piridina a temperatura ambiente desde un saturador por arrastre de nitrógeno durante 30 min. El exceso fue retirado aplicando vacío por 30 min. Finalmente se realiza la termodesorción hasta los 500°C.

Deshidratación de alcoholes.

Los experimentos de deshidratación de alcoholes se llevaron a cabo en una microplanta montada en el laboratorio del Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Su esquema se muestra en la figura 4 y consta de los siguientes elementos.

- Válvulas milimétricas, para regular los flujos de entrada o salidas de los gases.
- Baño termostático, para mantener el alcohol una temperatura conocida y de esta forma poder controlar la cantidad del mismo que entra al reactor.
- Refrigerador y calentador, para controlar la temperatura del baño termostático
- Saturador, un recipiente de vidrio que permite el burbujeo de los gases a través del alcohol.

- Resistencias eléctricas, utilizadas para calentar la tubería de entrada y salida del reactor para evitar la condensación del reactivo o productos sobre las paredes de los conductos.
- Reactor, tubo de cuarzo en forma de U, en su interior cuenta con un filtro poroso como trampa del catalizador.
- Horno, para elevar la temperatura en el interior del reactor.
- Termopar, para medir y controlar la temperatura del interior del reactor
- Controlador del horno, compara la temperatura del termopar con la temperatura programada y actúa en consecuencia.
- Cromatógrafo de gases, para seguir la evolución de los reactivos y de los productos de reacción.

La microplanta opera a presión atmosférica y a flujo continuo. El sistema consta esencialmente de una sección de saturación, una sección de reacción y una de análisis. La sección de saturación está constituida por un *saturador* de vidrio el cual se encuentra dentro de un *baño termostático* que permite manipular la cantidad de reactivo que se introduce al reactor mediante el control de su presión de vapor, misma que está en función de su temperatura a la que se encuentra el *saturador*. La temperatura del *saturador* se mantiene constante mediante recirculación de etilenglicol, el cual previamente es enfriado a la temperatura deseada mediante un sistema de *refrigeración*. En la sección de reacción, se compone por *reactor tipo "U" de cuarzo* que posee un filtro poroso que sirve como soporte al catalizador. El *reactor* se encuentra alojado en un *horno* de calentamiento con *control de temperatura*; además del reactor, esta sección cuenta con *líneas y válvulas* de control de flujo conectadas a la sección de análisis de los productos, que consta de un *cromatógrafo de gases* marca Shimadzu y está equipado con una columna capilar SPB-1 de 30 m de longitud por 0.32 mm y 1 μm FILM suministrada por SUPELCO y un detector de ionización de flama.

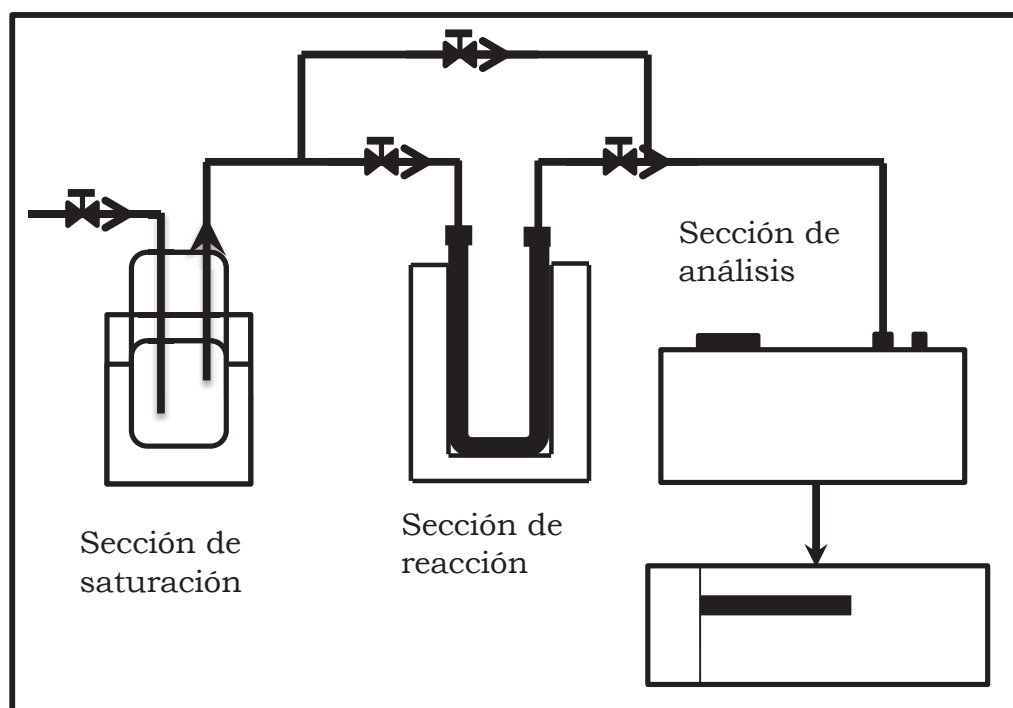


Figura 4. Esquema de los componentes de la microplanta para la deshidratación de alcoholes.

ANEXO 2.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

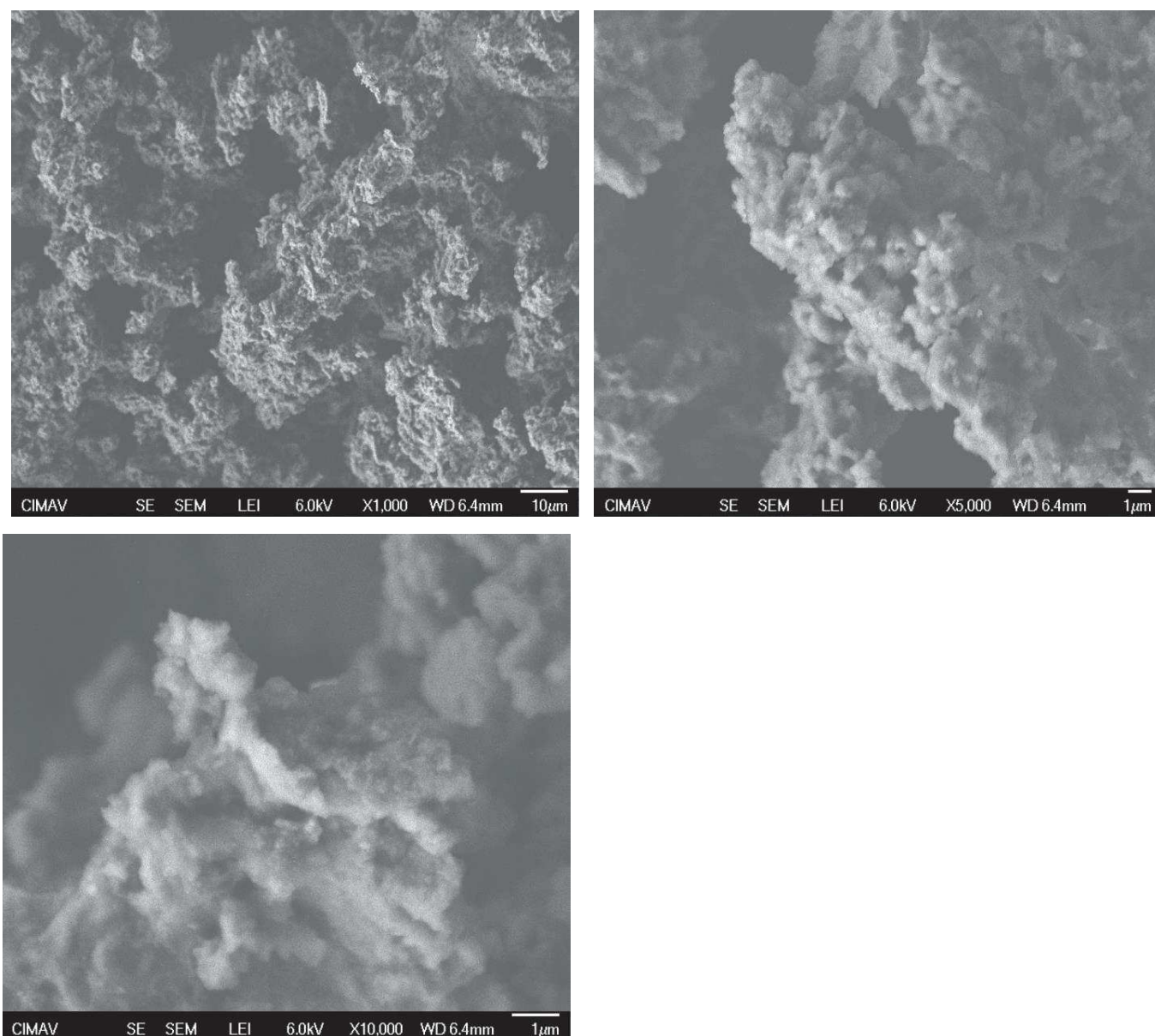


Figura 5. Micrografías del óxido de silicio (SiO₂), tomado a diferentes magnificaciones.

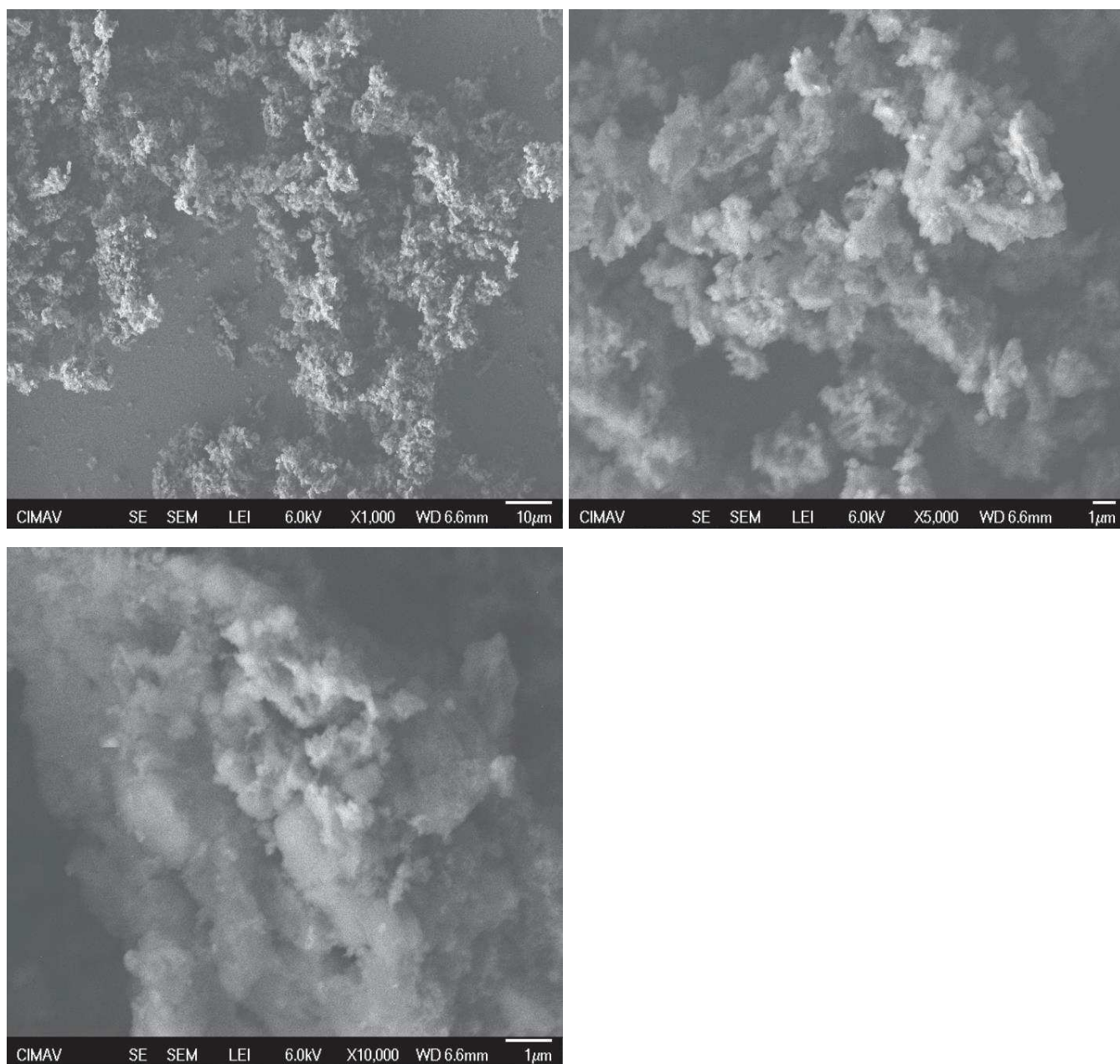


Figura 6. Micrografía de óxido de silicio modificado con óxido de circonio (ZSM).

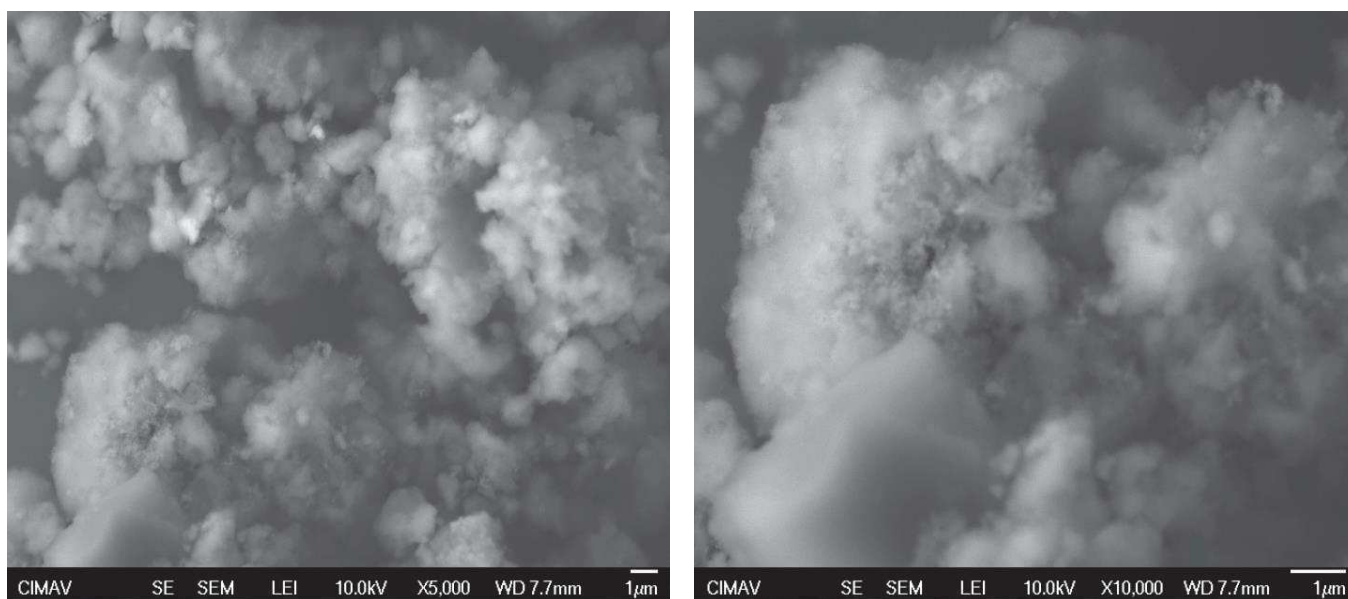


Figura 7. Micrografías del óxido de silicio modificado con óxido de circonio calcinado a 600°C e impregnado con 12% en peso de iones sulfatos (12SZSM-2).

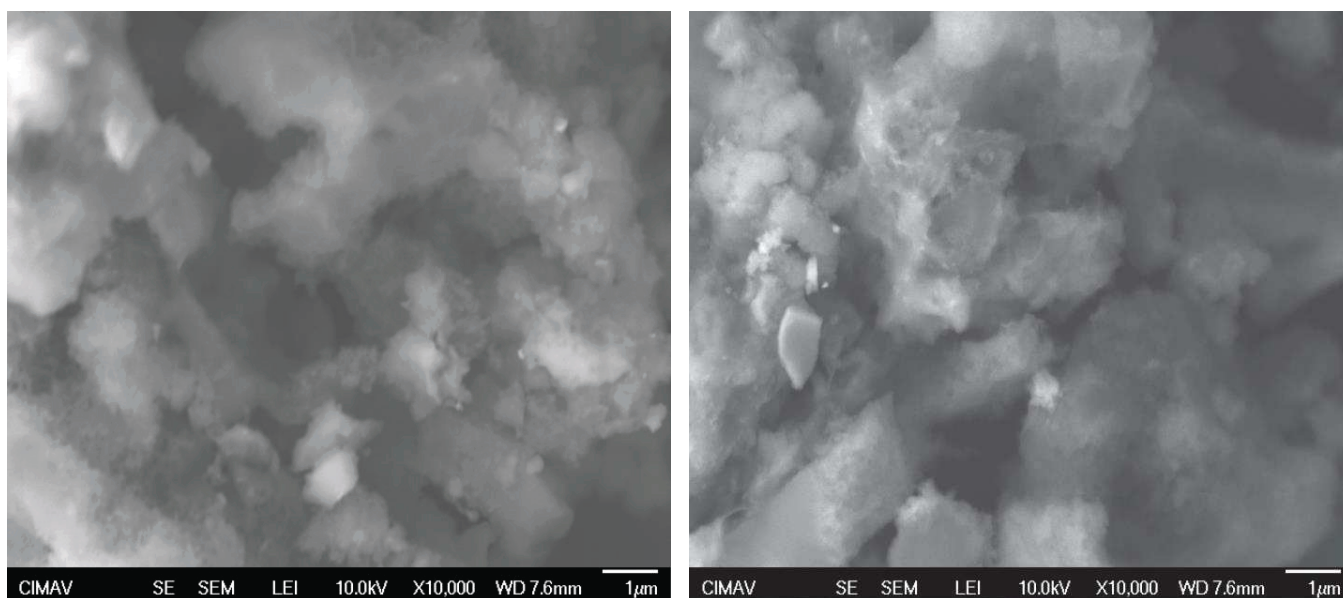


Figura 8. Micrografía del óxido de silicio modificado con óxido de hafnio (HfSM).

ANEXO 3.

Microscopía Electrónica de Transmisión.

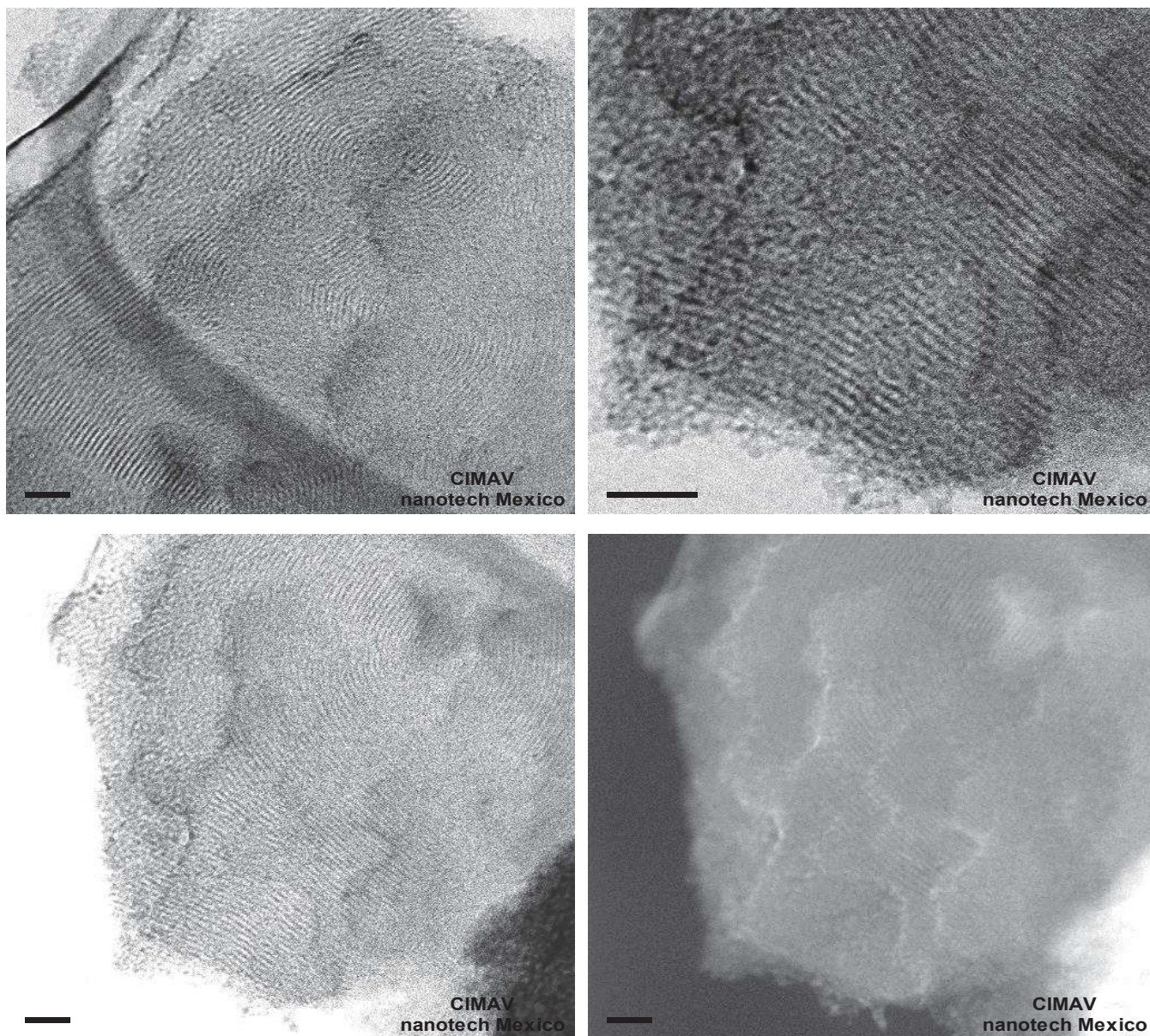


Figura 9. Micrografía del óxido de silicio modificado con óxido de circonio sulfatado en fase precursor con 12% en peso de iones sulfatos (12SZSM).

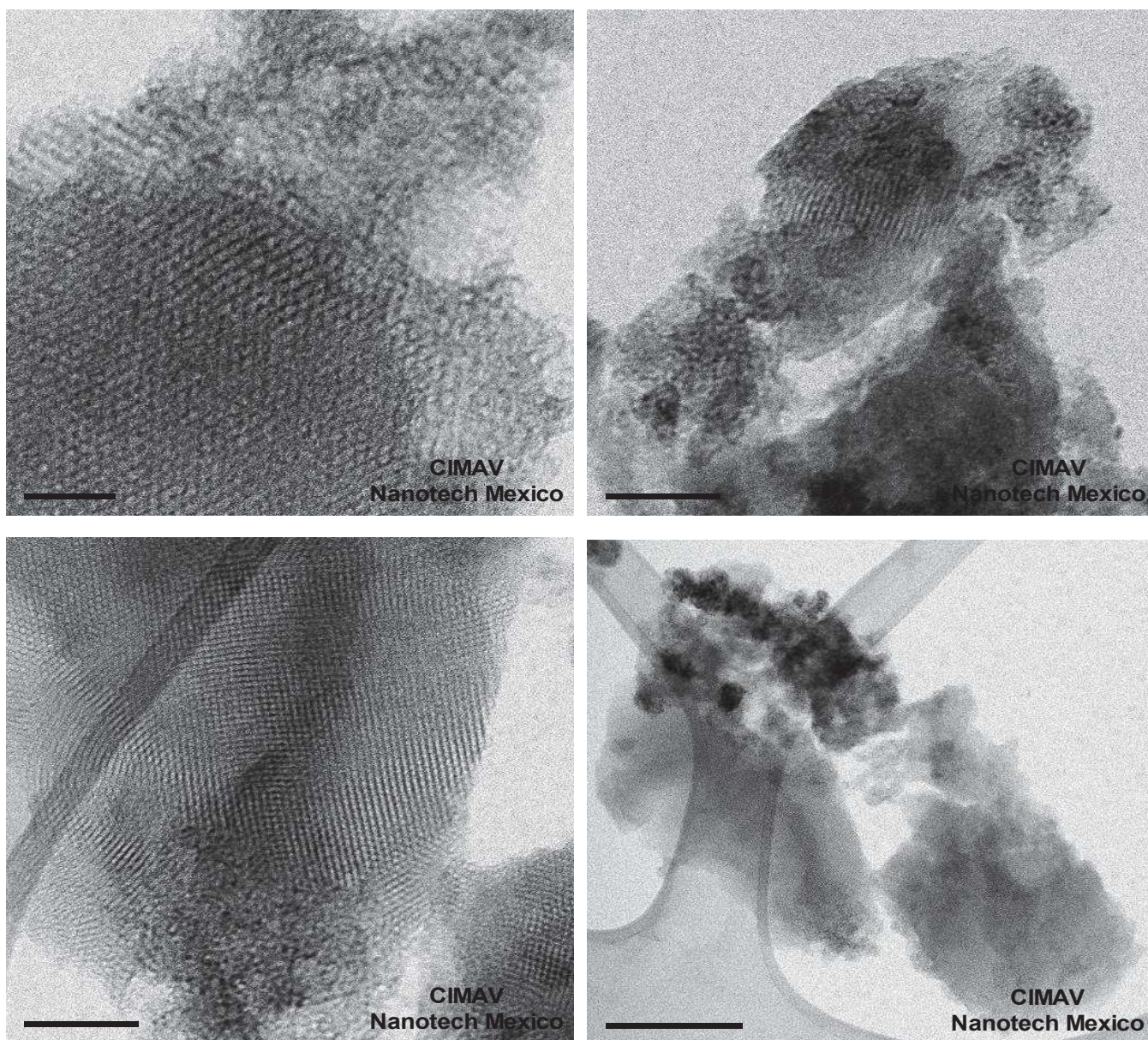


Figura 10. Micrografía del óxido de silicio modificado con óxido de circonio (5% mol de Zr, 5ZSM).

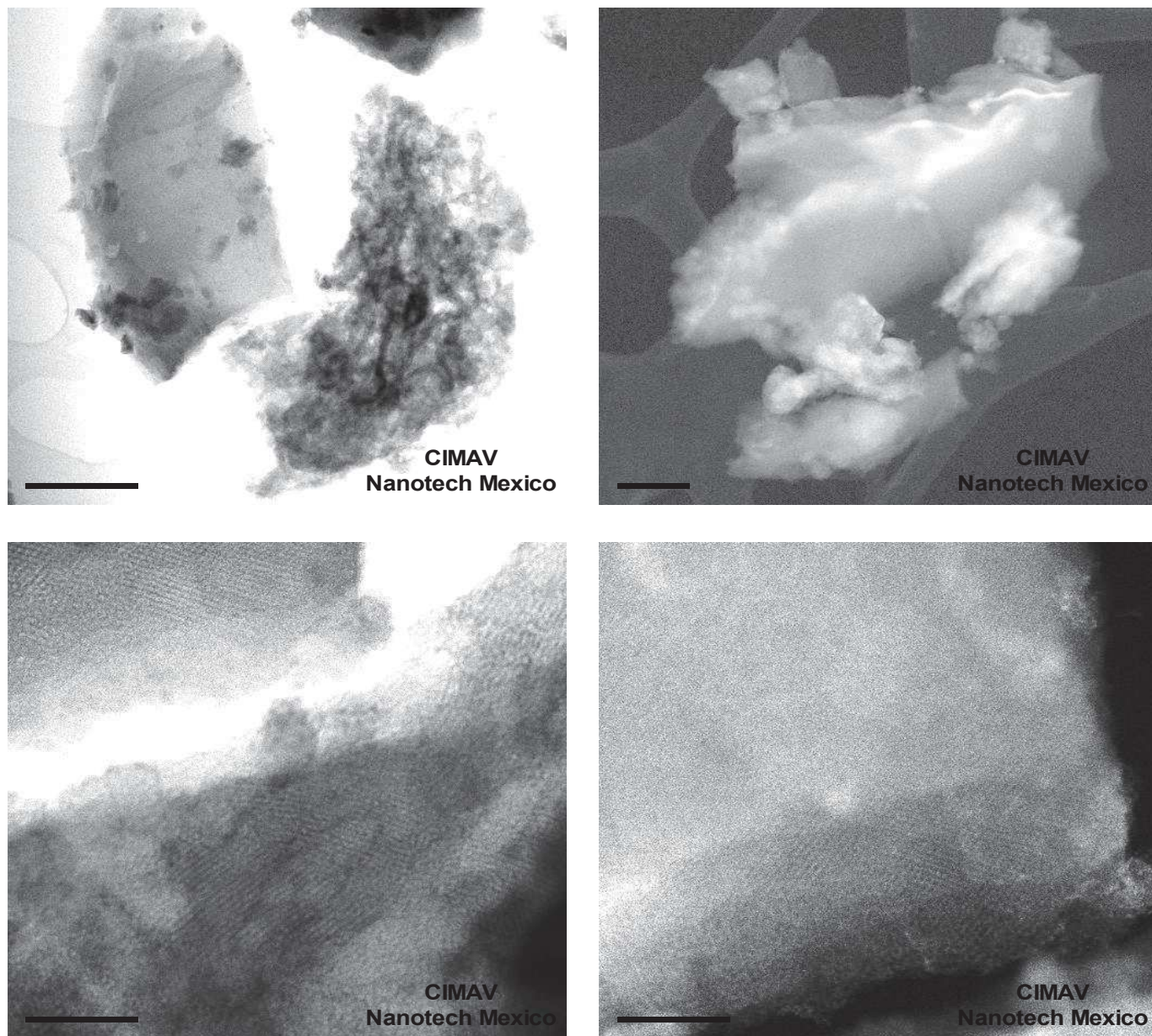


Figura 11. Micrografía del óxido de silicio modificado con óxido de hafnio (5% molde Hf, 5HfSM).

ANEXO 5.

PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions.

Heriberto Esteban Benito, Ricardo García Alamilla, Juan Manuel Hernández Enríquez, Francisco Paraguay Delgado, Daniel Lardizabal Gutiérrez, Pedro García.
Advances in Materials Science and Engineering, No. 2015, 1-11, (2015)

Síntesis y caracterización de un silicato mesoporoso modificado con circonio y sulfato.

Esteban-Benito H., García-Alamilla R., Hernández-Enríquez J. M., Sandoval-Robles G.
Paraguay-Delgado F.
Superficies y Vacío, No. 28 Vol. 3, 87-92, (2015)

Caracterización térmica de silicatos de circonio modificado con azufre.

ESTEBAN, Heriberto, GARCÍA, Ricardo, RAMOS, Claudia Esmeralda, ROBLES, Sergio, SANDOVAL, Guillermo, ARREGOITIA, Ma. Isabel y PARAGUAY, Francisco.
Revista de Energía Química y Física, No. 2, Vol. 2, 278-282, (2015)

Synthesis and physicochemical characterization of Hf/SiO₂.

Heriberto Esteban-Benito, Ricardo García-Alamilla, Francisco Paraguay-Delgado.
Journal of Porous Materials. Artículo en revisión.

Referencias bibliográficas.

- [1] <http://etimologias.dechile.net/?poro>.
- [2] Taguchi, A. Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 1-45, (2005).
- [3] Vargas Hernández, C. N. *Síntesis de materiales moleculares porosos*. Tesis de Doctorado en Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional, México, (2013).
- [4] Linsen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E. F. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103, 121–147, (2003).
- [5] Llewellyn, P. Adsorption by Ordered Mesoporous Materials. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 529-560. (2014). Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00013-9>
- [6] Mihai, G. D., Meynen, V., Beyers E., Mertens, M., Bilba, N., Cool, P., Vansant, E. F. Synthesis, structural characterization and photocatalytic activity of Ti-MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Journal Porous Mater*, 16, 109–118, (2009).
- [7] Trakarnpruk, W. Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41. *Mendeleev Communication*, 23, 168–170, (2013).
- [8] Du, Y., Sun, Y., Di, Y., Zhao, L., Liu, S., Shou, F. X. Ordered mesoporous sulfated silica-zirconia materials with high zirconium contents in the structure. *Journal Porous Mater*, 13, 163–171, (2006).
- [9] O'Dell, L. A., Gunawidjaja, P., Holland, M. A., Mountjoy, G., Pickup, D. M., Newport, R. J., Smith, M. E. Characterisation of sol-gel prepared $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.2$ and 0.4) by ^1H , ^{13}C , ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR, FTIR and TGA. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 33, 16–24, (2008).
- [10] Kopani, M., Mikula, M., Pinčik, E., Kobayashi, H., Takahashi, M. FT IR spectroscopy of nitric acid oxidation of silicon with hafniumoxide very thin layerM. *Applied Surface Science*, 301, 24-27, (2014).
- [11] Khoa, P. T., Proietti, H. L., Lagazzo, A., Busca, G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Applied Catalysis A: General*, 493, 77-89, (2015).
- [12] Said, A. A., Abd, E.W., Abd, E. A. M. The catalytic performance of sulfated zirconia in the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394, 40-47, (2014).
- [14] Hernández, M. Á., Velasco, J. A., Rojas, F., Lara, V. H., Salgado, M. A., Tamariz, V. Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19, 183-190, (2003).
- [15] Esquivel Merino, M. D. *Síntesis, caracterización y Aplicaciones de materiales periódicos Mesoporosos organosilícicos*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, (2011).
- [16] Jiang, T. S., Zhou, X. P., Li, Y. H., Zhao, Q., Yin, H. B. Characterization of Zr-based MCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation or hydrothermal method. *Inorganic Materials*, 47, 3, 296-302, (2011).

- [17] Roik, N. V. and Belyakova, L. A. Sol-gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface. *Journal of Solid State Chemistry* 207, 194–202, (2013).
- [18] Voegtlin, A. C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grillet, Y., Huve, L. Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41 -type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained. *Microporous Materials*, 10, 137–147, (1997).
- [19] Yuan, C., Hong, J. W., Zhi, N. X. Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s656-s664, (2009).
- [20] Goworek, J., Kierys, A., Gac, W., Borówka, A., Kusak, R. Thermal degradation of CTAB in as-synthesized MCM-41. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, 2, 375–382, (2009).
- [21] Jiang, T. S., Li, Y. H., Zhou, X. P., Zhao, Q., Yin, H. B. Thermal and hydrothermal stability of ZrMCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation. *Journal Chemical Science*, 122, 371–379, (2010).
- [22] Mihai, G. D., Meynen, V., Beyers, E., Mertens, M., Bilba, N., Cool, P., Vansant, E. F. Synthesis, structural characterization and photocatalytic activity of Ti-MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Journal Porous Mater*, 16, 109–118, (2009).
- [23] Qing, L. G., Jian, W. G., Xing, Y. Z., Wu, L. Y., Xia, X. M., Wang, L. Highly selective synthesis of styrene oxide over phosphotungstic acid supported on mesoporous Mn-MCM-41 molecular sieves. *Journal Porous Mater*, 17, 57–68, (2010).
- [24] Gupta, P. and Paul, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, 236, 153–170, (2014).
- [25] Chang, L. C., Ta, L., Soofin, C., Nanping, X., Chung, Y. M. Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isometization. *Catalysis Letters*, 78, 223–229, (2002).
- [26] Ramos, G. C., Domínguez, J. M., Sandoval, R.G., Mantilla, A., Ferrat, G. Isobutane alkylation with C4 olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays. *Catalysis Today*, 65, 391–395, (2001).
- [27] De Castro, C., Sauvage, E., Valkenberg, M. H., Hölderich, W. F. Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene. *Journal of Catalysis*, 196, 86–94, (2000).
- [28] Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A., Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190, 261–274, (2001).
- [29] Hayashi, S. and Kojima, N. Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, 141, 49–55, (2011).
- [30] Triwahyono, S., Yamada, T., Hattori, H. IR study of acid sites on WO₃-ZrO₂ and Pt/WO₃-ZrO₂. *Applied Catalysis A: General*, 242, 101–109, (2003).
- [31] Moon, J. S. and Grange, P. TiO₂-SiO₂ mixed oxide modified with H₂SO₄ II. Acid properties and their SCR reactivity. *Applied Catalysis A: General*, 228, 65–73, (2002).

- [32] Damyanova, S., Centeno, M. A., Petrov, L., Grange, P. Fourier transform infrared spectroscopic study of Surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂-SiO₂(Al₂O₃) catalysts. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 2495–2501, (2001).
- [33] Marakatti, V. S., Shanbhag, G. V., Halgeri, A. B. Sulfated zirconia; an efficient and reusable acid catalyst for the selective synthesis of 4-phenyl-1, 3-dioxane by Prins cyclization of styrene. *Applied Catalysis A: General*, 451, 71–78, (2013).
- [34] Chang, L. C., Soofin, C., Hong, P. L., She, T. W., Chung, Y. M. Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 515, (2001).
- [35] Du, Y., Liu, S., Zhang, Y., Nawaz, F., Ji, Y., Xiao, F. S. Urea-assisted synthesis of hydrothermally stable Zr-SBA-15 and catalytic properties over their sulfated sample. *Microporous and Mesoporous*, 121, (2009).
- [36] Minesso, A., Genna, F., Finotto, T., Baldan A., Benedetti A. Synthesis and Characterisation of Sulfated Zirconia Sol-Gel Systems. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24, 197–206, (2002).
- [37] Raissi, S., Kadri Y. M., Ghorbel, A., Garin, F. Effect of sulphate groups on catalytic properties of chromium supported by zirconia in the *n*-hexane aromatization. *Journal Sol-Gel Science Technology*, 53, 412–417, (2010).
- [38] Lugo del Ángel, F. E. Estudio del efecto de agentes estabilizadores (Ce, Ba, La) en catalizadores para la isomerización. Tesis de doctorado, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Madero, Tamaulipas, (2009).
- [39] Morerra, C., Cerrato, G., Meligrana, G., Signoretto, M., Pinna, F., Strukul, G. Catalytic activity and some related spectral features of yttria-stabilised cubic sulfated zirconia. *Catalysis Letter*, 73, 2-4, 113-119, (2001).
- [40] Lin Chen, Chan; Li, Tao; Cheng, Soofin; Pin Lin, Hong; Bhongale, Chetan J; Yuan Mou, Chung. “Direct impregnation method for preparing sulfated zirconia supported on mesoporous silica”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 201-208, (2001).
- [41] Wang, Y., Guo, Y., Wang, G., Liu, Y., Wan, F. Synthesis, characterization and catalytic activities of bimetallic modified MCM-41 for epoxidation of styrene. *Journal Sol-Gel Science Technology*, 57, 185-192, (2011).
- [42] Sepehrian, H., Khanchi, A. R., Rofouci, M. K., Waqif, H. S. Non-Thermal Synthesis of Mesoporous Zirconium Silicate and its Characterization, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3, 253-257, (2006).
- [43] Naik, S. P., Bui, V., Ryu, T., Miller, J. D., Zmierczak, W. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 318, 183-190, (2010).
- [44] Jimenez, M. I., Santamaría, G. J., Maireles, T. P., Jiménez, L. A. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 91-98, (2011).
- [45] Zheng, J. X., Ceder, G., Maxisch, T., Chim, W. K., Choi, W. K. First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia. *Physical review B*, 75, 104112-1-104112-7, (2007).
- [46] Boniecki, M., Librant, Z., Wesolowski, W. Superplastic properties of zirconia-hafnia composites doped with various oxides. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 62, 3, 259-265, (2010).

- [47] Fujimori, H., Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Mori, T., Tanaka, M., Yoshimura, M. Cubic-tetragonal phase change of yttria-doped hafnia solid solution: high-resolution X-ray diffraction and Raman Scattering. *Chemical Physics Letters* 346, 217-223, (2001).
- [48] Broqvist, P. and Pasquarello, A. Amorphous hafnium silicates: structural, electronic and dielectric properties. *Microelectronic Engineering*, 84, 2416–2419, (2007).
- [49] Gianotti, E., Raimondi, M. E., Marchese, L., Martra, G., Maschmeyer, T., Seddon, J. M., Coluccia, S. A spectroscopic study of group IV transition-metal-incorporated direct a template mesoporous catalysts. Part 2. A comparison of Ti-, Zr- and Hf- containing materials. *Catalysis Letters*, 76, 21-26, (2010).
- [50] Kumaran G. M., Liganiso, L. Z., Jacobs, G., Keogh R. A., Shafer, W. D., Davis, B. H. Hydroisomerization of n-Hexadecane over anion modified Pt/HfO₂ catalysts. *Catalysis letters*, 142, 1180-1189, (2012).
- [51] García Matamoros, J. B. *Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos*. Tesis doctoral, Ingeniería Química, Málaga, (2008).
- [52] Orío, O. A., Herrero, E. R., Pérez, C. F., López, A. F., Anunziata, O. A. Arcillas Argentinas como catalizadores para la deshidratación de alcoholes, *An. Asociación de Química Argentina* 72, 483-492, (1984).
- [53] Bedia, J., Barrionuevo, R., Rodríguez, M. J., Cordero, T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 302–310, (2011).
- [54] Zaki, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 606–613, (2005).
- [55] Chiang, H., and Bhan, A. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolite. *Journal of Catalysis*, 271, 251-261, (2010).
- [56] Li, H., He, S., Ma, K., Wu, Q., Jiao, Q., Sun, K. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 450, 152-159, (2013).
- [57] Ki, Y. L., Min, Y. K., Son, K. I. Deactivation by coke deposition on the HZSM-5 catalysts in the methanol-to-hydrocarbon conversion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 1542-1545, (2012).
- [58] Reynoso Segura, P. *Síntesis y caracterización de fosfuros de NiMo soportados en materiales mesoporosos*. Tesis de maestría en ingeniería química, (2007).
- [59] Silva, E. F., Ribeiro, M. P., Coriolano, A. C., Melo, A. C., Santos, A. G. D., Fernandes Jr, V. J., Araujo, A. S. Kinetic study of degradation of heavy oil over MCM-41. *Journal Thermic Anal Calorimetry*, 106, 793-797, (2011).
- [60] Widmann, G. *Información TA: Interpretación de curvas TGA*, (2001). Recuperado de http://mx.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom13_0240929710242401_files/tausc13s.pdf
- [61] Ledezma Rodríguez, M. I. *Desarrollo de materiales mesoporosos para reacciones de transferencia de hidrógeno (alquilación y/o isomerización)*. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, ciudad Madero, Tamaulipas, (2005).
- [62] Alonso Lemus, I. L. *Materiales Mesoporosos Ordenados como soportes de Electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM*. Tesis de Doctorado en

- Ciencia en Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih., (2011).
- [63] Angelomé, P. C. *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires, Argentina, (2008).
- [64] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619, (1985).
- [65] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41, 207-219, (1998).
- [66] Ryczkowski, J. IR spectroscopy in catalysis, *Catalysis Today*, 68, 263-281, (2001).
- [67] Pizzio, L. R., Vázquez, P. G., Cáceres, C. V., Blanco, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A: General*, 256, 125-139, (2003).
- [68] Kucęba, M. I. Thermogravimetry applied to characterization of fly ash-based MCM-41 mesoporous materials. *Journal Thermal Analytic Calorimetric*, 107, 911-921, (2012).
- [69] de Souza, L. K. C., Pardaul, J. R., Zamian, J. R., da Rocha Filho, G. N., da Costa, C. E. F. (2011). Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials. *J Therm Anal Calorim*, 106, 355-361.
- [70] Chen, C. L., Li, T., Cheng, S., Lin, H. P., Bhongale, C. J., Mou, C. Y. Direct impregnation method for preparing sulfated zirconia supported on mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 201-208, (2001).
- [71] Hui, K. S. and Chao, C. Y. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1135-1148, (2006).
- [72] Ngaosuwan, K., Jongsomjit, B., Praserttham, P. The Role of Zirconia Surface on Catalytic Activity of Tungstated Zirconia via Two-Phase Esterification of Acetic Acid and 1-Heptanol. *Catalysis Letter*, 136, 134-140, (2010).
- [73] Ghorbani, F., Younesi, H., Mehraban, Z., Sabri Çelik, M., Ghoreyshi, A. A., Anbia, M. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 821-828, (2013).
- [74] Kim, J. and Yong, K. Characterization of hafnium silicate thin films grown by MOCVD using a new combination of precursors. *Journal of Crystal Growth*, 263, 442-446, (2004).
- [75] Ejtemaei, M., Tavakoli, A., Charchi, N., Bayati, B., Babaluo, A. A., Bayat, Y. Synthesis of sulfated zirconia nanopowders via polyacrylamide gel Method. *Advanced Powder Technology*, 25, 840-846, (2014).
- [76] Qiang, G. and Tao, W. Preparation and Characterization of Sodium Sulfate/Silica Composite as a Shape-stabilized Phase Change Material by Sol-gel Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 360-364, (2014).
- [77] Ahmed, A. I., I-Hakam, S. A., Samra, E, S. E., El-Khouly, A. A., Khder, A. S. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 62-70, (2008).

- [78] Fuentes, P. D., Santamaría, G. J., Mérida, R. J., Rodríguez, C. E., Jiménez, L. A., Maireles, T., Moreno, P. R., Mariscal, R. Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2182–2189, (2006).
- [79] Wang, J. A., Chen, L. F., Noreña, L. E., Navarrete, J., Llanos, M. E., Contreras, J. L., Novaro, O. Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr–MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 61–76, (2008).
- [80] Khatri, C., Mishra, M. K., Rani, A. Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylolation reactions. *Fuel Processing Technology*, 91, 1288–1295, (2010).
- [81] Zhang, X., Wang, R., Yang X., and Zhang, F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 210-215, (2008).
- [82] Haryanto, A., Fernando, S., Murali N., and Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuels*, 19, 2098-2106, (2005).
- [83] Varisli, D., Dogu, T., and Dogu, G. Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 12, 4071-4076, (2008).
- [84] Sheng, Q., Guo, S., Ling, K., and Zhao, L. Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene over Alkali-Treated HZSM-5 Zeolites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 1365-1371, (2014).
- [85] Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux A., and Shen, J. Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434, 22-26, (2005).
- [86] Vieira, H., Longo, E., Leite, E. R., Libanori, R., Dias L. F., and Villarreal, N. L. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanocrystalline Y₂O₃-coated TiO₂ in the ethanol dehydration reaction,” *Materials Research*, 15, 2, 285-290, (2012).
- [87] Fan, D., Dai, D. J., and Wu, H. S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6, 1, 101-115, (2013).
- [88] Silva, R. R., Hernández, J. M., Castillo, A., Melo, J. A., García, R., Picquart, M., and López, T. Effect of CeO₂ on the textural and acid properties of ZrO₂–SO₄²⁻,” *Catalysis Today*, 107-108, 838-843, (2005)
- [89] Camacho, F., Delgado, S., Trujillo, D., Del Castillo J., and Arvelo, R. Deshidratación catalítica de metanol en fase vapor. *Ingeniería Química*, 1, 148, 113-119, (1980).
- [90] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts, *Catalysis Communications*, 6, 147–152, (2005)

Research Article

Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions

Heriberto Esteban Benito,¹ Ricardo García Alamilla,¹ Juan Manuel Hernández Enríquez,¹ Francisco Paraguay Delgado,² Daniel Lardizabal Gutiérrez,² and Pedro García³

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prolongación Bahía de Aldair, Avenida de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, TAMPAS, Mexico

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Avenida Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, CHIH, Mexico

³División Académica de Ciencias Agropecuarias, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Teapa Km 25, Ranchería la Huasteca, 86600 Centro, TAB, Mexico

Correspondence should be addressed to Ricardo García Alamilla; ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx

Received 2 September 2015; Accepted 30 November 2015

Academic Editor: Philippe Miele

Copyright © 2015 Heriberto Esteban Benito et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Porous silicates were synthesized by a nonhydrothermal method, using sodium silicate as a source of silica and cetyltrimethylammonium bromide as a template agent. Catalysts were characterized using thermogravimetric analysis, N₂ physisorption, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, pyridine adsorption, potentiometric titration with *n*-butylamine, scanning electronic microscopy, and transmission electronic microscopy. The surface area of the materials synthesized was greater than 800 m²/g. The introduction of zirconium atoms within the porous silicates increased their acid strength from -42 to 115 mV, while the addition of sulfate ions raised this value to 470 mV. The catalytic activity for the dehydration of alcohols yields conversions of up to 70% for ethanol and 30% for methanol.

1. Introduction

In recent years, there has been an increase in the study of solid acid catalysts for use in industrial catalytic reactions, such as cracking, isomerization, and alkylation of light paraffin, in order to improve the quality of fuels [1–3]. The new generation of solid catalysts can be reused, a money-saving advantage that avoids the environmental contamination associated with commercial catalysts, such as H₂SO₄, HF, AlCl₃, BF₃, and H₃PO₄, which the chemical industry has relied upon for a long time now [1, 4]. Of the solid acids studied in recent years, zeolites (HY, Beta, H-Mordenite, and ZSM-5), SiO₂-Al₂O₃ mixed oxides, and metal oxides, such as ZrO₂, TiO₂, SnO₂, and Fe₂O₃, have received the most attention. The magnitude of their acid strength can be increased by modification with SO₄²⁻, WO₄²⁻, and MoO₄²⁻ [5–9] ions. These solid acid catalysts have given good results in the fine chemical

industry [10]. Current catalyst research has focused on the synthesis of SBA and MCM types of mesoporous silica. These types of materials allow the reactants to diffuse and then transform the reactants on their numerous active centers, thereby yielding increased reaction conversion percentages [11, 12]. Unfortunately, these mesoporous materials have a low thermal stability and poor surface acidity, limiting their application as a catalyst or support. The literature reports that the introduction of transition metals, such as Ti, Zr, V, Fe, Cu, and Mo, within the structure of some mesoporous silicates, plus their impregnation with oxoanions and/or polyacids, increases their acidity and improves the catalytic performance in epoxidation, transesterification, and alcohol dehydration reactions [13–16]. The dehydration of alcohols requires materials with acid sites. Fu et al. [17] studied the decomposition of methanol on H-ZSM-5, H-Y zeolite, γ -Al₂O₃, and Ti(SO₄)₂/ γ -Al₂O₃ supports over a temperature

range of 127 to 327°C. Tang et al. [18] used methanol as a model molecule to evaluate the catalytic activity of a ZSM-5/MCM-41 material at temperatures of 170 to 310°C; they reported high activity, selectivity, and stability for methanol dehydration to DME at 210°C. Trakarnpruk [15] analyzed the catalytic activity of CeHPW/MCM-41 and CuHPW/MCM-41. These materials, used to dehydrate ethanol at 200–350°C, presented selectivity for diethyl ether at 300°C. The selectivity for ethylene increases with the temperature and reduced the selectivity for ether. Ahmed et al. [19] synthesized zirconia materials and impregnated them with different weight percentages of sulfate ions (5–30 wt.%) before evaluating their activity in ethanol dehydration at 380°C. Ethylene selectivity was 100% in all samples.

In the present work, the acid properties of a mesoporous silicate were modified with zirconium oxide using a quick, straightforward synthetic route [20]. Furthermore, two different methods were used to impregnate the resulting materials with a theoretical weight of 12% of sulfate ions before testing them for ethanol and methanol decomposition.

2. Materials and Methods

2.1. Material Synthesis. The mesoporous zirconium silicate materials were synthesized according to techniques reported by Sepehrian et al. [20]. In summary, the synthesis involved dissolving cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr, Aldrich, 99%) in distilled water. The mixture was stirred for 15 min before adding a known mass of sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$; Aldrich) and stirring strongly for a further 30 min at room temperature. The resulting solution had a pH of 12 which was adjusted to 9 with additions of 2 M H_2SO_4 . The white precipitate obtained was filtered, washed, and dried in oven at 80°C for 48 h. The resulting material was calcined at 600°C for 6 h in an extra-dry air flow. This pure mesoporous silicate was designated SM. A zirconium silicate was then synthesized following the same method as the SM; after adjusting the pH of the alkaline mixture, a zirconium oxychloride solution ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Merck, 98%) was added dropwise and under constant stirring for 4 h at room temperature.

This yielded a white precipitate which was filtered, washed, and dried under the same conditions as the SM material. A portion of this solid product was impregnated using a solution of 2 M H_2SO_4 , which provided a theoretical sulfate ion (SO_4^{2-}) content of 12 wt.%, and the incipient wetness technique; the product was then dried at 80°C for 12 h. Samples with and without sulfate ion impregnation, named 12SZSM and ZSM, respectively, were calcined at 600°C for 6 h in a tubular furnace. To evaluate the effect of calcination temperature on catalytic activity, another portion of the ZSM material was impregnated under the same conditions as 12SZSM but this time it was calcined at 500°C for 3 h; the catalyst obtained was named 12SZSM-2. A diagram of the synthetic route is shown in Scheme 1.

2.2. Materials Characterization. The weight loss of unmodified and modified silicate hydroxides was determined by thermogravimetric analyses (TG and DTG), the crystalline

properties of all samples were determined by X-ray diffraction, and samples were studied in two 2θ ranges, low angle from 1 to 10° and high angle from 20 to 80°. The specific surface area of each catalyst was determined according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm equations, while average pore diameters and total pore volumes were measured using the BJH method. The nature and acid strength were determined by pyridine adsorption analysis using FTIR and potentiometric titration with *n*-BTA. Finally, the morphology was investigated through electron microscopy techniques (SEM and TEM).

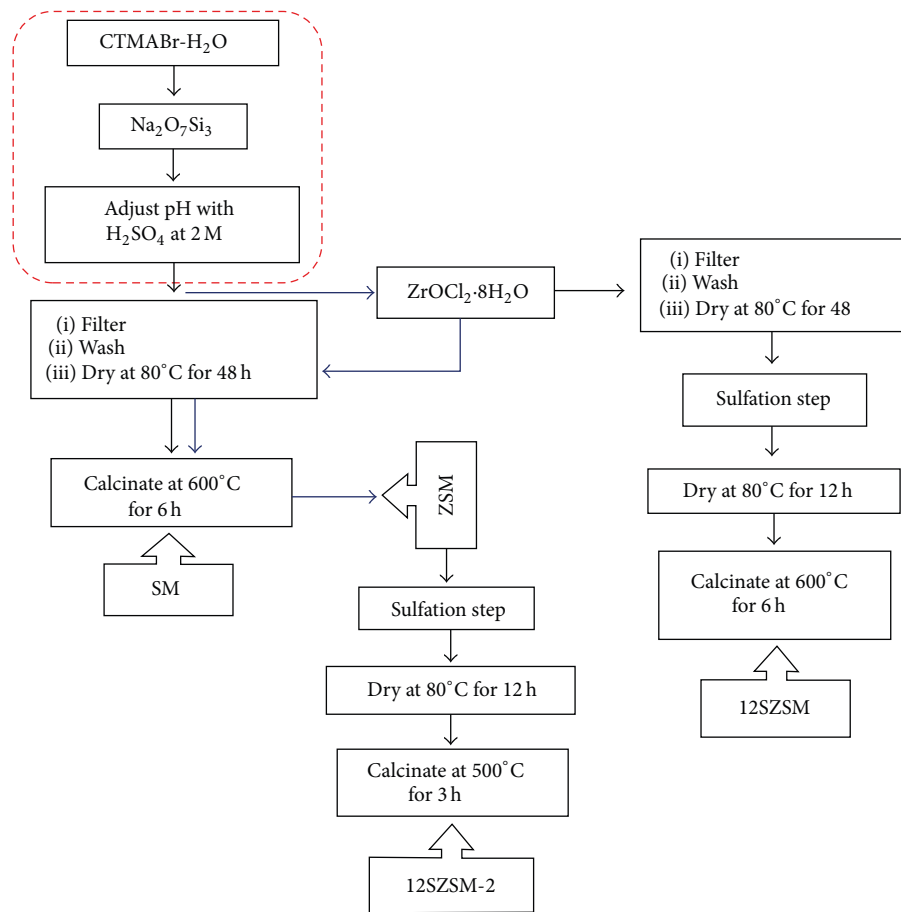
2.3. Catalytic Activity Measurements. The dehydration of ethanol was realized at 300, 325, and 350°C, while methanol decomposition was carried out at 340°C. The catalytic test of the materials was performed in a homemade microactivity system operating at atmospheric pressure and under continuous flow. The reaction system consists of a quartz tubular microreactor in which 100 mg of catalyst was placed. Reaction products were analyzed in a Shimadzu-FID gas chromatogram equipped with a capillary column SPB-1 of 30 m × 0.32 mm and 1 μm FILM supplied by SUPELCO.

3. Results and Discussion

3.1. Thermal Analysis. Figure 1 shows the thermogravimetric analysis from the synthesized precursor materials. The results showed that the mass loss occurred in three stages. In the first stage, the catalytic precursors SM, ZSM, and 12SZSM showed a weight loss of about 5% of their initial mass and in the case of 12SZSM-2 it was 10%. These changes occurred between room temperature and 100°C and are attributed to the removal of physically absorbed water [21]. The second stage of weight loss occurred between 100 and 350°C; this was due to template agent decomposition [22]. The final stage of weight loss occurred between 350 and 650°C. The SM silicate lost only 6% of its total weight over this temperature range, indicating that a greater amount of organic matter was removed at lower temperatures. Whereas ZSM and 12SZSM lost 15 and 19%, respectively, this weight loss is still attributed to the combustion of residual organic matter and also to the dehydroxylation of precursors, promoting the formation of Si-O-Si bonds [21].

In curves from derivative thermogravimetric analysis (DTG), multiple signals emphasizing different weight losses were observed for all materials according to the heat treatment used in synthesis. For SM there were three intense signals centered at 50, 230, and 310°C producing a weight loss of 37%. In the ZSM material, signals from the DTG curve are centered at 56, 279, and 331°C leading to a weight loss of 22% and there were only two broad signals centered at 56 and 319°C for 12SZSM. The observed shift in the maximum of the DTG curves for SM, ZSM, and 12SZSM is attributed to amino groups produced by decomposition of the template agent which then interact strongly with zirconium species and so require higher decomposition temperatures. Similar behavior was recently reported by de Souza et al. [21].

On the other hand, 12SZSM-2 lost 15 wt.% when heated from room temperature to 150°C and an intense signal



SCHEME 1: Materials synthesis process.

centered at 80°C was observed in the DTG curve. This signal can be attributed to the elimination of water occluded inside the pore structure of the material. The DTG curve for 12SZSM presented a broad signal starting at 450°C associated with the beginning of the evacuation of the sulfate ion; this signal had a maximum value at 572 and 650°C, possibly indicating the existence of different sulfate species. The total weight loss was approximately 40% for all materials except for 12SZSM-2, which presented a loss of only 25%.

3.2. X-Ray Diffraction. The XRD patterns of the materials are shown in Figure 2 for low and high angles. Figure 2(a) shows low-angle XRD patterns which reveal intense diffraction at 2.5° that is characteristic of a hexagonal symmetry arrangement similar to that of MCM-41 in the case of SM [23]. However, the intensity of this signal decreases and shows a slight shift for ZSM, 12SZSM, and 12SZSM-2, which may be due to the formation of zirconia crystals on the silicate surface and a strong interaction caused by sulfate ions. These processes degenerate the silicate's porous arrangement. This kind of damage is most evident in the material 12SZSM-2 which may be due to its higher content of sulfate ions (Figure 1(d)); despite this fact, the material still presents some degree of porosity (Figure 3). Jiang et al. [24] also observed

this phenomenon when they increased the zirconium content in MCM-41.

Figure 2(b) shows the high-angle XRD pattern with three diffraction peaks at around 30, 50, and 60° on the 2θ scale, representing a zirconium oxide with a tetragonal structure [10, 25]. When sulfate ions were added to the ZSM sample, the peaks characteristic of the tetragonal phase of zirconia disappeared; it became an amorphous phase. The high-angle XRD pattern for 12SZSM-2 revealed equivalent behavior as it only presented one peak at around 50° on the scale.

All XRD patterns had a broader intensity around 22° in 2θ, which is characteristic of amorphous silica [26]. This peak decreased in samples impregnated with sulfate ions, while the XRD pattern for pure silicate presented a small diffraction peak at 31°, identified as silica.

3.3. Texture Properties. The nitrogen adsorption-desorption isotherms and porous diameter distributions acquired from materials calcined at 600°C are shown in Figures 3(a) and 3(b), respectively. The determined textural parameters from BET and BJH are shown in Table 1. Figure 3(a) shows isotherms type IV for all materials. This is a typical performance from microporous materials with hysteresis cycle type H3, which is characteristic for the materials with lamellar

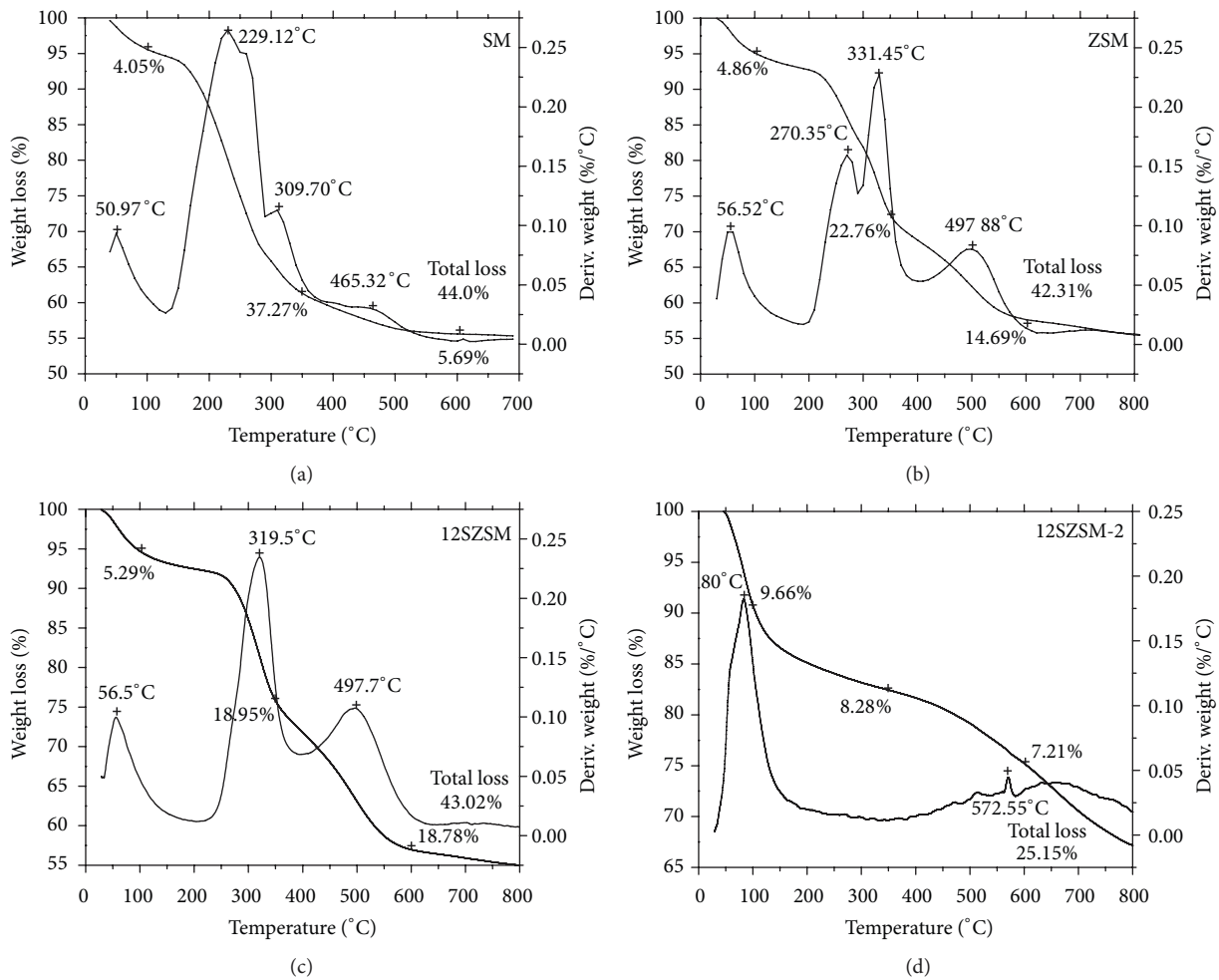


FIGURE 1: Thermal analysis: TG-DTG of the materials (a) SM, (b) ZSM, (c) 12SZSM, and (d) 12SZSM-2.

TABLE 1: Textural properties of the catalysts.

Materials	Surface area (m ² /g)	Pore diameter (Å)	Pore volume (cm ³ /g)
ZSM	820	20	0.72
12SZSM	802	17	0.48
12SZSM-2	670	19	0.58

type particles; this has slits type with nonuniform porous size [27]. The addition of zirconium atoms and sulfate ions in the synthesis of porous silicate reduces slightly the specific area; this phenomenon is associated with zirconium oxide formation (see Figure 2(b)). The porous volume and diameters values for the ZM41, 12SZM41, and 12ZM41-2 samples do not show significant change (see Table 1).

3.4. Particle Morphology and Elemental Composition. Figure 4 shows SEM images acquired by secondary electrons of the materials synthesized. All samples presented particle conglomeration, with no definitive geometrical shape and

particle size. The images presented in Figure 4 are from typical porous type particles; thus, undefined edges are observed as in the case of crystalline particles. The sample 12SZSM and 12SZSM-2 show a few particles with approximately 0.3 μm of size and apparently more solid, it could be due to the sequence synthesis of the material. These morphologies confirm the formation of porous silicates with a high specific surface area, in concordance with XRD and BET.

Figure 5 shows the EDS elemental analysis spectra for samples impregnated with Zr and S (12SZSM, 12SZSM-2), respectively. The spectra show the presence of Si, O, Zr, and S elements, and they confirm the incorporation of these elements in the structure of mesoporous silicates. However, the sulfur content in 12SZSM is low (Table 2); this could be because the majority of species were eliminated during thermal treatment (600°C). This result agrees with the thermogram weight changes presented in Figure 1.

Figure 6 shows bright-field TEM images for the silicate materials synthesized in this work. All images show a typical porous arrangement similar to MCM-41 material with channels, which are in concordance with XRD at low angle pattern intensity presented in Figure 2(a). The samples SM

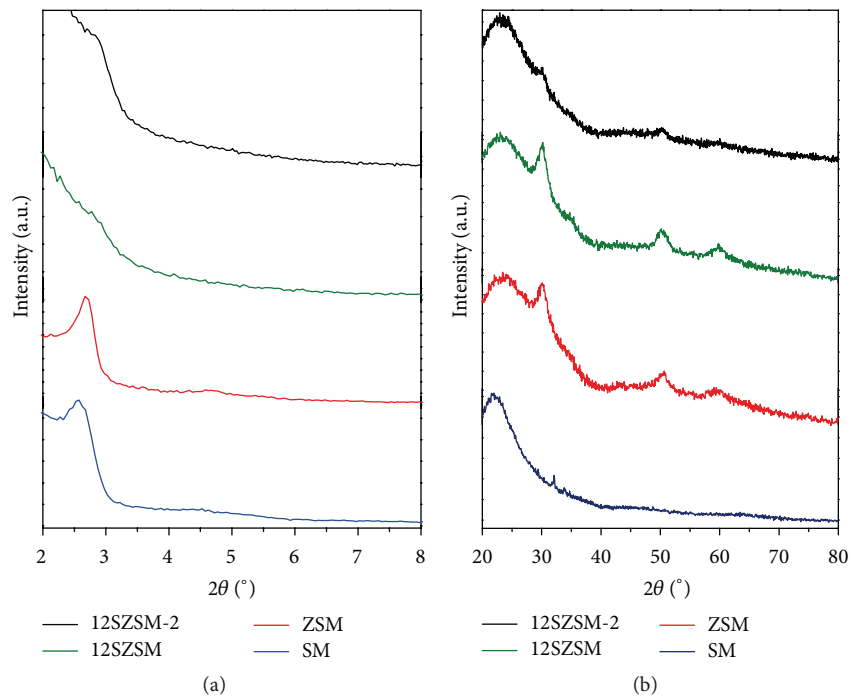


FIGURE 2: X-ray diffraction of silica mesoporous materials: (a) low angles and (b) high angles.

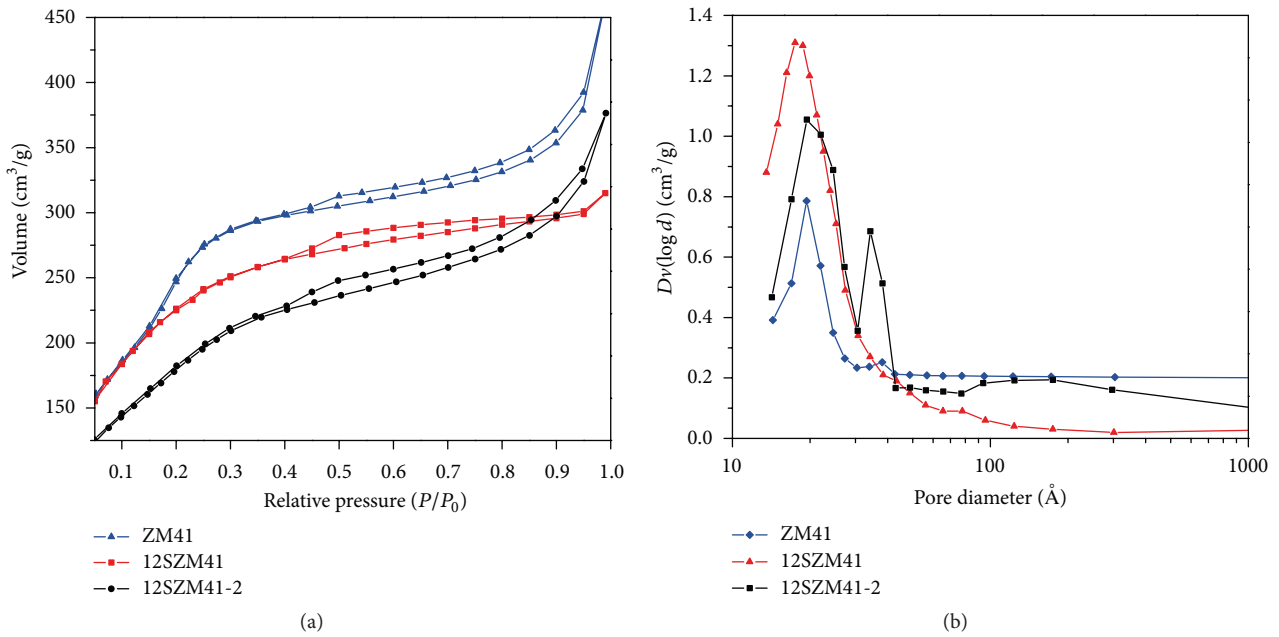


FIGURE 3: (a) Adsorption isotherm of mesoporous materials and (b) pore size distribution.

and SZM show uniform layer thickness due to the uniform contrast; elongated straight channel arrangements for both materials can be noticed. In the case of 12SZSM and 12SZSM-2 samples, the images show nonuniform contrast, due to their thickness changes or compound. In the case of 12SZSM and 12SZSM-2 samples, the images shown non-uniform contrast, due to their thickness changes or compound, because these

materials have Zr and S elements according to the synthesis sequence (Scheme 1). The channels in the sample 12SZSM are continuous curved; it could be due to the Zr and/or S incorporated in the porous material wall growing. This type of channel is not noticed in the SM sample, due to the pure silicate compound; its diameter is around 20 Å, but in the case of 12ZSM the diameter is around 15 Å. This image confirms

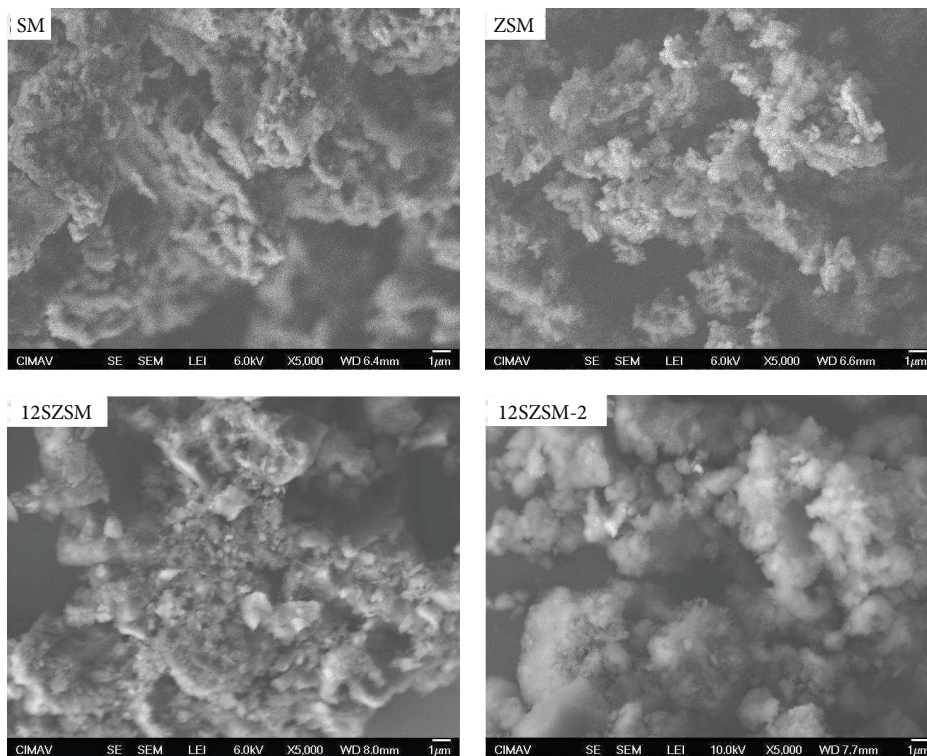


FIGURE 4: SEM micrograph by secondary electrons.

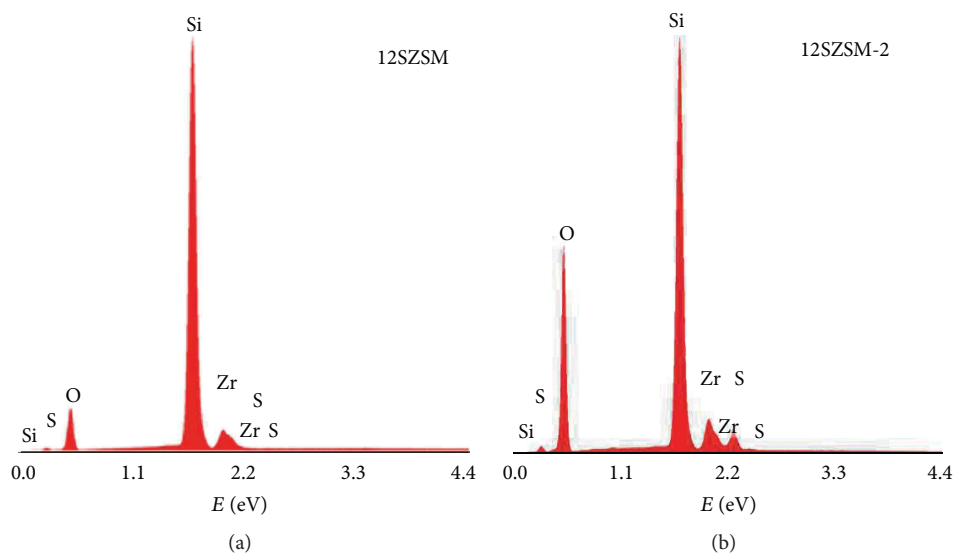


FIGURE 5: Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) of sulfated materials.

the shape and does not clearly define XRD pattern intensity in Figure 2(a) for this sample, because the channels are always curved. According to the micrographs, these silicate materials studied are mesoporous.

3.5. Infrared Spectroscopy. FTIR spectra for the study materials are shown in Figure 7. The signal observed at 460 cm^{-1} is attributed to metal-oxygen binding, specifically to Si-O

and Zr-O bonds found in the prepared silicates [28]. The signals at 810 and 1080 cm^{-1} belong to symmetric and asymmetric molecular oscillations produced by Si-O-Si bonds; these peaks were observed for all samples [24]. Said et al. [28] reported that signals for sulfate ions were found at 1053 , 1120 , and 1224 cm^{-1} in a sulfated zirconium material. However, in the present study these signals may have overlapped with signals from zirconium silicate. To provide support for this

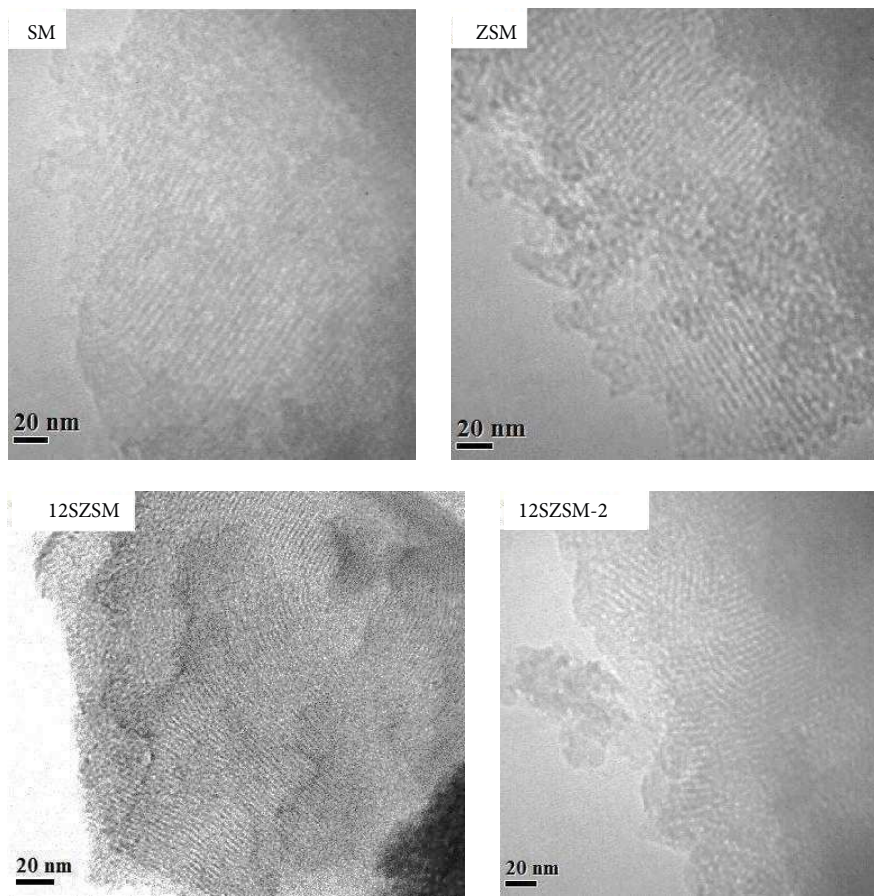


FIGURE 6: Bright field TEM micrograph of silicate mesoporous.

TABLE 2: Elemental composition of sulfated materials.

12SZSM		12SZSM-2	
Element	Atomic %	Element	Atomic %
O K	59.98	O K	63.72
Si K	36.21	Si K	31.04
Zr L	2.92	Zr L	2.98
S K	0.89	S K	2.26

idea, a sodium sulfate (Na_2SO_4) FTIR spectrum was used as a reference to identify sulfate functional groups. This spectrum showed strong signals at 610 and 1089 cm^{-1} , which are associated to S-O bonds [29]. However, the sulfates free zirconium silicate show intense bands and the same wavenumber IR range. This situation causes a great difficulty to identify sulfate groups in 12SZSM and 12SZSM-2 materials, due mainly at low sulfate content. Contrastingly, the peak located at 1080 cm^{-1} for 12SZSM-2 is more intense than that of 12SZSM; consequently this correlates with the greater quantity of sulfate ions retained in the first material. This result was corroborated by EDS analysis (Figure 5). The difference is attributed to the lower temperature of calcination associated to the material 12SZSM-2.

3.6. *n*-Butylamine Potentiometric Titration. Figure 8(a) shows the variation in the maximum acid strength (MAS) developed by the pure silicate and the silicates impregnated with Zr and S. The MAS was determined by potentiometric titration with *n*-butylamine [30]. From the results, pure silicate, SM, showed only very weak acid sites; a value of -42 mV was recorded for the MAS. The materials which incorporated zirconium atoms in their synthesis presented a MAS of 115 mV ; this is a change of four orders of magnitude compared to pure silicate. To increase the total acidity and MAS, the ZSM material was impregnated with H_2SO_4 . These processes helped to improve the MAS developed by 12SZSM and 12SZSM-2, with values of 153 and 470 mV , respectively. Only a slight difference in maximum acid strength was observed between ZSM and 12SZSM (a 40 mV increase). This is related to the concentration of sulfate ions retained on the material surface after calcination at 600°C process which leads to the removal of SO_x species [19] due to the high temperatures used to form the mesoporous silicate (see Figure 1). The sulfation and calcination temperature has a strong influence on the remanent concentration of sulfate ions, this was corroborated by the acid strength developed by 12SZSM-2 and 12SZSM. The former material had the highest MAS, as shown in Figure 8(b), while contrastingly 12SZSM

TABLE 3: Ethanol dehydration over mesoporous catalysts.

Materials	$T = 300^\circ\text{C}$			$T = 325^\circ\text{C}$			$T = 350^\circ\text{C}$		
	X_A (%)	SC_2^- (%)	S_E (%)	X_A (%)	SC_2^- (%)	S_E (%)	X_A (%)	SC_2^- (%)	S_E (%)
SM	0	0	0	0	0	0	1	100	0
ZSM	73	71	29	94	90	9	100	96	4
12SZSM	76	56	43	80	76	24	95	86	14
12SZSM-2	100	99	0.5	—	—	—	—	—	—

X_A = conversion.

SC_2^- = selectivity to ethylene.

S_E = selectivity to diethyl ether.

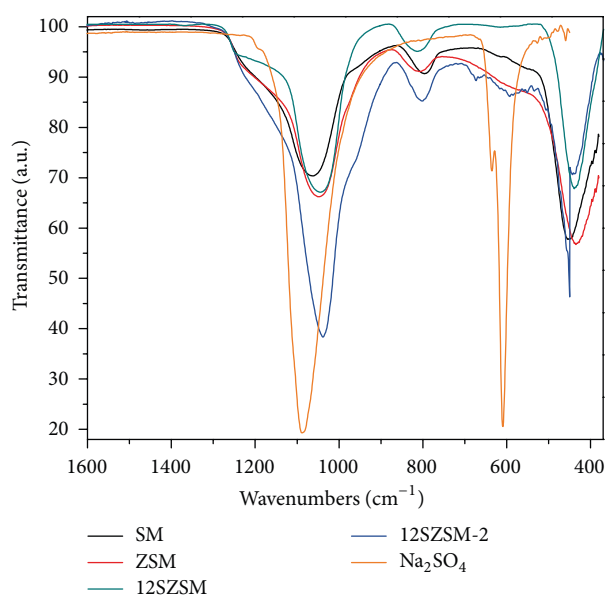


FIGURE 7: IR spectra of the material prepared and the reference Na_2SO_4 .

has strong and weak acid sites, in accordance with the classification reported by Pizzio et al. [30]. These classifications are $E > 100$ mV (strong acid sites), $0 < E < 100$ mV (strong), $-100 < E < 0$ mV (weak), and $E < -100$ mV (very weak).

3.7. FTIR Spectroscopy of Pyridine Adsorption. A pyridine adsorption experiment for two samples (ZSM and 12SZSM) was performed in order to identify the type of acidity; the results are shown in Figure 9. Both materials exhibited Lewis acid sites at 1445, 1580, 1595, and 1609 cm^{-1} , which are caused by the presence of zirconium atoms in the mesoporous silicate structure [31, 32]. Impregnating pure silicate material with sulfate ions in the precursor phase slightly modified the acid type of the resultant 12SZSM material. This is because sulfate groups in association with water molecules generate Brønsted type acid sites, producing a weak signal at around 1544 cm^{-1} [33], as well as a signal at 1490 cm^{-1} attributed to acid sites. In general, the ZSM material presented Brønsted-Lewis type acid sites from room temperature up to 200°C and 12SZSM retained pyridine at temperatures over 400°C.

3.8. Catalytic Activity

3.8.1. Ethanol Dehydration Reaction. In order to investigate the catalytic behavior of the samples, the ethanol dehydration reaction was carried out. The alcohols decomposition is a model reaction to determine the acid-base nature of catalytic materials and can serve as a characterization technique to evaluate the relative acidity between catalysts. It has been reported in the literature that the ethanol decomposition reaction can follow three possible routes: (1) intramolecular dehydration that produces ethylene, (2) intermolecular dehydration to generate diethyl ether, and (3) alcohol dehydrogenation to produce acetaldehyde [34]. It is known that, under inert atmosphere, the alcohol dehydration reactions take place through acid sites, whereas the dehydrogenation reaction is catalyzed by basic sites [35]. Thus, reaction selectivity is a measure of the relative amounts of each site type in the catalyst. The results are presented in Table 3. Pure mesoporous silicate (SM) did not show any catalytic activity in the range of temperatures studied due to a lack of acid sites, whereas the silicates modified with zirconium and sulfated ions were active (ZSM, 12SZSM, and 12SZSM-2). Catalysts show high conversions $> 70\%$. The activity order at 250°C is the following: 12SZSM-2 $>$ 12SZSM $>$ ZSM. It is clear that the variation in catalytic activity is correlated with the acid sites amount developed on the samples, data that were obtained by potentiometric titration with *n*-butylamine (Figure 8). The nature, density, and strength of surface acid sites of these materials could be related to the presence of zirconium atoms and amount of sulfate ions retained in the mesoporous silicate after calcination process. A predominance of acid sites in the synthesized samples can be observed, since the reaction leads exclusively to the formation of dehydration products, ethylene and diethyl ether, the former being favored in all cases. Clearly this reaction is very sensitive to the change in the operation temperature, where a small temperature increase of only 10°C seriously affects the ethanol conversion. The results indicate that the conversion of ethanol and the selectivity toward ethylene increase quickly with temperature rising, but the selectivity of diethyl ether is contrary. At high temperatures, the main reaction product is ethylene which Varisli et al. [36] suggest could result from the decomposition of diethyl ether. Sheng et al. [37] have also reported that high reaction temperatures favor the production of ethylene while at low reaction temperatures diethyl ether formation is favored,

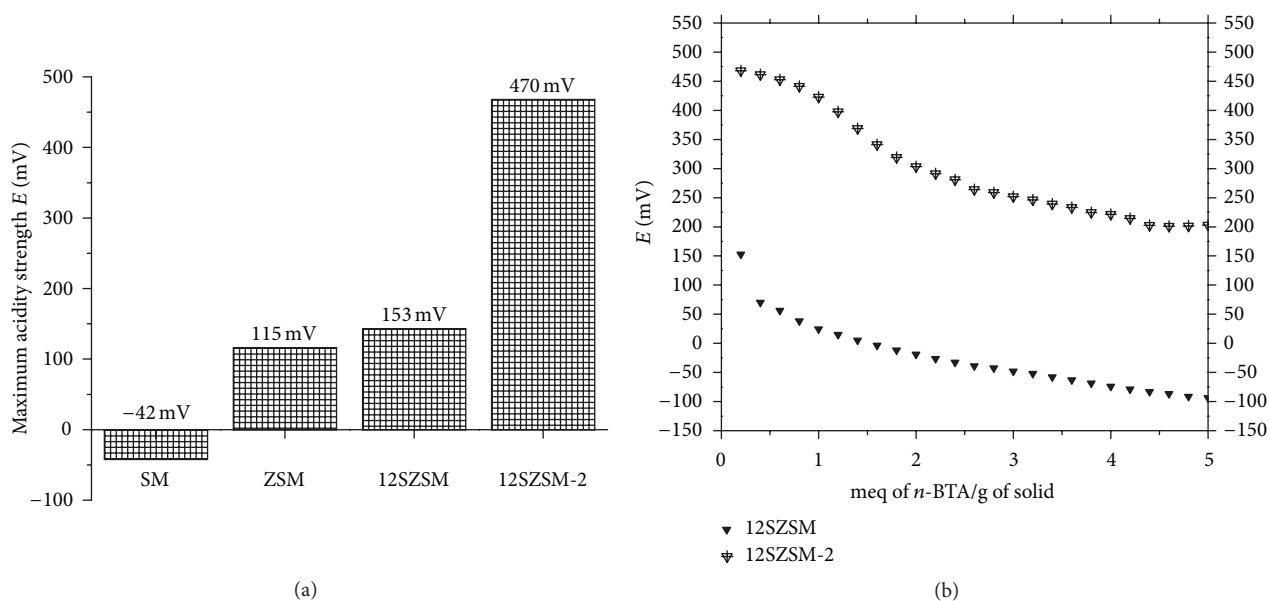


FIGURE 8: Potentiometric titration with n -butylamine: (a) maximum acid strength of materials; (b) profile of neutralization of the 12SZSM and 12SZSM-2 materials.

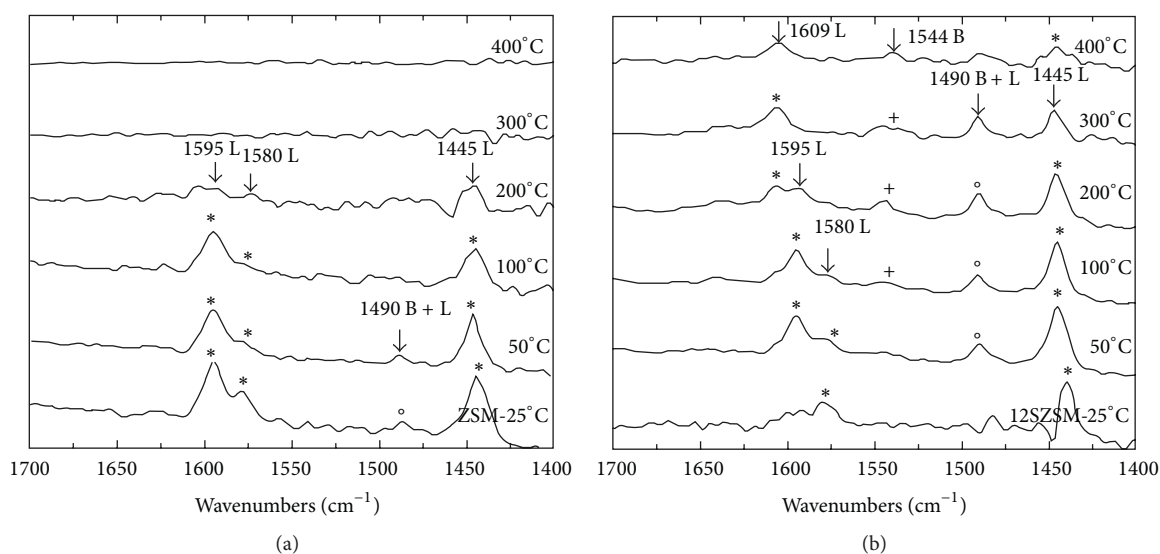


FIGURE 9: FTIR spectrum of pyridine adsorption of ZSM and 12SZSM materials.

consistent with the results obtained in this work. In these tests, there was no acetaldehyde production which indicated that there were no basic sites in the catalysts or if they existed they do not have the sufficient strength to direct the reaction toward the dehydrogenation of the alcohol. All catalysts were stable without any deactivation during 3 h of reaction time.

3.8.2. Methanol Dehydration Reaction. Most studies reported in the literature have focused on the dehydration of alcohols of two or more carbon atoms using solid acid catalysts, concluding that the main reaction product is the corresponding

olefin, although in some cases it is indicated that the ether formation can become dominant at low temperatures [38–40]. In the case of methanol, intramolecular dehydration is not possible so the only reaction that can occur is the formation of dimethyl ether and water, although the presence of strong acid sites and high reaction temperatures can lead to obtain lighter products [41]. It is known that the methanol dehydration requires catalysts with strong acidity [17], for this reason the best catalyst of the series (12SZSM-2) was chosen to test its catalytic activity in this reaction. Acidity of this catalyst was enhanced due to the sulfation

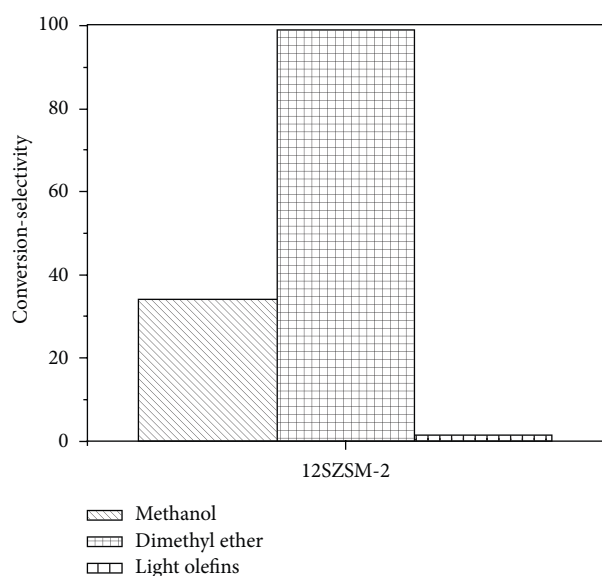


FIGURE 10: Dehydration of methanol at 340°C.

method which causes more sulfate ions remaining on its surface. The methanol dehydration reaction was evaluated at 340°C because at lower temperatures the catalyst does not show good catalytic performance. Figure 10 shows the catalytic activity of 12SZSM-2 material. The catalyst exhibited moderate activity with conversion around 35% and selectivity toward dimethyl ether formation of 97%. Only trace amounts of light compounds were observed in the products stream (3%). The conversion and selectivity are not changed during 90 min of reaction. This stability can be probably associated with the low reaction temperature and short time of operation. After the reaction, the color of the recovered catalyst was white confirming the absence of coke on its surface.

4. Conclusions

Mesoporous zirconium silicates were prepared by a non-thermal method, modified with sulfur and then thermally treated at 600°C. The resulting products showed a structure similar to that of MCM41, with a surface area of greater than 800 m²/g, but they collapsed with the introduction of sulfur and promoted the growth of zirconium oxide particles with a tetragonal structure. The acidity and maximum acid strength of the catalytic sites of pure silicate are very poor, but the introduction of zirconium oxide and sulfur increased the strength of the acid sites. Sulfur incorporation augments the number of Brønsted acid sites, which remain firmly anchored to the zirconium silicate, as corroborated by the adsorption and retention of pyridine in the acid sites at temperatures above 400°C. The catalytic activity for ethanol conversion was 70% using materials calcined at 600°C. Whereas methanol dehydration was not possible using the synthesized materials due to the low concentration of acid sites, using 12SZSM-2, methanol dehydration of 30% was achieved while generating dimethyl ether as a single product.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

Acknowledgments

The authors would gratefully like to acknowledge the support provided by the National Council of Science and Technology (CONACyT) by the Scholarship 20849 and also thank Luis de la Torre, Ernesto Guerrero, and Wilber Antunez, technicians of Research Center in Advanced Materials, for their support in characterizations and also Cinthya Cristal for her valuable contribution.

References

- [1] P. Gupta and S. Paul, "Solid acids: green alternatives for acid catalysis," *Catalysis Today*, vol. 236, pp. 153–170, 2014.
- [2] C.-L. Chen, T. Li, S. Cheng, N. Xu, and C.-Y. Mou, "Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isomerization," *Catalysis Letters*, vol. 78, no. 1–4, pp. 223–229, 2002.
- [3] C. E. Ramos-Galván, J. M. Domínguez, G. Sandoval-Robles, A. Mantilla, and G. Ferrat, "Isobutane alkylation with C₄ olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays," *Catalysis Today*, vol. 65, no. 2–4, pp. 391–395, 2001.
- [4] C. De Castro, E. Sauvage, M. H. Valkenberg, and W. F. Hölderich, "Immobilised ionic liquids as Lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene," *Journal of Catalysis*, vol. 196, no. 1, pp. 86–94, 2000.
- [5] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, and L. Pasupulety, "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 190, no. 3, pp. 261–274, 2001.
- [6] S. Hayashi and N. Kojima, "Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 141, no. 1–3, pp. 49–55, 2011.
- [7] S. Triwahyono, T. Yamada, and H. Hattori, "IR study of acid sites on WO₃-ZrO₂ and Pt/WO₃-ZrO₂," *Applied Catalysis A: General*, vol. 242, no. 1, pp. 101–109, 2003.
- [8] S. M. Jung and P. Grange, "TiO₂-SiO₂ mixed oxide modified with H₂SO₄: II. Acid properties and their SCR reactivity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 228, no. 1-2, pp. 65–73, 2002.
- [9] S. Damyanova, M. A. Centeno, L. Petrov, and P. Grange, "Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂-SiO₂(Al₂O₃) catalysts," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 57, no. 12, pp. 2495–2501, 2001.
- [10] V. S. Marakatti, G. V. Shanbhag, and A. B. Halgeri, "Sulfated zirconia: An efficient and reusable acid catalyst for the selective synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane by Prins cyclization of styrene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 451, pp. 71–78, 2013.
- [11] R. M. Martín-Aranda and J. Čejka, "Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves," *Topics in Catalysis*, vol. 53, no. 3-4, pp. 141–153, 2010.
- [12] M. Mesa, L. Sierra, and J.-L. Guth, "Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 112, no. 1–3, pp. 338–350, 2008.

- [13] R. V. Sharma, C. Baroi, and A. K. Dalai, "Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst," *Catalysis Today*, vol. 237, pp. 3–12, 2014.
- [14] Y. Wang, Y. Guo, G. Wang, Y. Liu, and F. Wang, "Synthesis, characterization and catalytic activities of bimetallic modified MCM-41 for epoxidation of styrene," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 57, no. 2, pp. 185–192, 2011.
- [15] W. Trakarnpruk, "Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41," *Mendeleev Communications*, vol. 23, no. 3, pp. 168–170, 2013.
- [16] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, and A. Jiménez-López, "Zirconium doped MCM-41 supported WO_3 solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 379, no. 1-2, pp. 61–68, 2010.
- [17] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, and J. Shen, "Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether," *Thermochimica Acta*, vol. 434, no. 1-2, pp. 22–26, 2005.
- [18] Q. Tang, H. Xu, Y. Zheng, J. Wang, H. Li, and J. Zhang, "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves," *Applied Catalysis A: General*, vol. 413, pp. 36–42, 2012.
- [19] A. I. Ahmed, S. A. El-Hakam, S. E. Samra, A. A. EL-Khouly, and A. S. Khder, "Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, no. 1-3, pp. 62–70, 2008.
- [20] H. Sepehrian, A. R. Khanchi, M. K. Rofouei, and S. W. Husain, "Non-thermal synthesis of mesoporous zirconium silicate and its characterization," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 3, no. 3, pp. 253–257, 2006.
- [21] L. K. C. de Souza, J. J. R. Pardauil, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, and C. E. F. da Costa, "Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 106, no. 2, pp. 355–361, 2011.
- [22] M. L. Occelli, S. Biz, and A. Auroux, "Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure," *Applied Catalysis A: General*, vol. 183, no. 2, pp. 231–239, 1999.
- [23] A. K. Basumatary, R. V. Kumar, A. K. Ghoshal, and G. Pugazhenthii, "Synthesis and characterization of MCM-41-ceramic composite membrane for the separation of chromic acid from aqueous solution," *Journal of Membrane Science*, vol. 475, pp. 521–532, 2015.
- [24] T. S. Jiang, Y. H. Li, X. P. Zhou, Q. Zhao, and H. B. Yin, "Thermal and hydrothermal stability of ZrMCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 122, no. 3, pp. 371–379, 2010.
- [25] M. Ejtemaei, A. Tavakoli, N. Charchi, B. Bayati, A. A. Babaluo, and Y. Bayat, "Synthesis of sulfated zirconia nanopowders via polyacrylamide gel method," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 3, pp. 840–846, 2014.
- [26] F. Ghorbani, H. Younesi, Z. Mehraban, M. S. Çelik, A. A. Ghoreyshi, and M. Anbia, "Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, no. 5, pp. 821–828, 2013.
- [27] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, vol. 41, no. 1-3, pp. 207–219, 1998.
- [28] A. E.-A. A. Said, M. M. Abd El-Wahab, and M. A. El-Aal, "The catalytic performance of sulfated zirconia in the dehydration of methanol to dimethyl ether," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 394, pp. 40–47, 2014.
- [29] Q. Guo and T. Wang, "Preparation and Characterization of Sodium Sulfate/Silica Composite as a shape-stabilized phase change material by sol-gel method," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, no. 3, pp. 360–364, 2014.
- [30] L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, and M. N. Blanco, "Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 256, no. 1-2, pp. 125–139, 2003.
- [31] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles et al., "Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 7, pp. 2182–2189, 2006.
- [32] J. A. Wang, L. F. Chen, L. E. Noreña et al., "Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr-MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 112, no. 1-3, pp. 61–76, 2008.
- [33] C. Khatri, M. K. Mishra, and A. Rani, "Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylation reactions," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, no. 10, pp. 1288–1295, 2010.
- [34] X. Zhang, R. Wang, X. Yang, and F. Zhang, "Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 116, no. 1-3, pp. 210–215, 2008.
- [35] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, and S. Adhikari, "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review," *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 5, pp. 2098–2106, 2005.
- [36] D. Varisli, T. Dogu, and G. Dogu, "Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 12, pp. 4071–4076, 2008.
- [37] Q. Sheng, S. Guo, K. Ling, and L. Zhao, "Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over alkali-treated HZSM-5 zeolites," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 25, no. 8, pp. 1365–1371, 2014.
- [38] H. V. Fajardo, E. Longo, E. R. Leite, R. Libanori, L. F. D. Probst, and N. L. V. Carreño, "Synthesis, characterization and catalytic properties of nanocrystalline Y_2O_3 -coated TiO_2 in the ethanol dehydration reaction," *Materials Research*, vol. 15, no. 2, pp. 285–290, 2012.
- [39] D. Fan, D.-J. Dai, and H.-S. Wu, "Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations," *Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 101–115, 2013.
- [40] R. S. Rodrigo, J. M. H. Enríquez, A. C. Mares et al., "Effect of CeO_2 on the textural and acid properties of $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$," *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 838–843, 2005.
- [41] F. Camacho, S. Delgado, D. Trujillo, J. Del Castillo, and R. Arvelo, "Deshidratación catalítica de metanol en fase vapor," *Ingeniería Química*, vol. 1, no. 148, pp. 113–119, 1980.

Síntesis y caracterización de un silicato mesoporoso modificado con circonio y sulfato

Esteban-Benito H., García-Alamilla R., Hernández-Enríquez J. M., Sandoval-Robles G.
 División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM
 J. Rosas y J. Urueta S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, C.P 89440, México

Paraguay-Delgado F.*
 Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC (CIMAV)
 Av. Miguel de Cervantes 120 Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México
 (Recibido: 15 de marzo de 2015; Aceptado: 16 de agosto de 2015)

Mesoporous silicate were synthesized by a not hydrothermal method and the acid sites were promote by adding zirconium and sulfate ions. The maximum acid strength of the mesoporous silicate was promoted by addition of zirconium during the synthesis process and sulfate ions was add by incipient impregnation, after the mesoporous silicate synthesis. The materials were characterized by TGA, XRD, FT-IR, BET, potentiometric titration with n-butylamine, SEM and TEM techniques. The catalytic activity of the materials was evaluated for the ethanol dehydration. The zirconium atoms and sulfate ions incorporation had a favorable impact on the acid strength of sites going from -42 to 143 mV. The hexagonal arrangement mesoporous material is slightly affected, indicating that ZrO₂ nano crystals are within the silicate matrix. At the same way affected the sulfate ions presence.

Keywords: Mesoporous silicate; Acidity; Dehydration

Los silicatos mesoporosos fueron sintetizados por un método no hidrotérmico y los sitios ácidos fueron promovidos por la adición de circonio e iones sulfato. La máxima fuerza ácida del silicato mesoporoso fue promovida por adición de circonio durante el proceso de síntesis del silicato y luego por impregnación incipiente con iones sulfatos, después de la obtención del silicato mesoporoso. Los materiales se caracterizaron por las técnicas TGA, DRX, FT-IR, BET, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, SEM y TEM. La actividad catalítica se evaluó en la deshidratación de etanol. La presencia del óxido de circonio y iones sulfato tuvo un impacto favorablemente en la generación de la fuerza ácida de los sitios, pasando de -42 a 143 mV. El arreglo hexagonal del material mesoporoso es ligeramente afectado, indicando que cristales de ZrO₂ están dentro de la matriz del silicato. También de la misma manera afectan la presencia de los iones sulfatos.

Palabra clave: Silicato mesoporoso; Acidez; Deshidratación

1. Introducción

La preparación de materiales mesoporosos requiere de tensoactivos o surfactantes para la formación de micelas, cuyas formas y tamaños dependen esencialmente de los métodos de preparación y los parámetros de síntesis. El pH de la solución precursora tiene una gran influencia, así como también, las distintas formas de preparación como lo son el método hidrotérmico [1], neutralización retrasada [2], síntesis por microondas [3], etc. La literatura reporta que los silicatos sintetizados por estos métodos de síntesis presentan una estructura porosa uniforme que conlleva a una alta área específica, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y acidez superficial débil que limita su aplicación como catalizador o soporte. Para promover el uso de estos materiales mesoporosos en catálisis heterogénea se han modificados con metales de transición como Ti [4], Zr [5], Fe [6], Co [7] para aumentar la acidez y mejorar su desempeño catalítico. Por otra parte, la impregnación con iones SO₄²⁻, PO₄³⁻ y heteropoliácidos en la estructura de los sólidos mesoporosos [8] originan materiales con acidez fuerte. Los catalizadores sólidos ácidos presentan una alternativa de transformación de productos petroquímicos de uso común a partir de materia prima no derivada del petróleo. Se pueden obtener desde

bioetanol compuestos de naturaleza olefínica, éteres y aldehídos a partir de la descomposición de alcoholes [9, 11] mediante el uso de catalizadores heterogéneos con propiedades ácido-base moduladas en la cantidad de sitios ácido Lewis o Brønsted y/o base de acuerdo a las necesidades para aplicaciones específicas deseadas.

En el presente trabajo, se muestra el proceso de síntesis de silicato mesoporoso puro y silicato con incorporación de circonio a partir de un método de síntesis sencillo. El material resultante se acidifica en fase hidróxido con iones sulfato (SO₄²⁻) por humedad incipiente y la actividad catalítica es probada en reacciones de deshidratación de etanol.

2. Material y métodos

La síntesis del silicato mesoporoso se realizó de acuerdo a lo reportado por Seprehrian *et al* 2006 [12], para tal fin el bromuro de cetil-trimetil-amonio se disolvió en agua destilada agitando vigorosamente por 15 min, posteriormente a esta solución se le adicionó silicato de sodio, homogenizando la mezcla durante 30 min. El pH de la solución resultante fue 12 aproximadamente y se ajustó a 9 mediante la adición de H₂SO₄ a 2 M. El precipitado resultante se filtró, lavó y secó a 80°C durante 48 h. Las

partículas de color blanco y seco resultante, se calcinó a 600°C por 6 h en flujo de aire extra seco, obteniéndose el

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales mesoporosos.

Catalizadores	Área específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
SM1	820	20	0.72
SZM1	830	27	0.52

material mesoporoso denominado SM1. El material mesoporoso SZM1 el cual esta modificado con circonio e iones sulfato se preparó mediante el mismo procedimiento de síntesis del material SM1, para tal fin una vez ajustado el pH a 9 se adicionó por goteo lento una solución de oxiclورو de circonilo, la mezcla se homogenizo con agitación magnética durante 4 h a temperatura ambiente. El sólido una vez seco se impregnó con 6% en peso teórico de SO₄ a partir de una solución de H₂SO₄ a 2 M mediante la técnica de humedad incipiente, finalmente el material también se calcinó a 600°C por 6 h en presencia de un flujo de aire extra seco. La caracterización de ambos sólidos se realizó mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. La descomposición catalítica de etanol se realizó en una microplanta de actividad que opera a presión atmosférica y flujo continuo. La reacción se llevó a cabo a 300°C durante 90 min en un reactor tubular de lecho fijo en el que se depositó 100 mg de catalizador. El análisis de los productos generados en la reacción se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis termogravimétrico

La figura 1 muestra las curvas TG y DTG correspondientes al precursor del material SZM1, el material presenta tres etapas visibles de pérdida de peso entre temperatura ambiente y 600°C. En la primera etapa, el sólido pierde aproximadamente 5% de la masa total del precursor, lo cual ocurre entre temperatura ambiente y 100°C, en esta etapa se elimina el agua ocluida físicamente en la estructura porosa del silicato [12]. Esta salida de materia se observa con mayor claridad en la curva DTG con una señal centrada en 54°C. La segunda etapa de pérdida de peso es de aproximadamente 20% se presenta en el intervalo de 100 a 365°C, el cual corresponde a la descomposición del agente estructurante; esta pérdida en el peso del material sucede en dos etapas sucesivas como se aprecia en la curva DTG, una de ellas centrada a 276 y una posterior a 330°C, respectivamente.

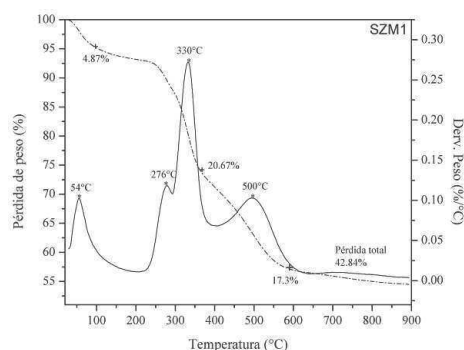


Figura 1. Análisis térmico TG-DTG del silicato de circonio sulfatado (SZM1).

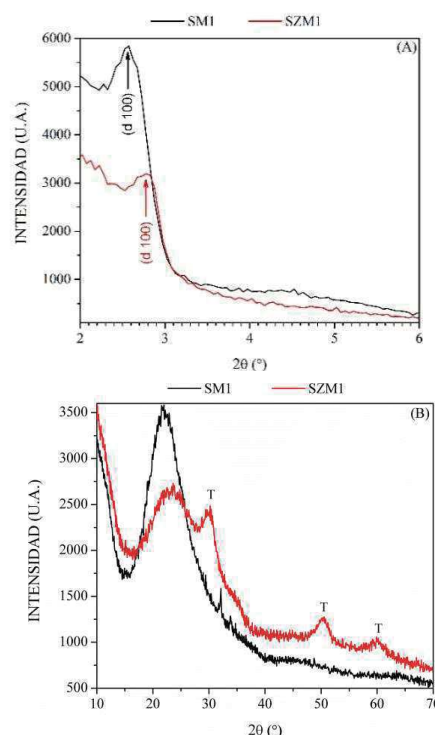


Figura 2. Difracción de rayos X de los materiales SM1 y SZM1: A) bajos ángulos, B) altos ángulos.

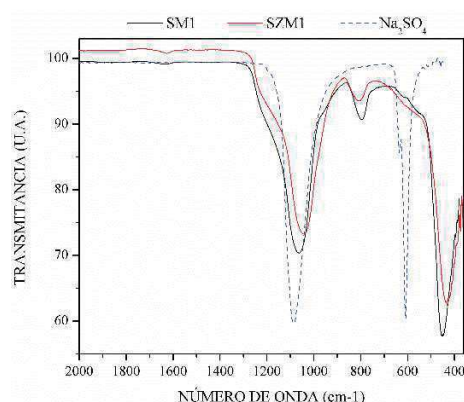


Figura 3. Espectroscopía de infrarrojo de los materiales SM1, SZM1 y la referencia de Na₂SO₄.

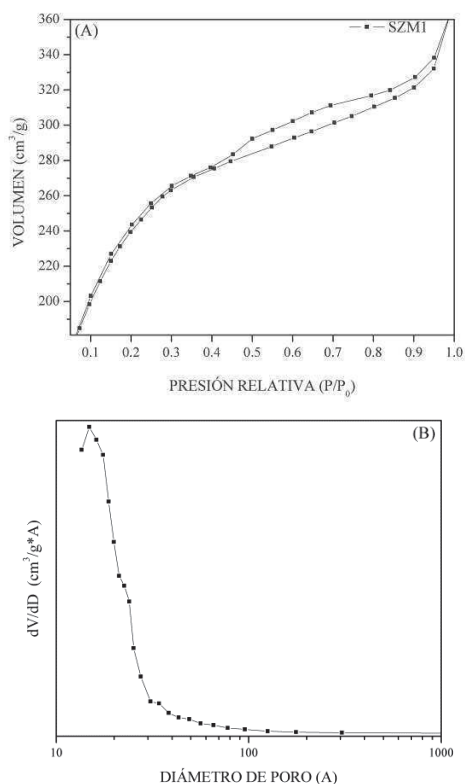


Figura 4. Adsorción-desorción de N₂ (A) y distribución de tamaño de poro (B) del material SZM1

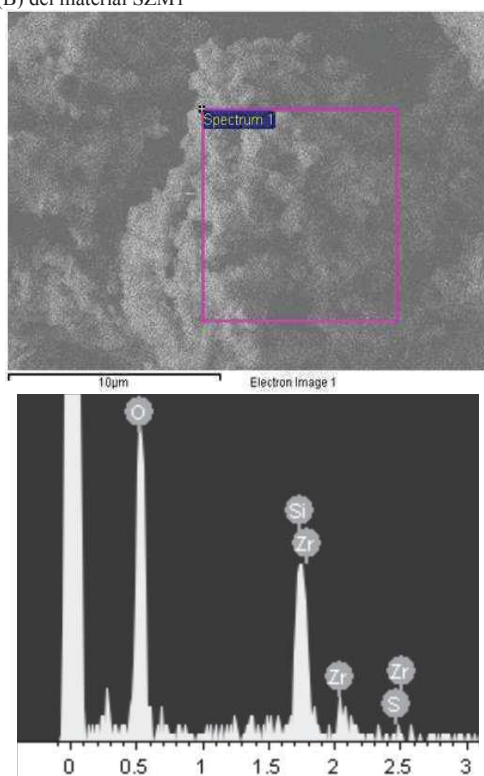


Figura 5. (A) Imagen por microscopía electrónica de barrido del material SZM1, (B) Análisis EDS del material SZM1.

La tercera etapa de pérdida de peso es de aproximadamente 17 % y está ubicada en el intervalo entre 365-600°C, esta pérdida es debida a una lenta condensación de grupos silanoles [13, 14], este comportamiento da origen a la amplia señal centrada a 500°C en la curva DTG. A temperaturas superiores a 600°C existe una reducción adicional en peso del 2% la cual es atribuida a la eliminación de iones sulfatos y la posible condensación de los grupos siloxanos [15, 12].

3.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X a bajos y altos ángulos de los materiales SM1 y SZM1 se muestran en la figura 2a y 2b respectivamente. Ambos silicatos presentan una señal de difracción en 2.5° y 2.8° en la escala 2theta que corresponden a (d 100) el cual caracteriza una simetría hexagonal ordenada similar a la MCM-41 [5]. Para el material SM1 no se aprecian claramente las intensidad asociadas a los planos 110, 200 y 210 tal como se ve en la figura 2a. La cual indica la conformación de un material con una distribución porosa poco ordenada. En el difractograma del material SZM1 se observa una fuerte disminución de la intensidad del pico característico del silicato mesoporoso así como un ligero corrimiento hacia la derecha, esto es debido a la incorporación de átomos de circonio e iones sulfato en la estructura porosa del material SZM1. Lo cual infiere una disminución en el tamaño de poro generando un ligero reforzamiento de las paredes a cambio de un menor deterioro en la uniformidad de la estructura mesoporosa del material SM1. En la figura 2b se observan picos característicos ensanchados de difracción en 30, 50 y 60° en la escala 2 theta para el material SZM1, las cuales pertenecen a pequeños cristales de óxido de circonio con estructura tetragonal crecidas en la superficie o pared del silicato [16]. Ambos patrones de difracción presentan un pico ensanchado centrado alrededor de 22° en la escala 2theta asociado a la fase amorfa del silicato [17].

3.3. Espectroscopía de infrarrojo

Los análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizaron empleando una celda ATR observándose señales localizadas en 1080, 803 y 460 cm⁻¹ atribuidas al óxido de silicio, específicamente a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de enlaces Si-O en ambos materiales [4, 5]. Las señales que pudieran identificar la formación de óxido de circonio en el material SZM1 no se distingue claramente en el espectro debido a un traslape en la región de 600-400 cm⁻¹ en donde se visualizan estiramientos Zr-O-Zr [16]. Sin embargo, existe una ligera disminución en la intensidad de las señales atribuidas a los enlaces Si-O, lo cual supone la incorporación de átomos de circonio en la red de la SM1. Por otra parte, las señales atribuidas al ion sulfato en la estructura porosa del material SZM1 tampoco son apreciables ya que se traslapan con las señales del silicato de circonio [18], Tal como se muestra el espectro infrarrojo del sulfato de sodio (Na₂SO₄) en la figura 3 (color azul),

usado como referencia en la cual se aprecian claramente las dos señales asociadas al enlace S-O localizadas en la región de

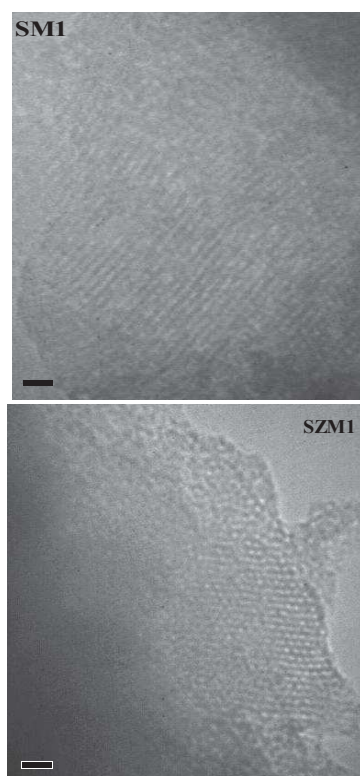


Figura 6. Microscopia electronica de transmision de los materiales SM1 y SZM1.

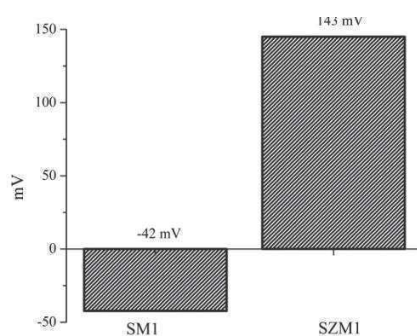


Figura 7. Titulación potenciométrica con n-BTA.

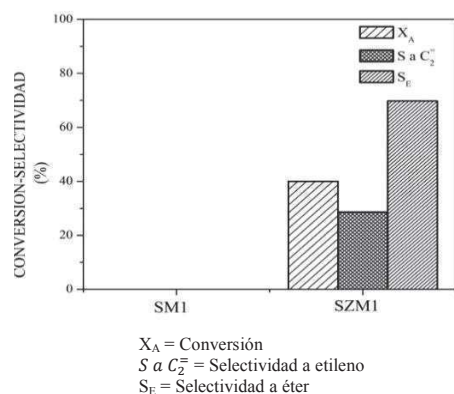


Figura 8. Derivados de la descomposición de etanol a 300°C.

1126 y 617 cm^{-1} , una banda amplia aunque de baja intensidad alrededor de 600-620 cm^{-1} en el espectro de SZM1 confirma la existencia del grupo sulfato en este material. Por otra parte, debido a que el contenido teórico de iones sulfato en el material es muy bajo (6 % en peso) y la alta temperatura de calcinación empleada para obtener la estructura del silicato podría haber disminuido aún más el contenido en sulfatos afectando la intensidad en la señal correspondiente a este enlace.

3.4. Propiedades texturales

La figura 4 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del material SZM1. El sólido presenta una isoterma de tipo IV característico de un material mesoporoso (figura 4a). El lazo de histéresis para éste material es de tipo H3, que se relaciona con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, dando lugar a la formación de poros en formas de rendijas y tamaños no uniformes [3, 9], ésta aseveración se confirma más adelante con la microscopía electrónica de barrido en la figura 5a. El área específica y distribución de tamaño de poro son determinados por el método BET y BJH (ver tabla 1). El área específica del material SM1 es de 820 m^2/g mientras que del SZM1 es 830 m^2/g , el leve incremento en el área está dentro del rango de error experimental lo que indica que no existe una gran influencia debido a la presencia del ion sulfato. La figura 4b muestra la distribución del tamaño de poro del material SZM1

3.5. Microscopía electrónica de barrido

La morfología del material SZM1 se estudia por microscopía electrónica de barrido (figura 5a). La micrografía muestra que el material es un conglomerado de partículas, que presentan porosidad entre ellas, los tamaños no presentan una uniformidad clara. En la figura 5b se presenta la espectroscopía de dispersión de energía (EDS), en la cual se confirma la presencia de los elementos que constituyen el material mesoporoso. La presencia del azufre en el espectro EDS es de baja intensidad lo que hace suponer que parte de los iones SO_4^{2-} presentes en la superficie del silicato son eliminados en la etapa de calcinación, razón por la cual en el espectro de infrarrojo del material SZM1 (figura 3) no se aprecian claramente las señales que caracterizan a los enlaces S-O y S=O.

3.6. Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 6 se muestra la microscopía electrónica de transmisión de los materiales SM1 y SZM1. Los silicatos poseen una estructura desarrollada similar al tipo de material MCM-41 [5], donde apreciamos los canales y los poros en las dos imágenes. Este arreglo también es observado por difracción de rayos X (figura 2a) para ambos materiales, confirmando la porosidad del silicato en estudio. El arreglo hexagonal mostrado en la micrografía

del material SZM1, presenta un diámetro de poro promedio aproximado a 20 Å relacionándose con los resultados obtenidos por adsorción física de nitrógeno (fig. 4b). En estas imágenes vemos la porosidad de cada partícula que conforma los conglomerados en la imagen por SEM (fig. 5a)

Tabla 2. Clasificación de la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales [20].

Rangos (mV)	Tipo de sitios ácidos
E > 100	Muy fuertes
0 < E < 100	Fuertes
-100 < E < 0	Débiles
E < -100	Muy débil

E = Potencial inicial del electrodo.

3.7. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La máxima fuerza ácida (MFA) de ambos materiales sintetizados se determinó por titulación potenciométrica con *n*-butilamina de acuerdo a lo reportado por Pizzio *et al* en 2003 [20] cuyos resultados se muestran en la figura 7, por otra parte, la tabla 1 muestra la escala empleada para la clasificación de los sitios ácidos de acuerdo a esta técnica analítica. Los resultados obtenidos de la neutralización de los sitios ácidos por la *n*-butilamina indican que la incorporación de los átomos de circonio así como los iones sulfato depositados en el silicato mesoporoso SM1, causó la aparición de sitios ácidos fuertes ya que la máxima fuerza ácida paso de -42 mV del material sin modificar a 143 mV en el material SZM1, lo cual de acuerdo con la clasificación mostrada en la tabla 2 son sitios ácidos muy fuertes mientras que el material SM1 posee únicamente sitios ácidos muy débiles.

3.8. Prueba de actividad catalítica

En la figura 8 se reporta la conversión del etanol a 300°C con los silicatos mesoporosos SM1 y SZM1. Los análisis DRX a altos ángulos realizado al material SZM1 indican la formación de pequeños cristales de ZrO₂, un óxido metálico con carácter ácido-base y propiedades redox [21]. También se encontró que la única fase obtenida en el óxido de circonio es la tetragonal, considerada como la estructura más activa en reacciones catalizadas por sitios ácidos [22]. La impregnación de iones sulfatos en la fase precursora del silicato de circonio promueve el incremento de la acidez, propiedad que carece el material silicato puro SM1 (figura 7). Por otra parte, la descomposición de alcoholes se efectúa por dos vías; por deshidratación y por deshidrogenación, en ambos casos se obtiene productos de importancia en la industria de la química fina, estas reacciones están gobernadas por propiedades superficiales y propiedades ácido-base de los catalizadores. En el presente estudio únicamente se obtuvieron productos de deshidratación vía eliminación de grupos OH, la cual está

regida por tres mecanismos de reacción [22]; el mecanismo E1 el cual involucra sitios ácidos muy fuertes que generan olefinas. El mecanismo E2 requiere de sitios ácidos y básicos de fuerza equilibrada para producir éter. Y finalmente el mecanismo E1CB que requiere de sitios ácido-base de fuerza no equilibrada característico de sólidos básicos para producir acetonas. En el gráfico se observa que el material SM1 no presenta actividad catalítica a las condiciones estudiadas, sin embargo, con el material SZM1 se obtiene el 40% de conversión de etanol con mayor selectividad a dietil éter (70%) y aproximadamente 28% de selectividad a etileno, éstos resultados sugieren que la descomposición del alcohol sigue el mecanismo E2 atribuido a que el catalizador SZM1 presenta una distribución de sitios ácidos no homogéneos.

4. Conclusiones

Con el estudio realizado determinamos la incorporación de átomos de circonio e iones sulfato en la estructura del silicato mesoporoso, el cual promueven la aparición de sitios ácidos fuertes determinada por la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Estos sitios ácidos fueron probados para la descomposición del etanol a dietil éter y etileno en 70 y 28 % respectivamente. La selectividad de estos productos determinó que los sitios son de naturaleza ácida con distribución heterogénea, debido a una elevada proporción del éter dietílico. Este material con sitios ácidos es un buen candidato para obtener productos de carácter olefínico y éteres a partir de fuentes no derivadas de hidrocarburos, como los bioalcoholes por procesos económicos y amigables con el medio ambiente.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 208429. A Luis de la Torre, Ernesto Guerrero, Daniel Lardizabal y Wilber Antunez técnicos del Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC por el apoyo en las caracterizaciones.

Referencias

- [1]. Bhagiyalakshmi M., Yun L., Anuradha R., Tae H., Journal of Hazardous Materials, **175**, 928 (2010).
- [2]. Lin C., Cheng S., Lin H., Wong S., Mou. C. Y., Applied Catalysis A: General, **215**, 21 (2001).
- [3]. Yuan C., Hong W., Zhi X., Transaction of Nonferrous Metals Society of China, **19**, 659 (2009).
- [4]. Wang Y., Guo Y., Wang G., Liu Y., Wang F., J Sol-Gel Science Technology, **57**, 185 (2011).
- [5]. Jiang T. S., Li Y. H., Zhou X. P., Zhao Q., Yin H. B., J. Chemical Science, **122**, 371 (2010).
- [6]. Quang D., Tuan D., Dai T., Huu N., Hong J., Seung J., J Incl Phenom Macrocycl Chemical **65**, 73 (2009).
- [7]. Bhoware S. S., Singh A. P., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **266**, 118 (2007).
- [8]. Alharbi W., Brown E., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V., Journal of Catalysis, **319**, 174 (2014).

- [9]. Trakarnpruk W., Mendeleev Communication, **23**, 168 (2013).
- [10]. Li H., He S., Ma K., Wu Q., Jiao Q., Sun K., Applied Catalysis A: General, **450**, 152 (2013).
- [11]. Bedia J., Rosas J. M., Vera D., Rodríguez J., Cordero T., Catalysis Today, **158**, 89 (2010).
- [12]. Sepehrian H., Khanchi A. R., Rofouei M. K., Waqif S., Journal of the Chemical Society, **3**, 253 (2006).
- [13]. Majchrzak I., J Therm Anal Calorim, **107**, 911 (2012).
- [14]. Hui K.S., Chao C. Y., Journal of Hazardous Materials, **B137**, 113, (2006).
- [15]. Jiménez I., Santamaría J., Maireles P., Jiménez A., Applied Catalysis B: Environmental, **103**, 91 (2011).
- [16]. Ejtemaei M., Tavakoli A., Charchi N., Bayati B., Babaluo A. A., Bayat Y., Advanced Powder Technology, **25**, 840 (2014).
- [17]. Jiménez I., del Río M. A., García B., Santamaría J., Fuel Processing Technology, **97**, 65 (2012).
- [18]. Qiang G., Tao W., Chinese Journal of Chemical Engineering, **22**, 360 (2014).
- [19]. Leofanti G., Pandovan M., Tozzola G., Venturelli B., Catalysis Today, **41**, 207 (1998).
- [20]. Pizzio L. R., Vázquez P. G., Cáceres C. V., Blanco M. N., Applied Catalysis A: General, **256**, 125 (2003).
- [21]. Benjaram M. and Khan A., Catalysis Reviews, **47**, 257 (2005).
- [22]. Said A. A., Abd M. M., Abd M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **394**, 40 (2014).

Caracterización térmica de silicatos de circonio modificado con azufre

ESTEBAN, Heriberto†, GARCÍA, Ricardo*, RAMOS, Claudia Esmeralda, ROBLES, Sergio, SANDOVAL, Guillermo, ARREGOITIA, Ma. Isabel y PARAGUAY, Francisco

Recibido 14 de Enero, 2015; Aceptado 4 de Marzo, 2015

Resumen

Los silicatos de circonio fueron preparados por un método no hidrotérmico, la preparación de los materiales fue muy rápida y sencilla en comparación con los métodos tradicionales de síntesis para ésta familia de sólidos mesoporosos. Los materiales resultantes fueron caracterizados por análisis térmico y por espectroscopia FTIR-piridina. Los resultados TGA muestran que a 600 °C los materiales son estables térmicamente, por esta razón fueron calcinados a 600 °C. La introducción del óxido de circonio en la estructura del silicato puro promovió la acidez del sólido, sin embargo, esta no se incrementó con la adición de iones sulfatos en el precursor del silicato.

Silicato de circonio, sulfato, Acidez

Abstract

Zirconium silicates were prepared by a non-hydrothermal method, preparation of materials was very quick and simple compared to the traditional methods of synthesis for this family of mesoporous solids. The resulting materials were characterized by thermal analysis and FTIR-pyridine spectroscopy. The TGA results show that at 600°C the materials are stable thermally, for this reason these were calcined at 600°C. The introduction of zirconium oxide in the structure of pure silicate improves the acidity in the solids, however it was not increased with the addition of sulphur ions in the precursors of silicates.

Zirconium silicate, Sulfate, Acidity

Citación: ESTEBAN, Heriberto, GARCÍA, Ricardo, RAMOS, Claudia Esmeralda, ROBLES, Sergio, SANDOVAL, Guillermo, ARREGOITIA, Ma. Isabel y PARAGUAY, Francisco. Caracterización térmica de silicatos de circonio modificado con azufre. Revista de Energía Química y Física 2015, 2-2: 278-282

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los silicatos porosos como son la MCM y SBA tienen áreas específicas elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes de fases activas, la preparación de éstos materiales requiere de tensoactivos o surfactantes para la formación de micelas, cuyas formas y tamaños dependen esencialmente de los métodos de preparación y parámetros de síntesis. Entre los métodos de síntesis más comunes se encuentran los métodos hidrotérmicos (Bhagiyalakshmi y col. 2010), neutralización retrasada (Chen y col. 2001) y síntesis por microondas (Cao y col. 2009). Los silicatos obtenidos a partir de estos métodos poseen estructura porosa uniforme y arreglos ordenados, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y acidez superficial débil que limita su aplicación como catalizador o soporte. La introducción de metales de transición como el circonio (Jiang y col. 2010) en la estructura del silicato promueve la acidez y mejora el desempeño catalítico, otra forma de aumentar más la acidez en los silicatos de circonio es mediante impregnaciones con iones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y heteropoliácidos (Alharbi y col. 2014), resultando en materiales estables térmicamente y activos en reacciones de deshidratación de alcoholes, isomerización, alquilación, etc. (Trakarnpruk, 2013, Gupta y Satya, 2014, Chang y col. 2002, Ramos y col. 2001).

En el presente trabajo de investigación, se muestra el proceso de síntesis de un silicato de circonio y un silicato de circonio sulfatado a partir de un método de síntesis rápido y sencillo en comparación con los métodos tradicionales donde se invierte mucho tiempo para la preparación de éstos silicatos mesoporosos. Éste método no hidrotérmico permite obtener materiales con propiedades texturales y estructurales semejantes a los obtenidos con los métodos de síntesis ya mencionados.

Metodología

La preparación de los silicatos de circonio se realiza siguiendo la metodología reportada por Sepehrian y col. 2006, en la cual se usa bromuro de cetil-trimetil-amonio (Aldrich; 99%) como agente estructurante mezclado con agua destilada por 15 min y posteriormente, a esta solución se le adiciona una cantidad conocida de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$; Aldrich), homogeneizando en agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. El pH de la solución alcalina se ajusta de un valor de 12 hasta 9 mediante la adición de H_2SO_4 2 M. A ésta mezcla resultante se le adiciona por goteo lento una solución de oxocloruro de circonio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; E. Merck, 98%) y se homogeniza mediante agitación constante por 4 h a temperatura ambiente. El precipitado obtenido es filtrado, lavado y finalmente secado a 80 °C durante 48 h. El polvo blanco resultante se divide en dos porciones: la primera se calcina a 600 °C por 6 h en flujo de aire extraseco, denominándose silicato de circonio mesoporoso (ZSM) y la segunda porción del polvo se impregna con una solución de H_2SO_4 2 M por la técnica de humedad incipiente, depositando 12% en peso teórico de iones sulfatos (SO_4^{2-}), el secado del material sulfatado fue a 80° C por 12 h. La calcinación se realiza bajo las mismas condiciones material ZSM. A este material resultante se le denomina silicato de circonio sulfatado (12SZSM).

Los materiales sólidos fueron caracterizados por análisis térmico y espectroscopía FTIR-piridina.

Resultados

La figura 1 y 2 muestra el comportamiento térmico de los precursores ZSM y 12SZSM, en ambos materiales se observa tres etapas de pérdida de peso.

En la primera etapa, la pérdida de peso es aproximadamente del 5% entre temperatura ambiente y 100 °C, debido a la eliminación del agua fisisorbida (Souza y col. 2011). La segunda etapa, se observa en el rango de 100 y 350 °C la cual se atribuye a la eliminación del agente estructurante (Occelli y col. 1999). En éste intervalo del tratamiento térmico el material ZSM pierde el 23% de peso mientras que el material 12SZSM pierde aproximadamente 19% en peso, de acuerdo a los reportado por Souza y col. 2011, en esta etapa existe una interacción fuerte entre los grupos aminos resultantes de la descomposición del agente estructurante con las especies dopantes provocando un taponamiento en los poros del material que impide una fácil evacuación de la materia orgánica, por lo que se necesita mayor temperatura para su eliminación. Este comportamiento lo presenta el material 12SZSM que tiene una menor pérdida de peso a diferencia del silicato modificado solamente con circonio. Finalmente, la última etapa de pérdida de peso se da en el rango de 350 y 600 °C. En este rango de temperatura todavía se tiene pérdida de peso por eliminación de materia orgánica residual, así como también, pérdida de peso por deshidroxilación de los precursores para formar enlaces Si-O-Si (Souza y col. 2011).

Por otra parte, en la curva DTG se observan señales de salida de materia en el rango de 50 °C hasta los 331 °C, relacionados con los procesos de eliminación de agua ocluida físicamente en la porosidad de los precursores y eliminación de materia orgánica. La salida de materia centrada en 497 °C se debe a la condensación de los grupos silanos y eliminación de los grupos sulfatos para el caso del material 12SZSM, el cual presenta una pérdida de peso en la curva TG del 18% indicando que existe eliminación de especies sulfatos. La pérdida de peso total para los materiales fue de alrededor del 40%.

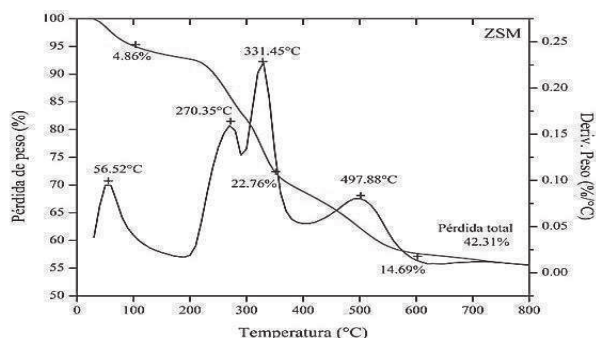


Figura 1 Análisis térmico (TG-DTG) del silicato de circonio mesoporoso (ZSM)

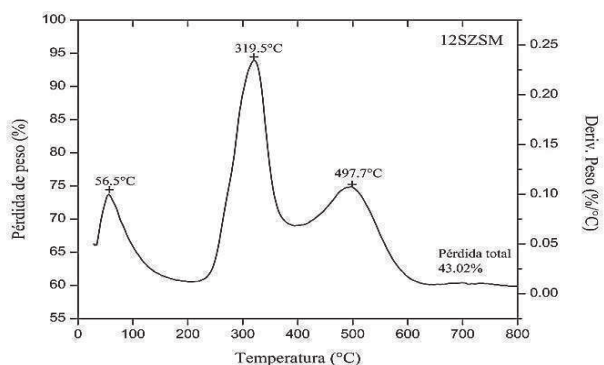


Figura 2 Análisis térmico (TG-DTG) del material 12SZSM.

Los espectros de adsorción de piridina de los materiales ZSM y 12SZSM se muestran en la figura 3 y 4. Ambos materiales presentan sitios ácidos Lewis en 1445, 1580, 1595 y 1609 cm^{-1} los cuales son originados por la presencia de átomo de circonio en la estructura del silicato mesoporoso (Occelli y col. 1999, Pizzio y col. 2003), la impregnación del material ZSM en fase precursora con iones sulfatos modifica ligeramente la naturaleza ácida del material 12SZSM debido a que los grupos sulfatos en asociación con moléculas de agua permiten la formación de sitios ácidos tipo Brönsted, observando una señal débil en la región de 1544 cm^{-1} (Fuentes y col. 2006), así como también, una señal en 1490 cm^{-1} atribuida a sitios ácidos del tipo Brönsted-Lewis. En general, se puede decir que el material ZSM presenta sitios ácidos débiles y el material 12SZSM sitios ácidos de intensidad, débil, intermedia y fuerte.

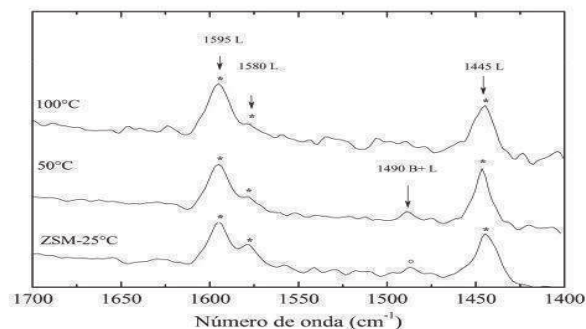


Figura 3 Espectroscopia FTIR con adsorción de piridina del silicato de circonio mesoporoso

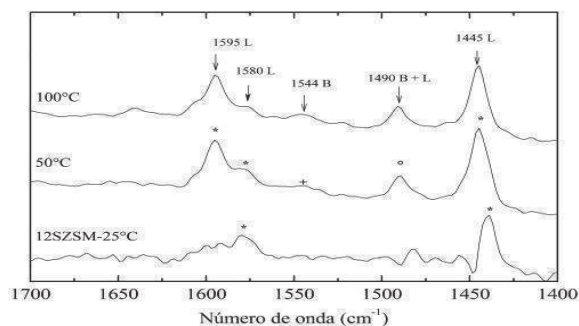


Figura 4 Espectroscopia FTIR con adsorción de piridina del silicato de circonio sulfatado

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 208429. Agradecimiento al Dr. Brent Handy por su colaboración para los análisis de IR-Piridina. Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo económico otorgado a través del proyecto no. 5531.15-P

Conclusiones

Los silicatos preparados presentaron carácter ácido y fueron estables térmicamente. La sulfatación en la etapa precursora del silicato no mostro incremento en la acidez como se esperaba, por lo que será necesario realizar la sulfatación en en otra etapa.

Referencias

Alharbi, W., Brown, E., Kozhevnikova, E. F., Kozhevnikov, I. V. (2014). Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase, *Journal of Catalysis*, 319, 174–181

Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha R., Jang, Hyun T. (2010). Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 928–938,

CAO, Y., WEI, H. J., XIA, Z. N. (2009). Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s659-s664.

Chen, C. L., Cheng, S., Lin, H. P., Wong, S. T., Mou, C.Y. (2001). Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve, *Applied Catalysis A: General*, 215, 21–30

Chang, L. C., Tao, L., Soofin, C. Nanping Xu, Chung, Y. M. (2002). Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isometization, *Catalysis Letters*, 78, 223-229.

Fuentes, D., Santamaría, J., Mérida, J., Rodríguez, E., Jiménez, A., Maireles, P., Moreno, R., Mariscal, R. (2006). Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2182–2189.

Gupta P., Satya P. (2014). Solid acids: Green alternatives for acid catalysis, *Catalysis Today*, 236, 153-170.

Jiang, T. S., Li, Y. H., Zhou, X. P., Zhao, Q., Yin, H. B. (2010). Thermal and hydrothermal stability of ZrMCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation, *J. Chem. Sci.*, 122, 371–379.

Ocelli, M. L., Biz, S., Auroux, A., (1999). Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure, *Applied Catalysis A: General*, 183, 23-239.

Pizzio, L. R., Vázquez, P. G., Cáceres, C. V., Blanco, M. N. (2003). Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, *Applied Catalysis A: General*, 256, 125–139.

Ramos, C. E., Domínguez, J. M., Sandoval, G, Mantilla, A., Ferrat, G. (2001). Isobutane alkylation with C4 olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays, *Catalysis Today*, 65, 391–395.

Sepehrian, H., Khanchi, A. R., M. K., Rofouci, S., Husain W. (2006). Non-Thermal Synthesis of Mesoporous Zirconium Silicate and its Characterization, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3, 253-257.

Souza, L. K. C., Pardaul, J. J. R., Zamian, J. R., da Rocha Filho, G. N., da Costa C. E. F. (2011). Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials, *J Therm Anal Calorim*, 106, 355–361

Trakarnpruk, W. (2013). Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41, *Mendeleev Commun.*, 23, 168–170.

Wang, J. A., Chen, L. F., Noreña, L. E., Navarrete, J., Llanos, M. E., Contreras, J. L., Novaro, O. (2008). “Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr–MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 61–76.