

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Síntesis y caracterización de materiales meso estructurados con
posibles aplicaciones catalíticas.**

Proyecto de Investigación

Galo Raúl Atiaga Oleas

Ingeniería Química

Trabajo de titulación presentado como requisito

para la obtención del título de

Ingeniero Químico

Quito, 17 de diciembre de 2015

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**Colegio de Ciencias e Ingenierías****HOJA DE CALIFICACIÓN****DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Síntesis y caracterización de materiales meso estructurados con posibles
aplicaciones catalíticas.**

Galo Raúl Atiaga Oleas**Calificación:****Nombre del profesor, Título académico Alexis Hidrobo, Ph.D.****Firma del profesor**

Quito, 17 de diciembre de 2015

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas. Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Galo Raúl Atiaga Oleas

Código: 00016965

Cédula de Identidad: 171262190-1

Lugar y fecha: Quito, 17 de diciembre de 2015

DEDICATORIA

A mi padre, José Alfredo Atiaga Oleas, quién me ha apoyado en cada paso de mi vida y lo sigue haciendo, con su trabajo y amor incondicional.

A mi madre, Cecilia Eugenia Oleas Salazar, por su paciencia, atención y cariño que me ha motivado a concluir este trabajo de titulación.

AGRADECIMIENTO

A mis padres, por el apoyo, paciencia y por nunca dejar de creer en mí.

A mi director de tesis, Alexis Hidrobo, PhD, por su apertura, profesionalismo, paciencia y motivación.

A mis profesores, Ing. Daniela Almeida, PhD y César Zambrano, PhD, por siempre estar dispuestos a colaborar desinteresadamente y por su pasión por la ciencia.

A la USFQ, por enseñarme a ser una persona integral.

A Nelson Herrera y Don Fabián, por su manera de siempre ayudar con varias tareas de este proyecto.

A Omar Chiriboga, por sus consejos y su valiosa ayuda para lograr la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo.

A Savina Benedik, por su amistad y por su colaboración con este estudio.

A Ruth Hernández por siempre estar ahí.

RESUMEN

Debido al rápido crecimiento de las industrias alrededor del mundo y, al mismo tiempo, la concientización ambiental que esto conlleva se ha impulsado de manera exponencial tanto el uso de catalizadores como el estudio, investigación y desarrollo de los mismos. De igual manera el aumento en la demanda de energía limpia y renovable lleva a la búsqueda de materiales que puedan generar productos con dichas características. Es por esto que el presente estudio tiene como objetivo sintetizar y caracterizar diferentes materiales meso estructurados del tipo alúmino silicatos que contienen óxidos metálicos, con alta estabilidad térmica e hidrotérmica y que presenten posibles aplicaciones catalíticas. Para esto se han utilizado como precursor orgánico de silicio al Tetraetil-ortosilicato (TEOS) y de aluminio al Tri-sec-butoxido de aluminio, mientras que para los precursores de óxidos metálicos se utilizaron sales inorgánicas de los mismos. La síntesis de estos materiales se realizó por el método de co-precipitación de los precursores utilizando $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ como agente modificador de pH y Tritón X-114 como agente moldeador de poros. Para la caracterización de estos materiales se realizaron análisis por BET, SEM, TEM y XRD. Se obtuvieron varios materiales catalíticamente activos con aplicación hacia el craqueo catalítico de aceite lubricante usado para la obtención de diésel tipo 2 sintético.

Palabras clave: Catálisis, craqueo catalítico, alúmino-silicatos, síntesis de materiales mesoporosos.

ABSTRACT

Due to the rapid growth of industries around the world and, at the same time, environmental awareness that this entails has exponentially boosted both the application of catalysts and the study, research and development thereof. Similarly, the increase in demand for clean, renewable energy leads to the development of materials that can produce products with such characteristics. That is why this study aims to synthesize and characterize different mesoporous alumino silicate containing metal oxides with high thermal and hydrothermal stability and catalytic applications. In order to achieve this, organic silicon precursor tetraethyl-orthosilicate (TEOS) and aluminum tri-sec-butoxide were used, while for the metal oxide precursors inorganic salts were used. The synthesis of these materials was conducted by co-precipitation method using $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ as a pH modifying agent and Triton X-114 as pore molding agent. The characterization of these materials were performed by BET, SEM, TEM and XRD analysis. Several catalytically active materials, thermodynamically stable, with good selectivity and surface area for catalytic cracking of used lubricating oil to obtain synthetic type 2 diesel were obtained.

Key words: Catalysis, catalytic cracking, alumino silicates, mesoporous materials synthesis.

CONTENIDO

Derechos de Autor	3
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
CONTENIDO.....	8
INDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE de TABLAS	14
Capítulo 1	15
1. Introducción	15
1.1. Antecedentes	15
1.2. Objetivos	17
1.2.1. Objetivos específicos.....	17
1.3. Justificación	17
Capítulo 2	20
2. Marco Teórico	20
2.1. Catálisis.....	20
2.1.1. Catalizador.....	20
2.1.2. Catálisis heterogénea	21
2.2. Soportes como catalizadores y óxidos metálicos.....	27
2.2.1. Sílicas, Alúminas y Alúmino – Silicatos	28
2.2.2. Óxidos metálicos	31
2.3. Caracterización de catalizadores.....	33

2.3.1.	Difracción de Rayos X (XRD)	34
2.3.2.	Microscopía electrónica	35
2.3.3.	Técnicas de adsorción-desorción	35
Capítulo 3	37
3.	Parte experimental.....	37
3.1.	Síntesis de Catalizadores	37
3.1.1.	Reactivos:	37
3.1.2.	Equipos y materiales:	39
3.1.3.	Equipos para caracterización:	40
3.1.4.	Preparación de Alúmino-Silicatos puros y de Alúmino-Silicatos con cobre y/o zinc agregado <i>In Situ</i> (cambio de pH).....	42
3.1.5.	Preparación de Alúmino-Silicatos puros y de Alúmino-Silicatos con cobre y/o zinc agregado <i>In Situ</i> (Síntesis acida).....	45
3.1.6.	Preparación de Alúmino-Silicatos con un zirconio (IV) agregado <i>In Situ</i>	46
3.1.7.	Síntesis de ZrO ₂ mesoporoso utilizando un bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) como agente moldeador.	47
Capítulo 4	50
4.	Resultados y Discusión	50
4.1.	Análisis de BET de adsorción de nitrógeno.	50
4.2.	Análisis de microscopia de barrido electrónico.	61
4.3.	Análisis de microscopia de transmisión electrónica	65
4.4.	Análisis de difracción de rayos X.	66
4.5.	Pruebas de actividad catalítica.....	67
Capítulo 5	73
5.	Conclusiones.....	73

Capítulo 6	75
6. Recomendaciones	75
Bibliografía	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Aplicaciones catalíticas en el tratamiento del petróleo	16
Figura 1.2. Diagrama de una unidad de FCC	19
Figura 2.1 Diagrama de un ciclo catalítico	20
Figura 2.2 . Diagrama de avance de reacción en presencia de un catalizador y en un caso no catalizado	21
Figura 2.3 Principales mecanismos para catálisis heterogénea entre gas/sólido a) Langmuir-Hinshelwood b) Eley-Rideal	23
Figura 2.4 Defectos en superficies sólidas	23
Figura 2.5 Tipos de selectividad de los catalizadores	24
Figura 2.6 Esquema de un reactor para tratamiento hidrotermal	26
Figura 2.7 Degradación térmica de poros	27
Figura 2.8 Diagrama sobre la dispersión de una partícula sobre un soporte de alúmina	28
Figura 2.9 Diagrama de generación de poros utilizando un agente moldeador.....	29
Figura 2.10 Posiciones de grupos hidroxilo en sílica y en alúmina	30
Figura 2.11 Equilibrio entre acidez de Lewis y de Bronsted.....	31
Figura 2.12 Esquema de uso de óxidos metálicos para aplicaciones catalíticas a) Óxido metálico como catalizador b) Óxido metálico como soporte	31
Figura 2.13 Instrumento para medición de área superficial por método BET	36
Figura 3.1 Estructura de Tritón X-114 [polioxietileno (8) isoocil fenil éter]	37
Figura 3.2 Estructura de Tetraetil-ortosilicato (TEOS)	37
Figura 3.3. Estructura de Tri-sec-butóxido de aluminio (TBA)	38
Figura 3.4 Estructura de cetiltrimetilamonio (CTABr)	38
Figura 3.5 Agitador magnético de altas revoluciones.....	39
Figura 3.6. Rector para tratamiento hidrotermal	39
Figura 3.7 Horno de convección.....	40

Figura 3.8. Microscopio de barrido electrónico	40
Figura 3.9 Microscopio de transmisión electrónica	41
Figura 3.10. Equipo de difracción de rayos X	41
Figura 3.11. Espuma formada en el proceso de síntesis de alúmino silicatos	42
Figura 3.12 Reactor de teflón y acero inoxidable para tratamiento hidrotermal.....	43
Figura 3.13. Producto seco antes de calcinación	43
Figura 3.14. Nomenclatura de catalizadores sintetizados utilizando cambio de pH	44
Figura 3.15. Nomenclatura de catalizadores sintetizados sin cambio de pH.	46
Figura 3.16 Nomenclatura de óxidos de zirconio (IV) con CTMABr como surfactante.....	48
Figura 3.17 Producto obtenido de la síntesis de óxido de zirconio (IV).....	49
Figura 4.1 Isoterma de Tipo IV mostrando partes de la curva y de la histéresis	51
Figura 4.2 Morfología de poros en función de la forma de la histéresis	51
Figura 4.3 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ para el alúmino silicato ZnASPH75-4 calcinado a 550°C	52
Figura 4.4 Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZnASPH75-4 calcinado a 550°C	53
Figura 4.5. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ para el alúmino silicato CuZnAS75-2 calcinado a 550°C	55
Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato CuZnAS75-2 calcinado a 550°C	55
Figura 4.7. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZnAS55 calcinado a 550°C	57
Figura 4.8. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ para el alúmino silicato AS55-2 calcinado a 550°C	57
Figura 4.9. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato AS55-2 calcinado a 550°C	58
Figura 4.10. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZrAS75 calcinado a 350°C ...	59
Figura 4.11. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ para el óxido de zirconio G20ZrO ₂ calcinado a 350°C	60

Figura 4.12. Distribución de tamaño de poro para el óxido de zirconio (IV) $G20ZrO_2$ calcinado a $350^\circ C$	60
Figura 4.13 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de ZnASPH75- 4. a) Aumento de $40\mu m$ se puede distinguir diferentes tamaños de partícula. b) Aumento a $20\mu m$, se puede distinguir morfología de los poros. c) Aumento a $10\mu m$ de una partícula con varios tamaños de poro	62
Figura 4.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de CuZnAS75- 2. a) Aumento de $50\mu m$ se puede distinguir una partícula de morfología porosa. b) Aumento a $20\mu m$, se puede distinguir morfología de los poros. c) Aumento a $20\mu m$ una terraza con varios defectos.....	63
Figura 4.15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra $G20ZrO_2$. a) Aumento de $100\mu m$ se puede distinguir la morfología de varias partículas pequeñas. b) Aumento a $10\mu m$, se puede distinguir morfología porosa. c) Aumento a $10\mu m$ de una partícula con varios macroporos	65
Figura 4.16. Imagen de microscopía de transmisión electrónica para la muestra de óxido de zirconio (IV) $G20ZrO_2$	66
Figura 4.17. Patrón de difracción de rayos X (XRD) para la muestra de óxido de zirconio (IV) $G20ZrO_2$	67
Figura 4.18 Temperatura de craqueo de los catalizadores sintetizados e industriales	69
Figura 4.19 Temperatura de craqueo de los catalizadores sintetizados.....	70
Figura 4.20. Variación de porcentaje (% p/p) de catalizadores seleccionados.....	71
Figura 4.21. Rendimiento y temperatura de craqueo con respecto al porcentaje de catalizador presente en la muestra para los tres catalizadores seleccionados.....	72

ÍNDICE de TABLAS

Tabla 1.1 Aplicaciones catalíticas en varios procesos	18
Tabla 3.1. Listado y códigos de catalizadores sintetizados por el procedimiento de cambio de pH.....	45
Tabla 3.2. Listado y códigos de catalizadores sintetizados por el procedimiento sin cambio de pH.....	46
Tabla 3.3. Listado y códigos de catalizadores con zirconio (IV) agregado <i>In Situ</i>	47
Tabla 3.4 Listado y códigos de óxido de zirconio (IV) sintetizado con CTMABr como agente moldeador de poros	48
Tabla 4.1 Resultados obtenidos por el método BET	52

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Antecedentes

La química ha transformado nuestra forma de vida al entregar a la sociedad nuevos materiales, mejores medicamentos, productos alimenticios, etc. Sin embargo, este desarrollo ha traído consecuencias negativas debido a la enorme cantidad de desechos peligrosos y falta de cuidado en la industria hasta la década de los 80's (de Souza Porto & Freitas, 1996) y, todavía con mayor razón, por los accidentes de gran magnitud como la catástrofe de Bhopal en 1984 o el hundimiento del Exxon Valdez en 1989, el cual sigue afectando al ecosistema marino hasta el presente (Peterson, Rice, & Short, 2003).

Además de los peligros inmediatos para la salud y el medio ambiente, también se encuentra el problema ligado al manejo de recursos. Es por esto que han emergido términos cada vez más utilizados como es la **sustentabilidad y desarrollo sustentable**; el primero se refiere a cubrir las necesidades de la sociedad actual sin sacrificar la habilidad de hacerlo para futuras generaciones mientras que el segundo, es un objetivo estratégico que se puede alcanzar por medio de varias rutas prácticas las cuales son impulsadas por el gobierno, la sociedad y el beneficio económico (Rothenberg, 2008).

Es evidente que para que un proceso sea amigable con el ambiente un objetivo claro debe ser la disminución al máximo de desperdicios y productos no deseados. Tanto como para este objetivo como para el de procesos sustentables, la **catálisis** es una herramienta importante, es más, en cuanto a química, se la considera como la llave para la sustentabilidad (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006). Esto se debe a que en una reacción catalítica, el material catalizador puede participar en varios ciclos consecutivos, es por esto que solamente se necesita una pequeña cantidad del mismo relativo al sustrato.

La economía de átomos, es decir el eficiente y sustentable uso de los mismos, es un concepto importante en la química 'verde'. Es por esto que preferible e idealmente, cada átomo que entra en un proceso debería salir del mismo como producto.

La catálisis es un proceso razonablemente bien entendido en un nivel conceptual. Desde 1816 que fue un fenómeno reconocido y utilizado empíricamente. Sin embargo, estudios de mecanismos catalíticos en realidad se empezaron a conocer mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007) a mediados de 1920. Estos materiales han tomado tanta importancia dentro de la industria química que aproximadamente el 85-90% de productos son elaborados en procesos catalíticos. Los catalizadores se han vuelto indispensables en producción de combustibles para el transporte, producción de químicos especiales, prevención de contaminación evitando la formación de desechos, entre otros (Rothenberg, 2008).

Como se observa en la figura 1.1, el gran campo de aplicación de la catálisis y su versatilidad han permitido una variedad de aplicaciones en el campo del procesamiento del crudo y sus derivados, confiriendo mayor eficiencia y eficacia en estos procesos.

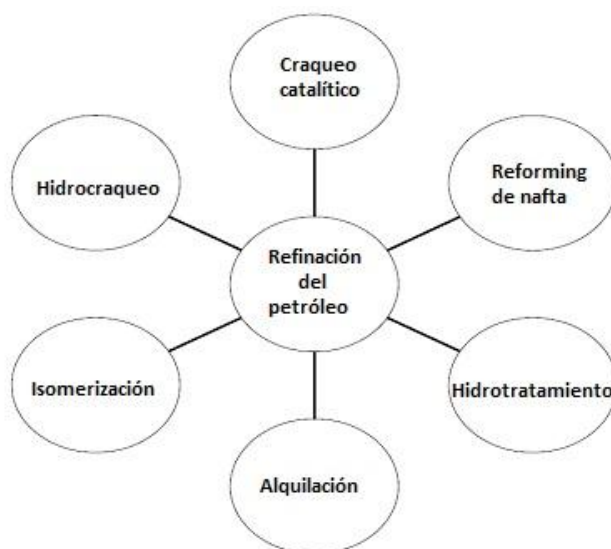


Figura 1.1 Aplicaciones catalíticas en el tratamiento del petróleo

Además, los precios crecientes de los combustibles, la disminución de combustible fósil, la creciente demanda de energía y el aumento en la preocupación del impacto ambiental de la explotación del petróleo han causado un elevado interés en la investigación y desarrollo de

métodos alternativos para abastecer el sector de transportación (Park, Lee, & Chung, 2009). La energía renovable es una de las formas más eficientes de alcanzar un desarrollo sustentable y la catálisis es una parte clave para todos estos procesos.

1.2. Objetivos

Sintetizar y caracterizar diferentes materiales mesoestructurados del tipo alúmino silicatos que contienen óxidos metálicos, con alta estabilidad térmica e hidrotérmica y que presenten posibles aplicaciones catalíticas.

1.2.1. Objetivos específicos

- Obtener materiales con alta área superficial y diámetros de poros que permitan su aplicación como catalizadores.
- Sintetizar materiales mesoporosos utilizando métodos menos costosos que los citados en la literatura.
- Agregar metales *In situ* (cobre y zinc) a la síntesis de alúmino silicatos y conocer su efecto tanto en el área superficial como en la actividad catalítica.

1.3. Justificación

Debido al rápido crecimiento de las industrias alrededor del mundo y, al mismo tiempo, la concientización ambiental que esto conlleva se ha impulsado de manera exponencial tanto el uso de catalizadores como el estudio, investigación y desarrollo de los mismos (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). Es por esto que se ha escogido el tema de síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados con posibles aplicaciones catalíticas.

Existe una gran variedad de aplicaciones industriales para el uso de catalizadores y, por tanto, la demanda de los mismos se encuentra en continuo aumento al ser materiales que proveen ventajas tanto en el ámbito económico, al reducir tiempos de residencia en reactores permitiendo reducir volúmenes, aumentar la conversión y la selectividad en sus productos, como en el ámbito ambiental, pues en un ciclo catalítico se pueden reutilizar tanto los catalizadores como los reactivos no convertidos (Rothenberg, 2008).

Es por estas razones que los catalizadores heterogéneos se usan cada vez con mayor frecuencia en la industria y para diferentes aplicaciones, como se puede apreciar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Aplicaciones catalíticas en varios procesos (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007)

<i>Soporte</i>	<i>Fase activa catalítica</i>	<i>Aplicación</i>
<i>γ-Alúmina Al₂O₃</i>	CoMoS, NiMoS, NiWS	Hidrotratamiento
	Pt, Pt-Re	Reforming
	Cu-ZnO	Síntesis de metanol
	Ni	Reformado por vapor
	TiO ₂	Dehidratación
<i>η-Alúmina</i>	Pt	Isomerización
<i>α-Alúmina</i>	Ni	Reformado por vapor
<i>Sílica, SiO₂</i>	CrO _x	Polimerización
	H ₃ PO ₄	Hidratación
	V ₂ O ₅	Oxidación
<i>Titania, TiO₂</i>	V ₂ O ₅	DeNO _x
<i>Carbón</i>	Pd, Pt	Hidrogenación

El craqueo catalítico es un proceso en el cual moléculas orgánicas complejas o hidrocarburos pesados, son reducidos en tamaño de cadena a moléculas más simples como hidrocarburos ligeros, al romper enlaces carbono-carbono en sus precursores. Esta ruptura es propensa a tener lugar hacia el centro de la cadena, lo cual hace que el rendimiento en cadenas cortas como metano, etano y etileno sea bajo mientras que el de hidrocarburos >C₃ aumente.

La velocidad del craqueo y los productos obtenidos son fuertemente dependientes de la temperatura y de la presencia del catalizador. Es decir, tanto la selectividad como la conversión van a depender del tipo de catalizador utilizado, por lo cual es necesario un proceso de síntesis adecuado y específico tanto para el tipo de reactivos con los que se va a tratar como para el producto deseado (The International Council on Clean Transportation, 2011).

El craqueo catalítico es, además, una de las técnicas más significativas desarrolladas en el siglo XX, pues ha permitido la producción eficiente de fracciones de mayor valor por cada barril de

petróleo. En este proceso se produce, además, en cierto grado la deshidrogenación de las cadenas normales, para dar compuestos aromáticos y, a temperaturas moderadas, la isomerización de las olefinas de cadena abierta o cíclica (United States Department of Labor, 1999).

En la figura 1.2 se muestra el diagrama correspondiente al craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) por sus siglas en inglés:

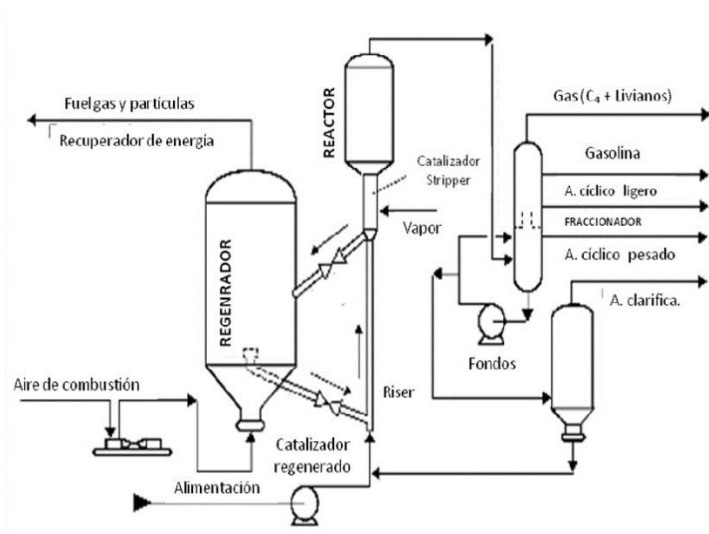


Figura 1.2. Diagrama de una unidad de FCC (United States Department of Labor, 1999)

El craqueo catalítico del petróleo es el craqueo catalítico en lecho fluidizado, utiliza un “fluid cat cracker”, que es un reactor de, en algunos casos, hasta 60 metros de altura. En el proceso fluido el catalizador es tan fino que cuando es agitado en mezcla con aire u otros gases, aumenta su volumen y fluye como un líquido siendo así controlado por válvulas. Este modo de trabajar con una sustancia sólida como si se tratara de un fluido ha constituido un progreso de las labores de refinería (United States Department of Labor, 1999).

La ventaja de este proceso radica en que permite obtener de un barril de petróleo crudo una cantidad dos veces mayor de fracción ligera (naftas) que la extraída por simple destilación. Actualmente es un procedimiento fundamental para la producción de gasolina de alto octanaje.

Capítulo 2

2. Marco Teórico

2.1. Catálisis

2.1.1. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción (Perry & Green, 2001) al formar enlaces con las moléculas reaccionantes, y dejando que estas reacciones puedan darse para formar un producto, el cual se libera del catalizador, dejándolo inalterado y listo para la siguiente reacción (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). Se puede describir a la actividad catalítica como un evento cíclico en donde el catalizador participa y luego se recupera en su forma original al final del ciclo. Sin embargo, a partir de un período de utilización, pueden tener lugar cambios irreversibles provocando lo que se conoce como fenómenos de desactivación (Perry & Green, 2001).

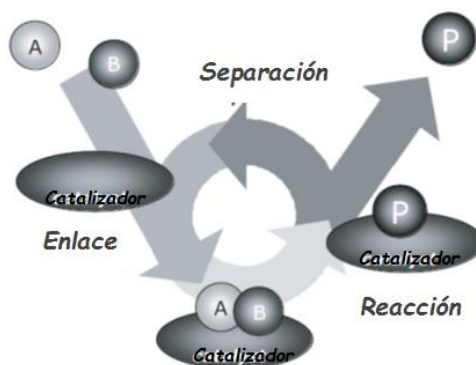


Figura 2.1 Diagrama de un ciclo catalítico (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007)

La reacción catalítica empieza cuando los reactivos se unen a la superficie del catalizador en una reacción espontánea, siendo la formación de este complejo un paso exotérmico y así disminuyendo la energía libre. El siguiente paso es la reacción entre los reactivos que se encuentran en la superficie del catalizador; este paso requiere de una energía de activación que

es significativamente menor a la de una reacción no catalizada. Finalmente, el producto formado se separa de la superficie del catalizador en un proceso endotérmico. El proceso mencionado es más complejo que el de una reacción no catalizada, sin embargo es cinéticamente más favorable, a pesar de tener el mismo cambio total de energía libre (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

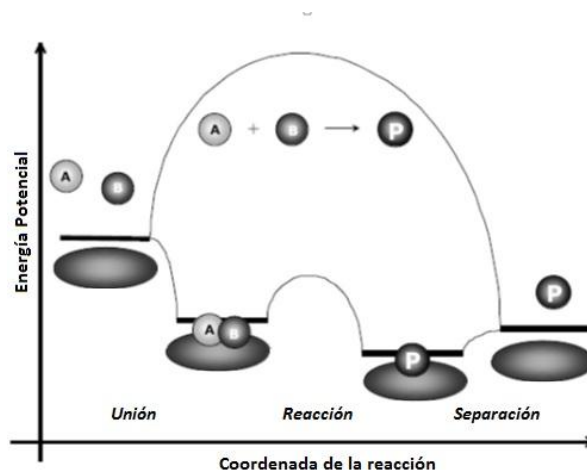


Figura 2.2 . Diagrama de avance de reacción en presencia de un catalizador y en un caso no catalizado (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

Si las interacciones entre los reactivos y el catalizador son muy débiles, entonces va a ser poco probable de que exista la formación de los productos. Por otro lado, si el catalizador presenta interacciones muy fuertes con solamente uno de los reactivos va a tener sus sitios activos ocupados y no va a haber espacio para el otro reactivo, por lo tanto, no habrá formación de productos (Perry & Green, 2001). Si, en cambio, las interacciones entre reactivos o productos con el catalizador son muy fuertes presentará una configuración muy estable y no favorecerá a la formación de productos de la reacción deseada (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

2.1.2. Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea, los sólidos catalizan reacciones de moléculas en fase gaseosa o en solución (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). La especificidad de un catalizador homogéneo y la recuperabilidad de un catalizador sólido pueden conjugarse inmovilizando el catalizador homogéneo sobre un soporte sólido (Perry & Green, 2001), usualmente partículas

nanométricas impregnadas en materiales de estructura porosa (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). De esta manera se pueden utilizar metales de alto valor en una manera económica.

Típicamente, los reactivos gaseosos son alimentados sobre un lecho catalítico, usualmente a altas temperaturas y presiones. A pesar de que pueda parecer un proceso simple en donde entrar reactivos a un reactor y obtenemos productos, lo que sucede es mucho más complicado. Los reactivos deben difundirse hacia los poros, adsorberse en la superficie, viajar hacia el sitio activo, reaccionar allí y desorberse para regresar a la fase gaseosa (Beyond the Internal Combustion Engine: The Promise of methanol Fuel Cells Vehicles, 2007). Todos estos pasos tienen lugar en un nivel microscópico, sin embargo los catalizadores en sí son objetos macroscópicos. Tanto las interacciones en el nivel microscópico como macroscópico tienen efecto sobre el desenlace de la reacción.

En todo ciclo catalítico entre un gas y un sólido, al menos uno de los reactivos en algún punto tiene que ser adsorbido en la superficie del catalizador. Existen dos mecanismos para esto, considerando la reacción:



Como muestra la figura 2.3, en el primer caso, ambos reactivos son adsorbidos en la superficie del catalizador, migran al sitio activo, reaccionan en la superficie y se genera el producto C, este modelo se lo conoce como mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. El otro caso el reactivo A es adsorbido en la superficie del catalizador, y B, en fase gaseosa, reacciona con él para producir C, esto se conoce como el mecanismo de Eley-Rideal (Thomas & Thomas, 1997).

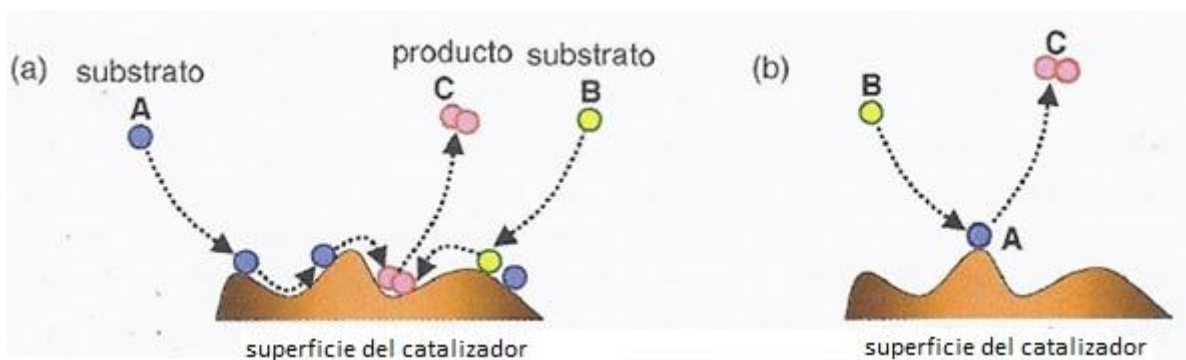


Figura 2.3 Principales mecanismos para catálisis heterogénea entre gas/sólido a) Langmuir-Hinshelwood b) Eley-Rideal (Rothenberg, 2008)

Las interacciones que se dan lugar en la superficie son la clave para la actividad catalítica, selectividad y estabilidad. Es importante notar que, debido a que la catálisis heterogénea sucede en la superficie, presentan complicaciones en el nivel microscópico ya que en este se encuentran varios defectos como escalones y esquinas. Sorprendentemente, en la mayoría de casos es precisamente en estos sitios en donde la catálisis se da lugar (Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006) (Kolasinki, 2008). Esto es principalmente porque en aquellos lugares los átomos de la superficie no se encuentran completamente coordinados, y por tanto tienen mayor preferencia a actuar con los reactivos presentes.

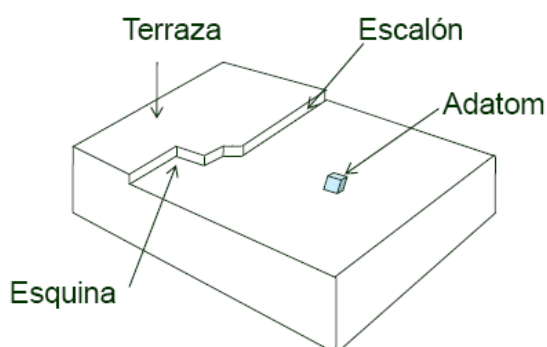


Figura 2.4 Defectos en superficies sólidas (Kolasinki, 2008)

Nótese que el sitio activo del catalizador no es necesariamente el más energéticamente favorable para la adsorción, pues de ser ese el caso las moléculas adsorbidas ahí simplemente se

quedarían en ese mismo lugar. El sitio activo sigue el principio de Sabatier; las moléculas de los reactivos deben poder adsorberse en él y una vez finalizada la reacción deben poder abandonarlo.

Idealmente los sitios activos deberían ser idénticos y aislados unos de los otros, lo cual es un caso muy poco común, pues la mayoría de catalizadores heterogéneos son sólidos amorfos. Sin embargo, existe una excepción importante que son las zeolitas. Estos materiales altamente cristalinos pueden ser sintetizados con especificaciones exactas, incluyendo sitios activos idénticos y a distancias uniformes (Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006).

Para una mejor actividad catalítica, selectividad, estabilidad y accesibilidad de un material se pueden incluir compuestos que actúan como promotores o modificadores. Por lo general estos son metales que se agregan al catalizador durante la síntesis.

Las propiedades finales del catalizador dependen fuertemente en cada paso de su preparación, al igual que en la pureza de los materiales iniciales. Pequeñas variaciones en cuanto a temperaturas de secado, tiempos de tratamiento, cantidad y composición de solventes o velocidad de agitación pueden afectar el rendimiento de los catalizadores preparados. La estructura interna del catalizador, tanto con respecto a porosidad como a materiales utilizados en la red y promotores impregnados o depositados en la misma, determinará finalmente la selectividad con respecto a producto (Rothenberg, 2008).

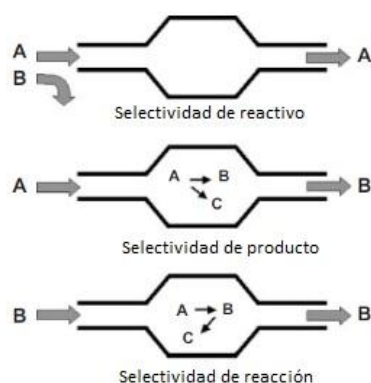


Figura 2.5 Tipos de selectividad de los catalizadores (Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006)

Existen dos acercamientos principales para la síntesis de catalizadores. Aquellos que se encargan de crear una red formada por metales u óxidos mixtos dando lugar al catalizador con

material activo. Estos se pueden sintetizar por precipitación, co-precipitación, tratamiento hidrotermal, secado por fluidos supercrítico, entre otros. El otro estilo de síntesis para catalizadores heterogéneos es el de impregnación, en el cual el precursor del metal activo es depositado en la red de soporte utilizando métodos como humedad incipiente, intercambio iónico, entre otros. La red (soporte) puede ser un óxido como la sílicas, titania, alúmina o ceria, carbón activado o, inclusive, un polímero orgánico (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006).

Co-precipitación

Los métodos de precipitación y co-precipitación son comúnmente utilizados para sintetizar catalizadores de alta importancia y redes catalíticas de soporte, incluyendo sílicas, titanias, alúmina y el catalizador frecuentemente utilizado para la síntesis de metanol $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. La diferencia entre estos radica que en la precipitación solamente se producen materiales de alta pureza de un solo óxido metálico y en la co-precipitación se puede generar materiales de dos o más óxidos con proporciones estequiométricas y definidas. Un inconveniente de este método es que, a diferencia de otros como el de fusión, la precipitación y co-precipitación requieren de un solvente y un agente precipitante (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). Esto se traduce a un costo agregado debido a operaciones de separación del catalizador y de tratamiento de desechos.

Típicamente, las soluciones precursoras constituidas en la mayoría de casos por soluciones acuosas de sus sales se mezclan, y la sal deseada se precipita en forma de gel al añadirse un ácido, una base u otro reactivo al sistema. La precipitación tiene tres etapas: supersaturación, nucleación y crecimiento. El gel resultante es “digerido”, filtrado, lavado, secado y, finalmente, calcinado. Se pueden realizar diferentes combinaciones entre precursor y agente precipitante. Es decir, por ejemplo se puede precipitar una sal subiendo el pH o, por otro lado, combinar una sal alcalina del soporte con una solución ácida del precursor (Rothenberg, 2008).

Síntesis hidrotermal

Como su nombre lo indica, los precipitados, geles o flóculos obtenidos en una parte del proceso de síntesis de un catalizador son sometidos a tratamiento hidrotérmal, en el cual se calientan en presencia de agua. En la mayoría de los casos, estos tratamientos se llevan a cabo en una autoclave a temperaturas desde 60-300 ° C, dependiendo del material y el efecto deseado, resultando en cambios de textura y/o estructura, incluyendo cristalinidad y/o crecimiento de partículas (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). Por lo tanto este tipo de tratamientos puede resultar, además, en cambio de estructura cristalina o en la transformación de sólidos amorfos en cristalinos.

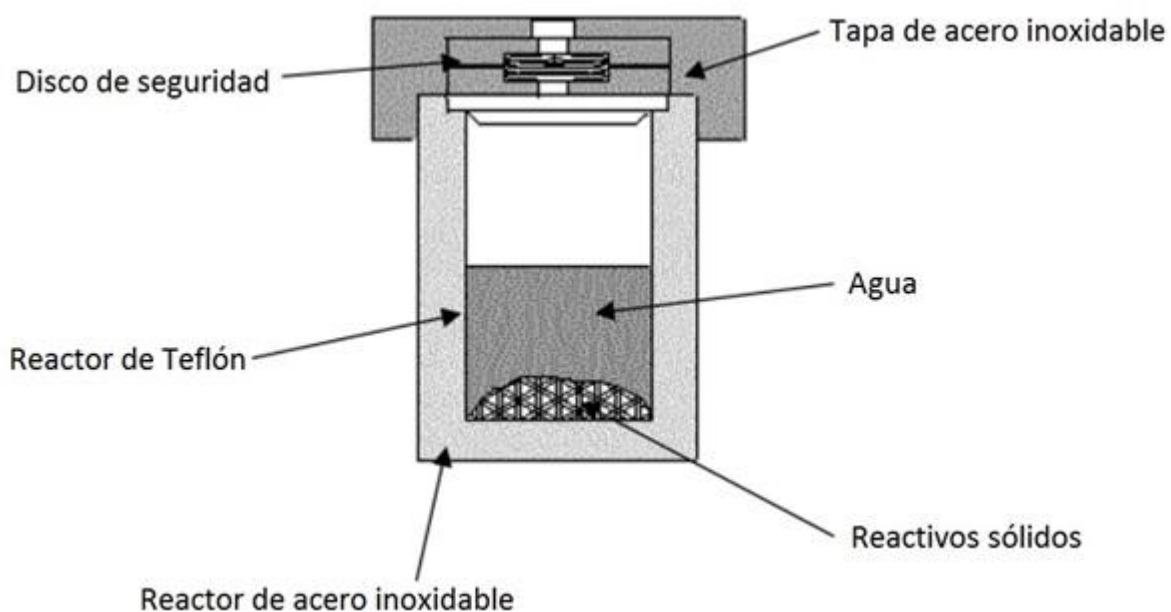


Figura 2.6 Esquema de un reactor para tratamiento hidrotérmal

Secado, calcinación y moldeo

En la mayoría de protocolos para la síntesis de catalizadores se utilizan solventes, principalmente agua, los cuales deben ser removidos del material. A diferencia de secar un sólido común, en los cuales es bastante simple y directo, el secar flóculos o hidrogeles puede ser más elaborado. Esto sucede debido a que gran parte de estos materiales presentan un contenido de

hasta 90% de agua y removerla puede causar que su estructura porosa colapse. Para evitar este inconveniente se realiza un proceso de secado por partes, en el cual primero se remueve a una velocidad constante el agua de la superficie del hidrogel, produciendo un xerogel que contiene alrededor de 25-30% de agua en sus poros. En el caso de tener una producción para nivel industrial, el xerogel obtenido puede ir directo a ser moldeado o antes ser calcinado a altas temperaturas (Rothenberg, 2008). El proceso de calcinación tiene como objetivo remover toda el agua del catalizador y descomponer nitratos y carbonatos presentes en precursores. Por lo general, la calcinación se realiza en una atmósfera de aire o de una mezcla sintética de gases a temperaturas entre 300-800°C.

Es necesario conocer la reacción en la que los catalizadores van ser probados para escoger correctamente que soporte, material y método de síntesis se utiliza para obtener un producto estable. La aglomeración en la superficie depende en gran parte de la dispersión del material activo, al igual que de la estabilidad a altas temperaturas. Es decir, a mayor dispersión del material activo sobre el soporte, se tendrá menor aglomeración en el catalizador y, por lo tanto, no se presentará oclusión en la luz del poro. Como se puede apreciar en la figura 2.7, la falta de estabilidad de un catalizador a altas temperaturas puede provocar colapso de las paredes de los poros y oclusión de los mismos.

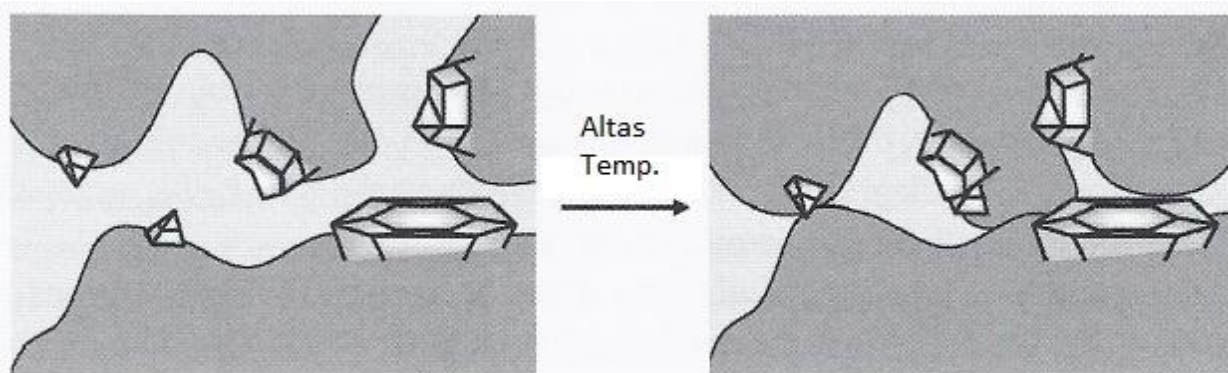


Figura 2.7 Degradación térmica de poros (Rothenberg, 2008)

2.2. Soportes como catalizadores y óxidos metálicos

El soporte de un catalizador es la matriz que está constituida por una sustancia sólida porosa con un alta área superficial sobre la cual se deposita la sustancia activa en forma generalmente de suspensión o polvo disperso (Romo & Criollo, 1989). Los efectos del soporte de un catalizador tanto sobre su selectividad tanto como su actividad se deben a varios factores. Entre los más importantes se encuentran los cambios de configuración de las superficies, las modificaciones de la estructura electrónica de los átomos de la superficie del catalizador y del estado de oxidación de la sustancia activa del catalizador, el grado de dispersión del material activo sobre la superficie del catalizador, como se observa en la figura 2.8, y el grado de acidez o basicidad del soporte.

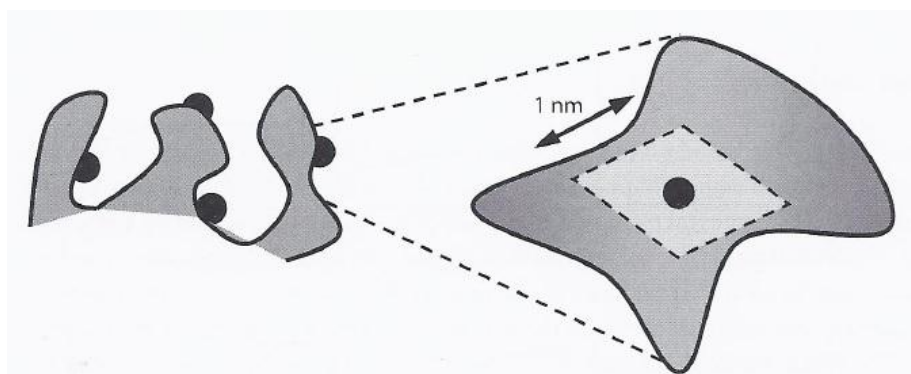


Figura 2.8 Diagrama sobre la dispersión de una partícula sobre un soporte de alúmina (Rothenberg, 2008)

2.2.1. Sílicas, Alúminas y Alúmino – Silicatos

La sílica es un soporte ampliamente utilizado en procesos con temperaturas de operación relativamente bajas (menores a 300°C), tales como las hidrogenaciones. Propiedades como tamaño de poro, tamaño de partícula y área superficial son manejables para obtener requerimientos específicos para la aplicación deseada (Kolasinki, 2008).

Este tipo de materiales se los puede producir y ordenar por la condensación de sílicas alrededor de micelas orgánicas utilizándolas como agentes moldeadores. Moléculas surfactantes como cationes alquil amonio, pueden formar diferentes tipos de micelas; a bajas concentraciones

producen micelas esféricas, mientras que a altas concentraciones forman micelas extendidas, también se pueden obtener micelas laminales, hexagonales y cubicas dependiendo de la temperatura del medio y la concentración del surfactante (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

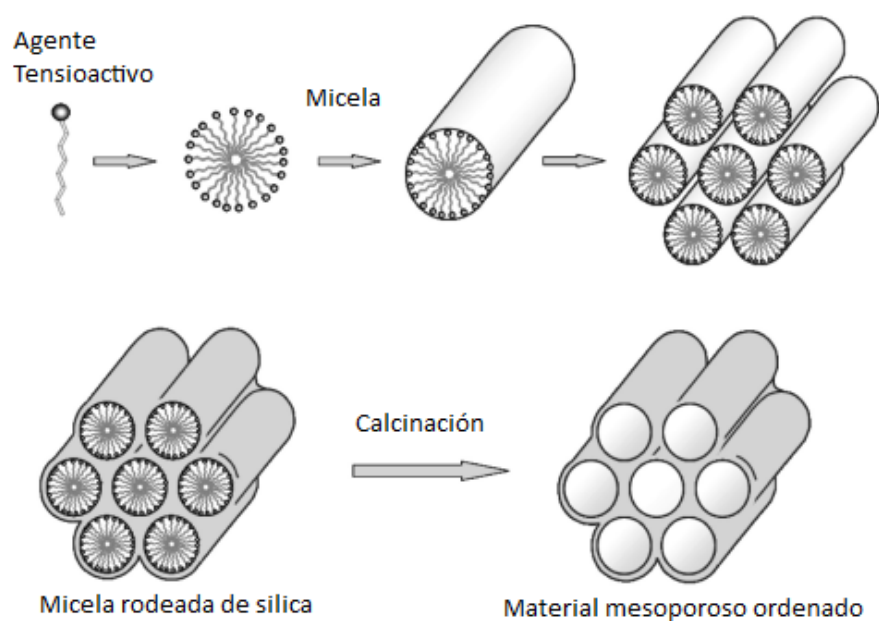


Figura 2.9 Diagrama de generación de poros utilizando un agente moldeador (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007)

Los soportes de aluminio y silicio contienen varios tipos de grupos hidroxilos, los cuales juegan un rol de gran importancia en la preparación de catalizadores, pues estos representan sitios de anclaje en donde los precursores de los catalizadores pueden adjuntarse al soporte.

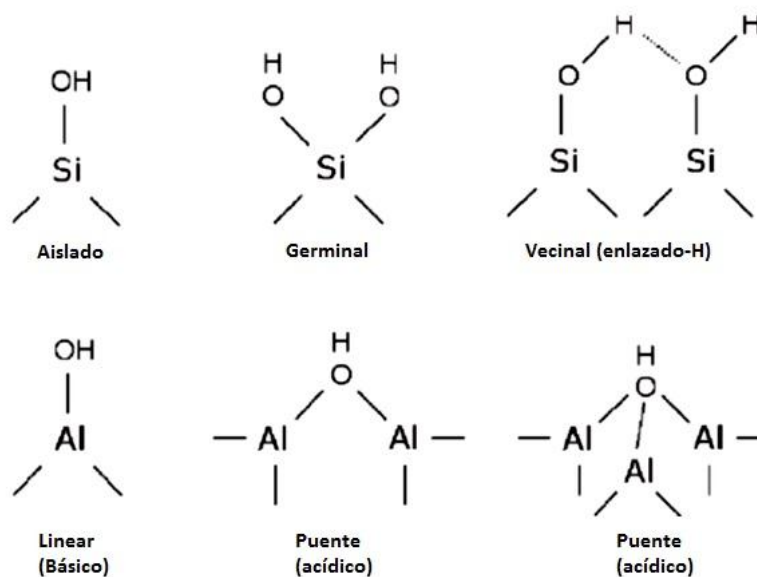


Figura 2.10 Posiciones de grupos hidroxilo en sílica y en alúmina

La actividad catalítica de los alúmino silicatos depende de su capacidad para donar protones. En estos materiales, el silicio forma tetraedros con los iones oxígeno con la posibilidad de que los iones silicio (Si^{4+}) sean substituidos en posiciones tetraédricas por iones aluminio (Al^{3+}) que adquieren una carga negativa que está probablemente deslocalizada sobre los cuatro iones oxígeno, generando sitios ácidos de Lewis y, por los protones liberados de los grupos Si-OH, de Bronsted (Romo & Criollo, 1989). El ion Al^{3+} del retículo tiende a adquirir un par de electrones para llenar el nivel p originando un ácido de Lewis en la ausencia de agua y lugares ácidos de Bronsted en la presencia de agua (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

En un tratamiento térmico la acidez puede ser desplazada como se observa en el siguiente equilibrio:

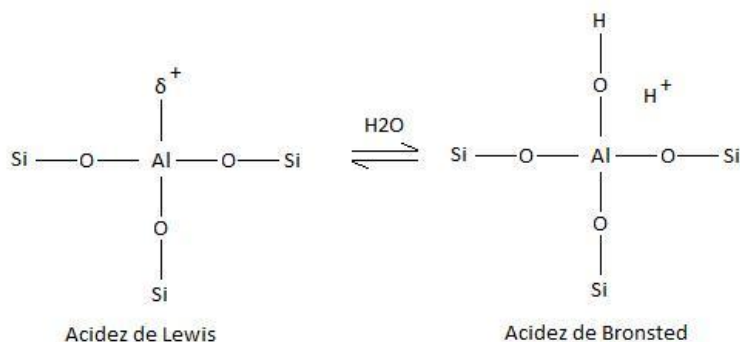


Figura 2.11 Equilibrio entre acidez de Lewis y de Bronsted

2.2.2. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos constituyen una importante clase de materiales debido a su amplio rango de aplicaciones que se da gracias a las diversas propiedades que poseen. La utilidad de estos materiales varía desde metales, semiconductores, aislantes e, indudablemente, en catálisis heterogénea. En este campo los óxidos metálicos pueden estar funcionando directamente como componentes reactivos, soportes (por sus altas áreas superficiales), especies metálicas activas dispersas o como aditivos para aumentar la velocidad de reacciones catalíticas (Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 2007).

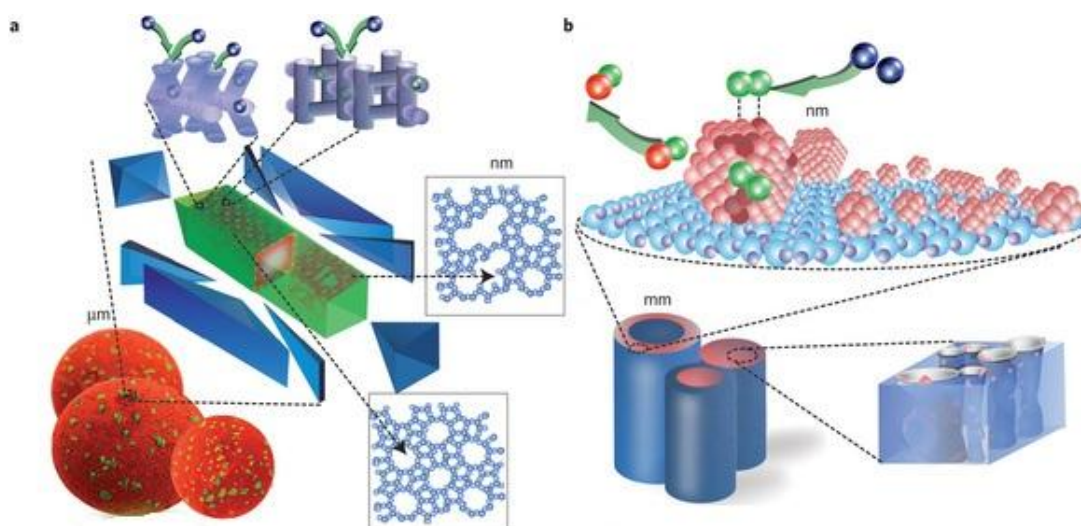


Figura 2.12 Esquema de uso de óxidos metálicos para aplicaciones catalíticas a) Óxido metálico como catalizador b) Óxido metálico como soporte (Buurmans & Weckhuysen, 2012)

El uso de óxidos metálicos nanoestructurados como catalizadores ha llamado considerable atención en los últimos años debido a su bajo costo de producción, alta actividad, amplio campo de aplicación y alta estabilidad térmica (14-19). La síntesis controlada de estos materiales utilizando técnicas de moldeado con surfactantes y métodos de moldeado de cristales con coloides (Yaun, Vantomme, & Su, 2003) es un objetivo de gran importancia en desarrollo de materiales, física y química (Hu J., 2008). En el caso de las sílicas mesoporosas como el SBA-15 se han utilizado como moldes copolímeros para obtener su estructura de esponja (Yang C., 2002). Para el caso de óxidos nanoestructurados se han presentado estudios que usan técnicas de

secado en fluidos supercríticos con el fin de obtener mayor porosidad (Zhu K., 2006) (Hu J., 2008) o surfactantes como el cloruro de tetra metil amonio (TMACl) con el mismo objetivo (D'Souza L., 2005). En esta tesis se presentará un método simple para la preparación de óxido de zirconio con estabilidad térmica y buena área superficial utilizando un sólo surfactante como molde.

Estos óxidos, en particular los óxidos metálicos de metales de transición, presentan una gran diversidad de propiedades y fenómenos gracias a factores como las diversas estructuras formadas por los óxidos metálicos (Kolasinski, 2008). Para lograr comprender la correlación entre estructura y propiedades de los óxidos de metales de transición se necesita un claro entendimiento de los electrones de valencia que unen a los átomos en estado sólido. Las propiedades de estos óxidos que son pertinentes para el área de catálisis son principalmente las de ácido/base de Lewis y redox.

Las propiedades de la superficie de los óxidos metálicos toman gran importancia debido a que es en estas, principalmente, en donde ocurre la catálisis. Por otro lado, para comprender propiedades ácidas y básicas en los catalizadores es preciso mencionar las definiciones presentadas por Bronsted y Lewis. Lowry y Bronsted definen a un ácido como cualquier especie que contenga hidrogeno la cual es capaz de donar un protón, mientras que una base es cualquier especie capaz de aceptar un protón (Romo & Criollo, 1989). De acuerdo con esta perspectiva, un ácido HA se encuentra con una base B para dar lugar a la base conjugada de HA, A⁻ y el ácido de B, HB⁺ de la siguiente manera:



Por otro lado, Lewis define a un ácido como cualquier especie capaz de aceptar un par de electrones debido a la presencia de una agrupación electrónica incompleta. Por lo tanto, una base de Lewis es cualquier especie que posea un par electrónico no enlazante que puede ser donado para formar un enlace coordinado (Romo & Criollo, 1989). Por lo tanto la interacción ácido-base de Lewis esta dado de la siguiente manera:



Por lo tanto, de acuerdo a las definiciones mencionadas, las bases de Lewis son también bases de Bronsted, sin embargo los ácidos de Lewis no corresponden a ácidos de Bronsted. En el caso de óxidos altamente iónicos, los iones pueden actuar como ácidos y bases de acuerdo a la definición de Lewis (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

Para superficies limpias de óxidos metálicos, libres de grupos hidróxidos o protones en la superficie, el comportamiento catalítico puede ser explicado en términos de acidez o basicidad de Lewis. Los cationes insaturados expuestos en la superficie del óxido metálico generan sitios ácidos de Lewis superficiales. Por tanto, las moléculas básicas pueden reaccionar para formar un enlace coordinado, es por esto que se utilizan moléculas como piridina, amoníaco, monóxido de carbono para la caracterización de propiedades ácido/base superficiales en óxidos (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006).

Por otro lado, las propiedades de los óxidos metálicos dependen en la distribución, concentración y naturaleza de grupos hidroxilos en la superficie, por ejemplo, en el caso de la superficie de la sílica existen dos tipos principales de grupos hidroxilos (silanoles) que han sido identificados. El primero es un solo grupo hidroxilo adjunto a un silicio (sitios Q3) y el segundo son aquellos que dos grupos hidroxilos se encuentran adjuntos a un solo silicio (sitios Q2). Los grupos hidroxilos que se encuentran enlazados a los iones metálicos constituyen sitios ácidos de Bronsted debido a su capacidad de donar protones (Kobayashi, DiVerdi, & Maciel, 2008) (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006).

2.3. Caracterización de catalizadores

La caracterización es uno de los aspectos centrales para el desarrollo de los catalizadores. El entendimiento de la estructura, composición y propiedades químicas de estos es vital para desarrollar catalizadores más activos, selectivos y durables además de optimizar las condiciones de la reacción (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006).

2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Es comúnmente utilizada para determinar la estructura y composición mayoritaria de catalizadores heterogéneos con estructuras cristalinas (Klug & Alexander, 1954) (Paulus & Gieren, 2001). El análisis por XRD está limitado a la identificación de planos específicos que producen picos a sus posiciones angulares 2θ , determinados por la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

A pesar de la limitación mencionada, los patrones característicos asociados con sólidos individuales hacen a esta técnica de caracterización útil para la identificación de componentes cristalinos en la gran mayoría de los catalizadores sólidos (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006).

La difracción de rayos X puede también ser usada para estimar el tamaño de grano promedio de los catalizadores. Los picos de la XRD son intensos y agudos solamente si la muestra posee suficiente orden de alto rango y se vuelven más anchas para cristales de tamaños menores a 100 nm (Matyi, Schwartz, & Butt, 1986). En el caso de partículas con tamaños menores que 60nm pueden ser aproximadas al aplicar la ecuación de Debye-Cherrer

$$D = 0.89\lambda / (B_o^2 - B_e^2)^{1/2} \cos\theta \quad (2.5)$$

Donde B_o es el ancho medido de la línea de difracción a la mitad del máximo y B_e el ancho correspondiente a la mitad del máximo de una muestra cristalina de referencia (Matyi, Schwartz, & Butt, 1986).

Para una caracterización adecuada es necesario complementar a la XRD con otros métodos debido a que esta técnica presenta algunas limitaciones cuando es aplicada a catalizadores (Thomas & Thomas, 1997). Primero, solamente puede detectar fases cristalinas y falla al momento de proveer información útil en las fases sólidas amorfas o altamente dispersas encontradas comúnmente en catalizadores. Segundo, debido a su baja sensibilidad, la

concentración de la fase cristalina en la muestra necesita poseer un alto orden para ser detectada (Xie & Dong, 1990).

2.3.2. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica (EM) es una técnica directa y útil para la determinación de la morfología y tamaño de un catalizador sólido (Amelinckx, van Dyck, & van Landuyt, 1997). La EM puede ser realizada al escanear un haz de electrones enfocados sobre la superficie de la muestra. En *microscopía electrónica de escaneo (SEM)* el contraste de la señal es utilizado para determinar la morfología de la superficie; las partes que se encuentran frente al detector aparecen más brillantes que aquellas que se encuentran en posiciones más lejanas del mismo (Goldstein & Newbury, 2003). Este método de caracterización tiene aplicaciones tanto *in situ*, es decir obtener imágenes del catalizador en acción, como *ex situ*, antes o después de la reacción (Paulus & Gieren, 2001). A pesar de que SEM puede llegar a captar resoluciones hasta de 5nm, generalmente, solamente se utilizan escalas micrométricas para el caso de superficies y partículas de catalizadores (Goldstein & Newbury, 2003).

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) usa el mismo principio de un microscopio óptico, sin embargo se utilizan lentes electromagnéticas en lugar de ópticos para enfocar un haz de electrones en la muestra.

Debido a que TEM posee una resolución mayor a la de SEM (hasta 0.1nm), es comúnmente utilizada para obtener imágenes de catalizadores nanoestructurados como las partículas de óxidos metálicos, metales en soportes y aluminosilicatos con mesoporos utilizados en este estudio (Cowley & R.J, 2004) (Dunitz & Gavezzotti, 2000).

2.3.3. Técnicas de adsorción-desorción

El método utilizado más comúnmente para la caracterización de parámetros estructurales asociados con la porosidad de los sólidos es midiendo las isothermas de adsorción-desorción, es decir el volumen de adsorción de un gas (típicamente N₂) en función de su presión parcial (9).



Figura 2.13 Instrumento para medición de área superficial por método BET

La mayoría de catalizadores heterogéneos, incluyendo óxidos metálicos, metales en soportes y aluminosilicatos son materiales porosos que con áreas superficiales específicas que pueden variar de 1 a $1000\text{m}^2/\text{g}$. Estos poros presentan diferentes distribuciones de tamaño que se clasifican en tres grupos según su diámetro de poro promedio (d); microporos ($d < 2\text{nm}$), mesoporos ($2 < d < 50\text{nm}$) y macroporos ($d > 50\text{nm}$) (5). El área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro son parámetros substanciales para la determinación de sitios activos para catálisis, difusión de reactivos y productos entrantes y salientes de los poros, y la deposición de coque u otros contaminantes dentro de los mismos. El método más común utilizado para caracterizar los parámetros estructurales asociados con los poros en sólidos es medir las isothermas de adsorción-desorción, es decir la adsorción de un volumen de un gas en función de su presión parcial (Gregg & Sing, 1982).

Capítulo 3

3. Parte experimental

3.1. Síntesis de Catalizadores

Para la preparación de todos los alúmino silicatos utilizados se utilizó:

3.1.1. Reactivos:

Tritón X-114 [polioxietileno (8) isooctil fenil éter] (Sigma Aldrich, Grado de pureza para análisis 99%) como agente moldeador de poros. La estructura molecular se presenta a continuación:

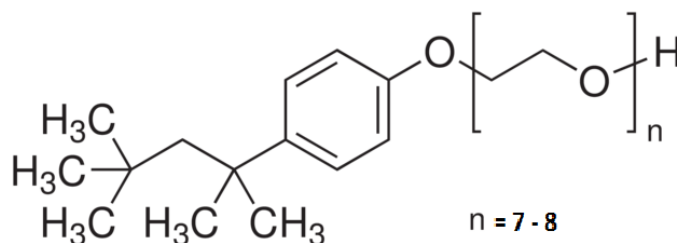


Figura 3.1 Estructura de Tritón X-114 [polioxietileno (8) isooctil fenil éter]

Tetraetil-ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, Grado de pureza para análisis >98%) como fuente organo-inorgánica de silicio. Su estructura molecular se presenta a continuación:

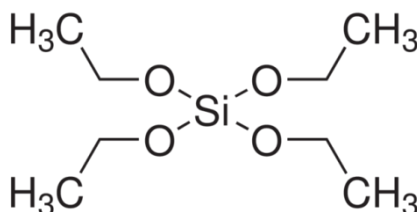


Figura 3.2 Estructura de Tetraetil-ortosilicato (TEOS)

- Tri-sec-butoxido de aluminio (TBA, Sigma Aldrich, Grado de pureza para análisis >98%) como fuente organo-inorgánica de aluminio. Su estructura molecular se presenta a continuación:

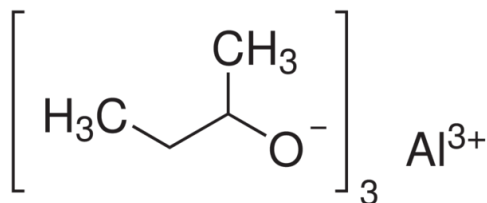


Figura 3.3. Estructura de Tri-sec-butóxido de aluminio (TBA)

- Cloruro de zinc seco, ZnCl_2 , como sal precursora del metal (Lobachemie, Grado de pureza >98%)
- Nitrato de Cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, como sal precursora del metal. (Lobachemie, Grado de pureza >98%)

Para la preparación del óxido de zirconio se utilizó:

- Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTABr, (Sigma Aldrich, Grado de pureza >98%) como agente moldeador de poros. La estructura molecular se presenta a continuación:

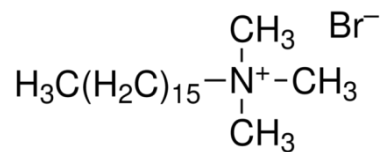


Figura 3.4 Estructura de cetiltrimetilamonio (CTABr)

- Oxidocloruro de zirconio (IV) octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Merck KGaA, pro analysis).
- Y ácido nítrico, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio (Solución 25% Merk KGaA) como agentes controladores de pH.

3.1.2. Equipos y materiales:

- Agitador magnético de altas revoluciones



Figura 3.5 Agitador magnético de altas revoluciones

- Reactor de acero inoxidable para tratamiento hidrotermal



Figura 3.6. Reactor para tratamiento hidrotermal

- Horno de convección Thermo Scientific Thermolyne F48015-60 Muffle Furnace



Figura 3.7 Horno de convección

3.1.3. Equipos para caracterización:

La caracterización de catalizadores se realizó en la Oregon State University y en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Materiales de la Universidad de Chile utilizando los siguientes equipos:

- Microscopio de barrido electrónico FEI NOVA NanoSEM 230 high resolution SEM



Figura 3.8. Microscopio de barrido electrónico

- Microscopio de transmisión electrónica FEI TITAN 80-200 TEM/STEM with ChemiSTEM Technology

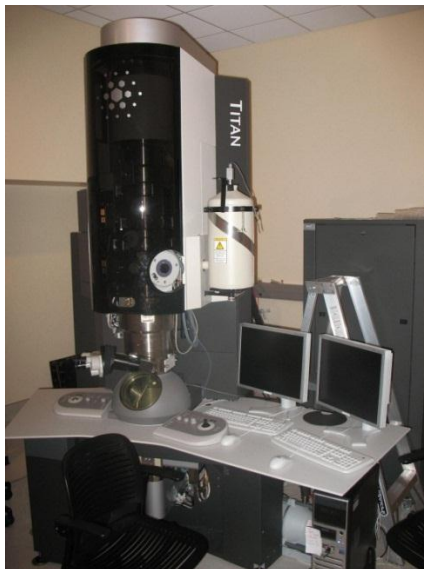


Figura 3.9 Microscopio de transmisión electrónica

- Equipo de difracción de rayos X Bruker-AXS D8 Discover



Figura 3.10. Equipo de difracción de rayos X

3.1.4. Preparación de Alúmino-Silicatos puros y de Alúmino-Silicatos con cobre y/o zinc agregado *In Situ* (cambio de pH).

A una solución formada por 4.5g de Tritón X-114 y 30mL de agua desionizada se agregó ácido nítrico hasta alcanzar un pH de 1 y se la sometió a agitación vigorosa con el fin de obtener una espuma compacta (Figura 3.11). Se hidrolizaron 11.5g de TEOS, agregados gota a gota, sobre el gel resultante. Se reguló el pH a 9 utilizando NH_4OH después de agitar vigorosamente la solución obtenida anteriormente durante 2 horas. Se añadió la cantidad necesaria de Tri-sec-butoxido de aluminio para obtener la relación Si/Al deseada, basándose en un cálculo estequiométrico en función de la cantidad de aluminio que se desea obtener en la matriz del catalizador.



Figura 3.11. Espuma formada en el proceso de síntesis de alúmino silicatos

El producto obtenido de una agitación vigorosa y continua durante la noche fue trasladado a un reactor de teflón para tratamiento hidrotérmal (THT) a 110°C y 6 horas de duración (Figura 3.12). Una vez que el reactor haya alcanzado equilibrio térmico con el ambiente sin ayuda de un agente enfriador, el producto blanquecino fue filtrado y lavado en un embudo Buschner utilizando una mezcla de agua des ionizada/etanol hasta comprobar que todos los iones no deseados se han removido del sólido resultante, tomando alícuotas del filtrado y agregándolas

a una solución de nitrato de plata con el fin de observar una precipitación en caso de tener iones cloruro presentes.



Figura 3.12 Reactor de teflón y acero inoxidable para tratamiento hidrotermal

El catalizador secado al ambiente de un día a otro fue calcinado durante 12 horas a 550°C utilizando una rampa de 2°C/min en una mufla de aire caliente. Para aumentar la superficie expuesta dentro de la mufla y, por lo tanto, obtener una mejor calcinación se procedió a esparcir sobre la placa de cerámica de la mufla al producto seco obtenido después de la filtración.



Figura 3.13. Producto seco antes de calcinación

Para la preparación de alúmino-silicatos con cobre y/o zinc agregados *In Situ*, se agrega a la solución la cantidad requerida de la sal precursora del metal al inicio de la síntesis; esto se realiza en base a un cálculo tomando en cuenta la producción promedio de catalizador sin la sal del metal y el porcentaje de metal que se desea incluir en la matriz del catalizador. En el caso de los catalizadores que contienen zinc se utilizó $ZnCl_2$ y para aquellos que contiene cobre la sal precursora fue $Cu(NO_3)_2$. El producto obtenido utilizando el precursor de zinc fue ligeramente grisáceo.

Se variaron parámetros como el tiempo de tratamiento hidrotermal, el pH de la síntesis, la relación Si/Al y la cantidad y el tipo de metales impregnados en la red, todo esto con el fin de aumentar o disminuir el tamaño de poro y la estabilidad hidrotermal, analizar la influencia del pH para la formación de redes *In Situ* con los metales seleccionados, modificar los sitios ácidos y área superficial de los materiales.

Los productos que se refieren a este tipo de síntesis están rotulados como:

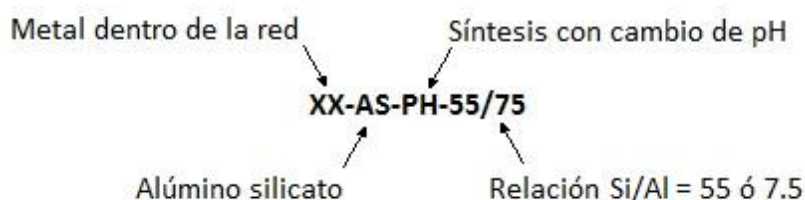


Figura 3.14. Nomenclatura de catalizadores sintetizados utilizando cambio de pH

Y se los representa en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Listado y códigos de catalizadores sintetizados por el procedimiento de cambio de pH

Código	THT (h)	Descripción
ASPH55-1	20	Alúmino silicato con relación Si/Al = 55
ASPH75	24	Alúmino silicato con relación Si/Al = 7.5
CuASPH55	20	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 55
ASPH55-2	6	Alúmino silicato con relación Si/Al = 55
ZnASPH75	24	Alúmino silicato con 1%Zn y relación Si/Al = 7.5
ASPH75-2	5	Alúmino silicato con relación Si/Al = 7.5
ZnASPH75-4	6	Alúmino silicato con 1%Zn y relación Si/Al = 7.5
ZnASPH55-2	6	Alúmino silicato con 1%Zn y relación Si/Al = 55
CuASPH75	6	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 7.5
NiASPH75	24	Alúmino silicato con 1%Ni y relación Si/Al = 7.5

3.1.5. Preparación de Alúmino-Silicatos puros y de Alúmino-Silicatos con cobre y/o zinc agregado *In Situ* (Síntesis ácida).

Utilizando el mismo procedimiento de la síntesis anterior hasta finalizar la adición de TEOS, se mantiene el pH ácido en lugar de regularlo y se deja esta solución en agitación durante 24h para añadir la cantidad necesaria de Tri-sec-butoxido de aluminio para obtener la relación Si/Al deseada y dejar en agitación vigorosa durante 24h adicionales. Con el fin de evitar cambios en la velocidad de agitación en este periodo de tiempo, se utilizó una pinza de 3 dedos para fijar al matraz en cual se realiza la síntesis del catalizador.

Una vez completado este periodo de tiempo se coloca el producto en el reactor para tratamiento hidrotermal y se sigue con el procedimiento de la síntesis anterior, tanto como para el tratamiento como para el lavado y calcinación.

Para la preparación de alúmino-silicatos con cobre y/o zinc agregados *In Situ*, se utiliza el mismo procedimiento, aunque al inicio la síntesis se agrega a la solución la cantidad requerida de la sal precursora del metal, esto es en base a un cálculo tomando en cuenta la producción promedio de catalizador sin la sal del metal y el porcentaje de metal que se desea incluir en la

matriz del catalizador. En el caso de los catalizadores que contienen zinc se utilizó ZnCl_2 y para aquellos que contiene cobre la sal precursora fue $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Los productos que se refieren a este tipo de síntesis están rotulados como:

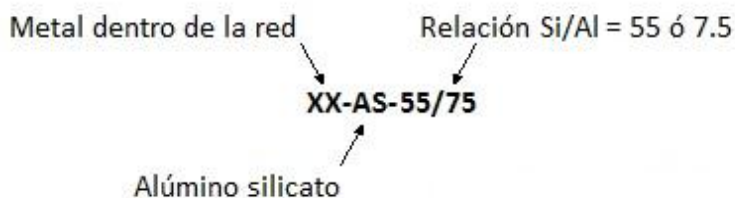


Figura 3.15. Nomenclatura de catalizadores sintetizados sin cambio de pH.

Y se los representa en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Listado y códigos de catalizadores sintetizados por el procedimiento sin cambio de pH

Código	THT (h)	Descripción
CuAS55	20	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 55
CuZnAS-2	6	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 3.75
CuZnAS75	24	Alúmino silicato con 1%Cu 0.5%Zn y relación Si/Al = 7.5
CuZnAS75-2	6	Alúmino silicato con 1%Cu 0.5%Zn y relación Si/Al = 7.5
CuAS75	6	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 7.5
CuZnAS75	6	Alúmino silicato con 1%Cu 0.5%Zn y relación Si/Al = 7.5
CuZnAS55	6	Alúmino silicato con 1%Cu 0.5%Zn y relación Si/Al = 55
ZnAS55	6	Alúmino silicato con 1%Zn y relación Si/Al = 55
ZnAS75-3	5	Alúmino silicato con 1%Zn y relación Si/Al = 7.5
AS75-2	20	Alúmino silicato con relación Si/Al = 7.5
CuAS55-2	24	Alúmino silicato con 1%Cu y relación Si/Al = 55

3.1.6. Preparación de Alúmino-Silicatos con un zirconio (IV) agregado *In Situ*

Se utiliza el mismo procedimiento de la síntesis de alúmino silicatos con cambio de pH o sin este (dependiendo del producto deseado). Antes de adicionar la cantidad requerida del Tri-sec-butoxido de aluminio se agrega a la solución la cantidad requerida de la sal precursora del metal, en este caso $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y con un tiempo adicional de agitación de 30 min. Se utilizan las

mismas condiciones especificadas en las síntesis anteriores tanto de tratamiento hidrotérmal como de lavado del producto blanquecino.

El catalizador secado al ambiente fue calcinado durante 12 horas a 300°C utilizando una rampa de 2°C/min.

Los productos que se refieren a este tipo de síntesis están rotulados de la misma manera explicada en los otros procedimientos, dependiendo de ser síntesis con o sin cambio de pH, y se los representa en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Listado y códigos de catalizadores con zirconio (IV) agregado *In Situ*

Código	THT (h)	Descripción
ZrAS55	6	Alúmino silicato con 1%Zr y relación Si/Al = 55
ZrASPH75	6	Alúmino silicato con 1%Zr y relación Si/Al = 7.5

3.1.7. Síntesis de ZrO₂ mesoporoso utilizando un bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) como agente moldeador.

La síntesis se realizó en presencia de CTMABr como agente surfactante. Se agitó vigorosamente durante 1h una solución formada por 3g de surfactante en 50 mL de agua a temperatura ambiente. Una vez obtenida una espuma compacta se cambió el pH de la solución a 1 utilizando HCl concentrado y se agregó lentamente 8g de oxiclóruo de zirconio (ZrOCl₂). Después de 40 minutos de agitación se agregó suficiente hidróxido de amonio al 25% (NH₄OH) hasta llegar a un pH = 10. Después de la adición que duró 10 minutos, se dejó en agitación durante 20 horas adicionales. Los contenidos se transfirieron a un reactor de teflón para someterlos a tratamiento hidrotérmal (THT) a 105°C y 48 horas. El producto blanquecino se lavó con agua destilada en un embudo de Buchner hasta que se encuentre libre de iones cloruro, lo cual se comprobó al agregar nitrato de plata a alícuotas del filtrado. La calcinación del producto

secado al ambiente se la realizó en una mufla de aire caliente a 350°C procurando obtener una rampa de 2°C/min.

Se variaron, parámetros como el tiempo de tratamiento hidrotermal, el material moldeador de poros y la temperatura de calcinación, con los mismos fundamentos que en los otros grupos de catalizadores y, además, analizando el efecto de moldeador de poros y temperatura de calcinación en la distribución de tamaño de poro y el área superficial total obtenida.

Los productos en esta tesis que se refiera a este tipo de síntesis están rotulados como:



Figura 3.16 Nomenclatura de óxidos de zirconio (IV) con CTMABr como surfactante.

Y se los representa en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4 Listado y códigos de óxido de zirconio (IV) sintetizado con CTMABr como agente moldeador de poros

Código	THT (h)	Descripción
G20ZrO2	48	Óxido de Zirconio - 4
G3ZrO2	48	Óxido de Zirconio - 5

Se obtuvo un producto ligero y blanquecino al cual se lo almacenó para su análisis como se muestra en la Figura 3.17.

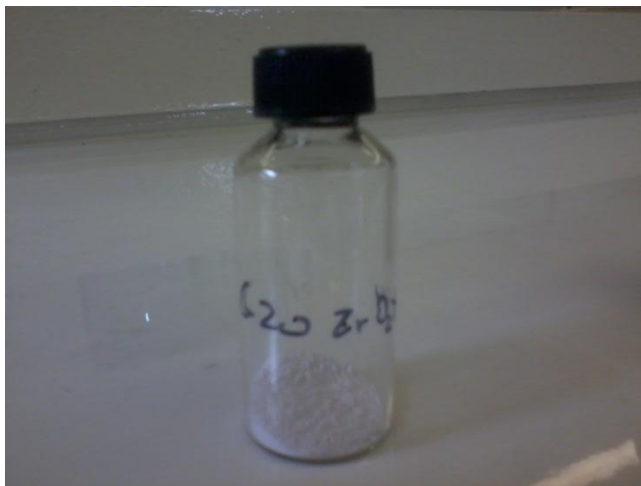


Figura 3.17 Producto obtenido de la síntesis de óxido de zirconio (IV)

Capítulo 4

4. Resultados y Discusión

Con el objetivo de conocer características detalladas de los materiales sintetizados se realizaron diferentes tipos de análisis; análisis de BET de adsorción de nitrógeno para la determinación del área superficial de los catalizadores, volumen de poro, determinación del tamaño y distribución del mismo y análisis de sus isothermas para tener una idea de la uniformidad de poros en el material. Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM) para conocer la morfología del material y de su superficie, distribución de tamaño de partícula y composición de los catalizadores. Caracterización de la estructura interna de los poros de los materiales utilizando espectroscopia de transmisión electrónica (TEM). Además, para el caso de la zirconia se realizó un análisis de cristalinidad por medio de difracción de rayos X (XRD) con el fin de conocer si se obtuvo un sólido cristalino.

4.1. Análisis de BET de adsorción de nitrógeno.

Se analizaron las muestras ZnASPH75-4, ZnASPH55-2, CuZnAS75-2, CuZnAS55, ZnAS55, AS55-2, CuASPH55, ZrAS75, G20ZrO₂ para la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaño de poro e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, presentados en la Tabla 4.1.

Se han desarrollado algunos modelos para el análisis de los resultados de la adsorción, siendo los principales y más comunes los de Langmuir y BET (Branauer, Emmet y Teller) (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006). Una combinación de las isothermas de adsorción utilizando los modelos adecuados para estas pueden proveer información bastante completa en cuanto a la distribución de tamaño de poros en un catalizador sólido (Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006). Estas isothermas se las han clasificado en seis tipos o grupos principales, sin embargo para los materiales sintetizados la isoterma que se espera encontrar es la de Tipo IV (Figura 4.1); típica en sólidos mesoporosos.

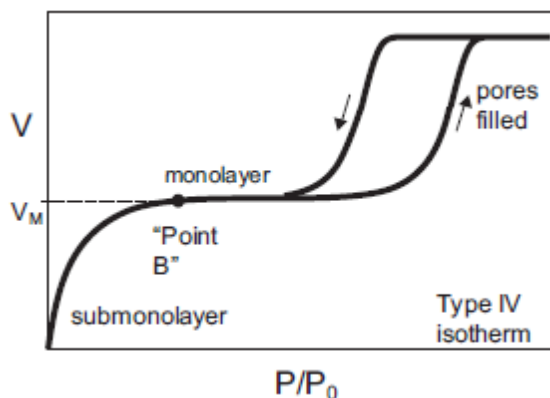


Figura 4.1 Isotherma de Tipo IV mostrando partes de la curva y de la histéresis

Se han encontrado correlaciones entre ciertas peculiaridades en cuanto a la forma de esta isoterma Tipo IV y la morfología de los poros presentes en el material caracterizado (Mochalin, 2010). Podemos apreciar este tipo de correlaciones en la Figura 4.2.

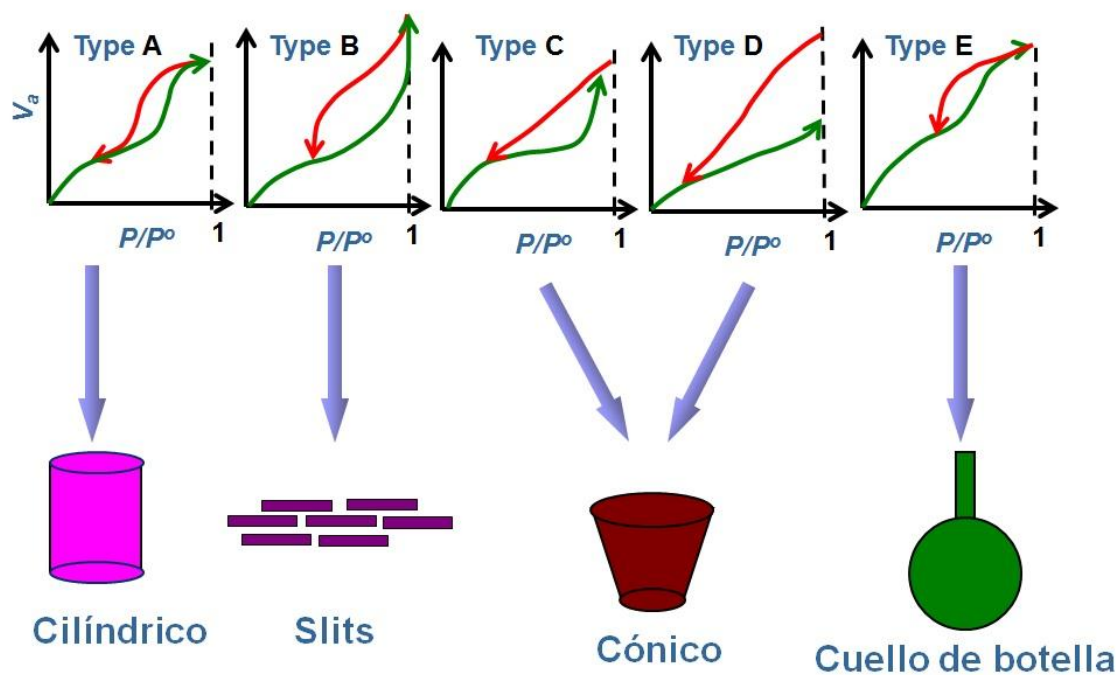


Figura 4.2 Morfología de poros en función de la forma de la histéresis

Tabla 4.1 Resultados obtenidos por el método BET

Código	THT (h)	Tcalc (°C)	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro Poro (Å)
ZnASPH75-4	6	550	116	170
ZnASPH55-2	6	550	110	237
CuZnAS75-2	6	550	970	54
CuZnAS55	6	550	670	47
CuASPH55	20	550	67	162
ASPH55-2	6	550	173	171
G20ZrO ₂	48	350	197	87
ZrAS75	6	350	220	141
ZnAS55	6	550	77	154

Para el alúmino silicato con ZnASPH75-4 se obtuvo la isoterma y distribución de tamaño de poro en la Figura 4.3 y 4.4, respectivamente:

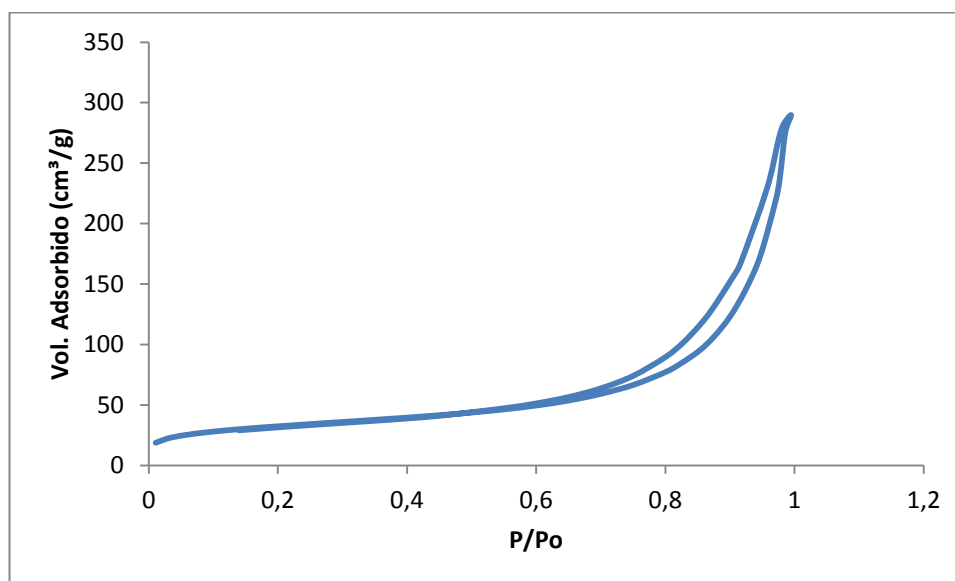


Figura 4.3 Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para el alúmino silicato ZnASPH75-4 calcinado a 550°C

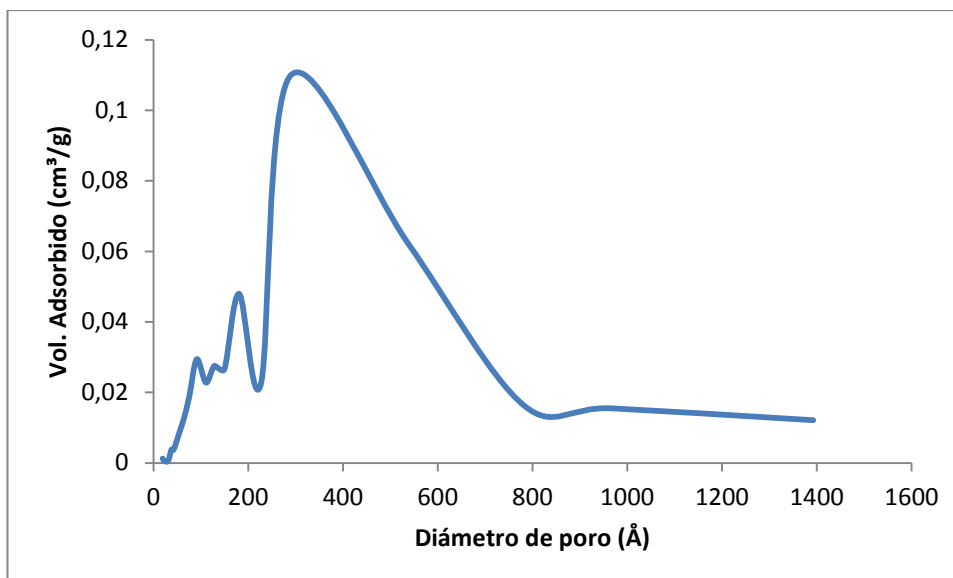


Figura 4.4 Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZnASPH75-4 calcinado a 550°C

El área superficial obtenida de $116\text{m}^2/\text{g}$ es menor a la esperada, pues en la bibliografía se obtienen áreas sobre los $600\text{m}^2/\text{g}$ en síntesis similares (Hidrobo, 2004), sin embargo en la Figura 4.4 se puede apreciar que los poros se encuentran distribuidos, en su gran mayoría, dentro del rango de los mesoporos y una cantidad pequeña en el rango de macroporos y microporos. Además, se puede apreciar un diámetro de poro de 170Å lo que nos abre la posibilidad para la aplicación catalítica de este material en reacciones cuyos reactivos y productos tengan un considerable tamaño molecular.

Comparando la isoterma obtenida con la Figura 4.2 y Figura 4.1 podemos notar que tenemos una isoterma similar a la Tipo IV, congruente con sus características mesoporosas y que sugiere poros del tipo cuello de botella.

Para el alúmino silicato con ZnASPH55-2 se obtuvo una isoterma y gráfica de distribución de tamaño de poro muy similar a las de la Figura 4.3 y 4.4.

La reducida área superficial de este catalizador ($110\text{m}^2/\text{g}$) se la atribuye a una elevación súbita de la temperatura al momento de calcinar el catalizador analizado. Se puede apreciar tanto en la Tabla 4.1 como en la Figura 4.4 que los poros se encuentran distribuidos, en su gran

mayoría, dentro del rango de los mesoporos, sin embargo, en este caso se puede observar un diámetro de poro de 237Å, lo cual es considerablemente mayor al caso anterior.

Este catalizador presenta una morfología ligeramente diferente, pues además de presentar poros en forma de cuello de botella, podemos ver también una ligera tendencia a formar poros cilíndricos, lo cual podría explicar también la amplia y multimodal distribución de tamaño de poro. Las características del material nos abre la posibilidad para la aplicación catalítica en reacciones cuyos reactivos y productos tengan un considerable tamaño molecular.

Se obtuvieron resultados muy similares entre sí tanto para el alúmino silicato CuZnAS75-2 como para el CuZnAS55 dado que ambos presentan una isoterma de tipo IV (Figura 4.5). Además, comparando la Figura 4.2 con la isoterma de estos catalizadores podemos apreciar que tenemos poros mixtos, tanto de tipo cilíndrico como en *slits*. Si comparamos este caso con los dos anteriores podemos apreciar un área superficial casi 9 veces mayor y un diámetro de poro considerablemente menor. Además, si observamos la distribución de tamaño de poro en la Figura 4.6, podemos notar que en el caso del catalizador CuZnAS75-2 tenemos una distribución bastante uniforme dentro del rango de los 40-60Å, en comparación con los dos casos anteriores, siendo estos mucho más homogéneos que los otros. La única diferencia significativa en cuanto a resultados de BET entre el CuZnAS75-2 y el CuZnAS55 es que el primero tiene un área superficial 300m²/g mayor que el segundo.

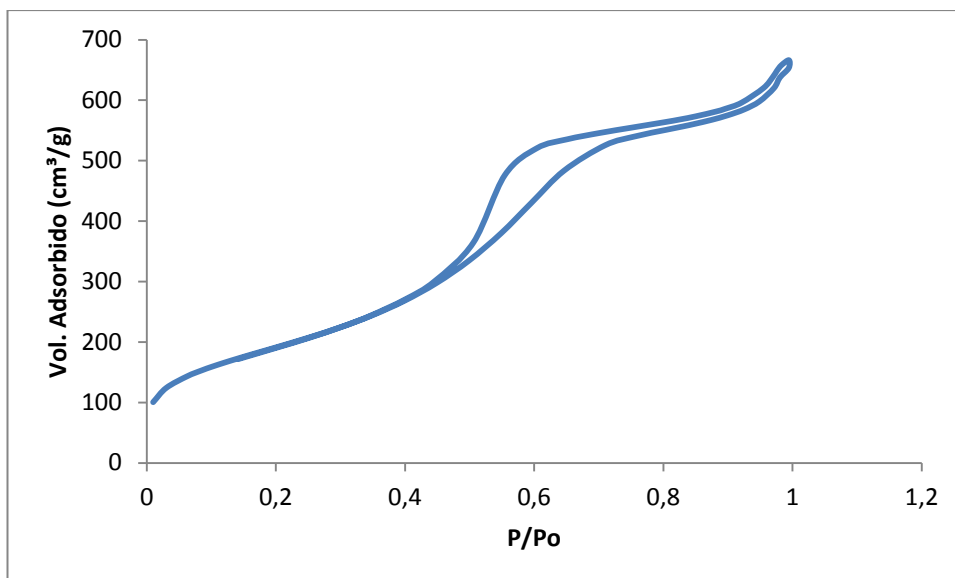


Figura 4.5. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para el alúmino silicato CuZnAS75-2 calcinado a 550°C

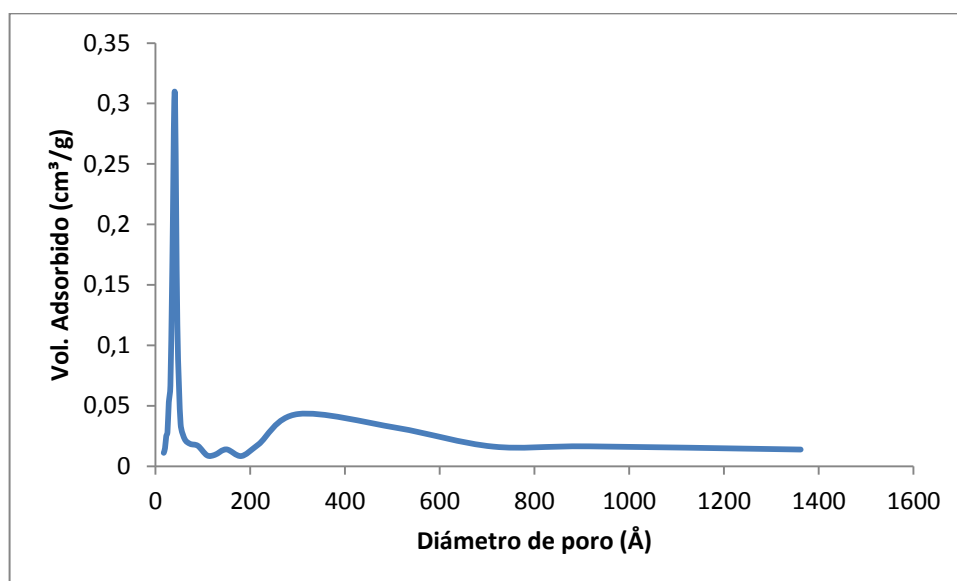


Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato CuZnAS75-2 calcinado a 550°C

El hecho de que los catalizadores CuZnAS55 y CuZnAS75-2 tengan un área superficial casi 9 veces mayor y homogeneidad en la distribución de tamaño de poro que ZnASPH75-4 y ZnASPH55-2 se puede deber, principalmente, al tipo de síntesis con la que se los preparó. Aparentemente la síntesis en pH ácido da resultados favorables en cuanto se refiere al área

superficial, tamaño de poro y homogeneidad en la distribución de tamaño de poro como se puede observar en los catalizadores CuZnAS55 y CuZnAS75-2. Sin embargo, es altamente probable que al mantener el pH ácido durante la síntesis solamente una pequeña porción de aluminio pueda entrar en la red del silicato, pues llega a suceder la precipitación del aluminio para que este se incluya dentro de la red. Esto es probable que también suceda con los metales que agregan *In Situ* por este procedimiento. Esto se puede ver reflejado en los resultados de BET, pues al tener una red únicamente de SiO₂ tenemos las propiedades características de esta, siendo estas altas áreas superficiales y bajo tamaño de poro.

Por otro lado, al momento de cambiar el pH de ácido a básico durante la síntesis el aluminio que se encontraba en solución va a precipitar adhiriéndose a la red y dando como resultado un área superficial inferior como en el caso de ZnASPH75-4 y ZnASPH55-2.

Para el alúmino silicato con ZnAS55 podemos observar en la Tabla 4.1 un área superficial muy pobre ($77\text{m}^2/\text{g}$), a pesar haber utilizado la síntesis en pH ácido. Además, podemos notar en la Figura 4.7 que tenemos una distribución de poros bastante irregular. Ambos resultados atípicos para una síntesis en pH ácido se deben a que durante la síntesis del mismo no se obtuvo una espuma compacta sino, al contrario, se obtuvo un líquido ligeramente espumoso que al momento de parar la agitación y transferirlo al tratamiento hidrotermal mostraba dos fases; problema el cual fue causado por falta de velocidad de agitación.

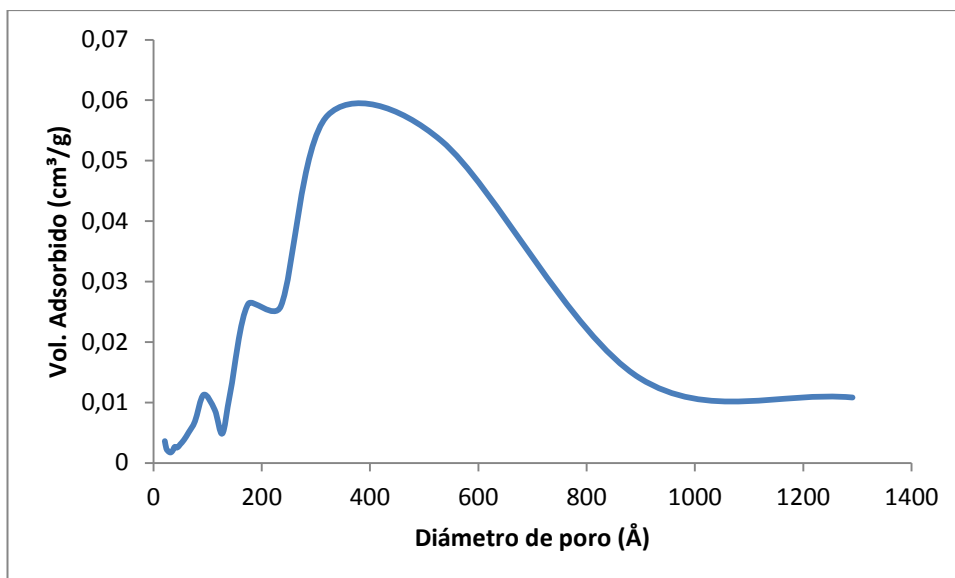


Figura 4.7. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZnAS55 calcinado a 550°C

Para el alúmino silicato con ASPH55-2 se obtuvieron los siguientes resultados:

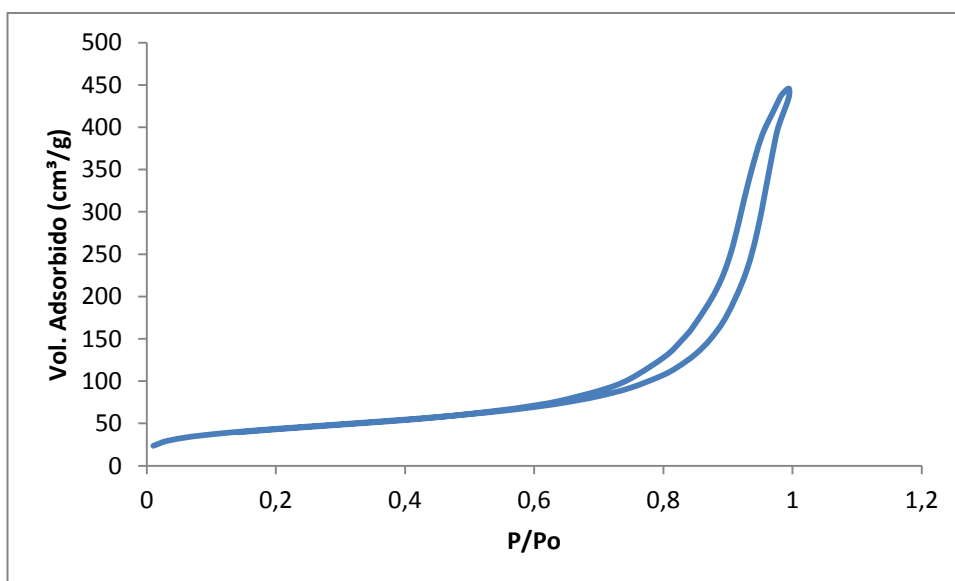


Figura 4.8. Isotherma de adsorción/desorción de N2 para el alúmino silicato ASPH55-2 calcinado a 550°C

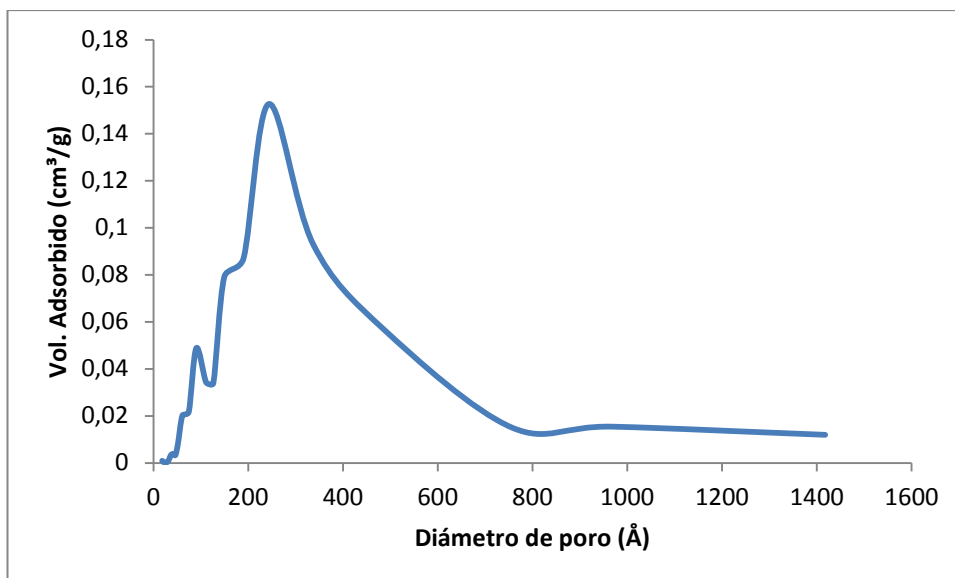


Figura 4.9. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ASPH55-2 calcinado a 550°C

En una isoterma de la Figura 4.8, de similares características a la anterior analizada, podemos notar que los poros en este catalizador van a ser ligeramente más esféricos debido a la pendiente que presenta la curva de desorción de la histéresis, sin embargo vemos una mejor distribución poros en la Figura 4.9 que en el caso anterior.

Cuando comparamos este material con uno similar, sin embargo con un metal agregado a la red, ZnASPH55-2 vemos que este último presenta una baja de 60m^2 en el área superficial, por lo que podemos notar que la inserción del metal produce también un efecto similar al del aluminio en el área superficial, es decir, disminuyéndola. Además, vemos un posible efecto en la distribución de poros puesto a que este material es ligeramente más ordenado que el caso de ZnASPH55-2.

Tanto la isoterma como la gráfica de distribución de poros del catalizador CuASPH55 muestran una gran semejanza a los obtenidos en el caso del catalizador ZnAS55 (Figura 4.7), que se discutió anteriormente; la forma que da la histéresis nos lleva a pensar que el material presenta predominantemente poros abiertos de ambos lados y con forma de cuña. Tenemos un

área superficial increíblemente reducida en comparación a los catalizadores sintetizados. Esto se debe, al igual que en el caso de ZnAS55, a que durante la síntesis del mismo no se obtuvo una espuma compacta sino, al contrario, se obtuvo un líquido con muy poca espuma causado por falta de velocidad de agitación. Teniendo como consecuencia una baja área superficial con respecto a lo que se esperaba.

Para el alúmino silicato ZrAS75 se obtuvo una isoterma del Tipo IV similar a la mayoría de los catalizadores analizados que, además presentaba poros de diferente morfología, predominantemente en cuñas y en cuello de botella. Se obtuvo una distribución de tamaño de poro amplia (Figura 4.10), lo cual se debe a la presencia de zirconio y de una relación Si/Al baja (7.5), pues los resultados obtenidos con mayor cantidad de silicio tienden a ser más ordenados en cuanto a distribución de tamaño de poro:

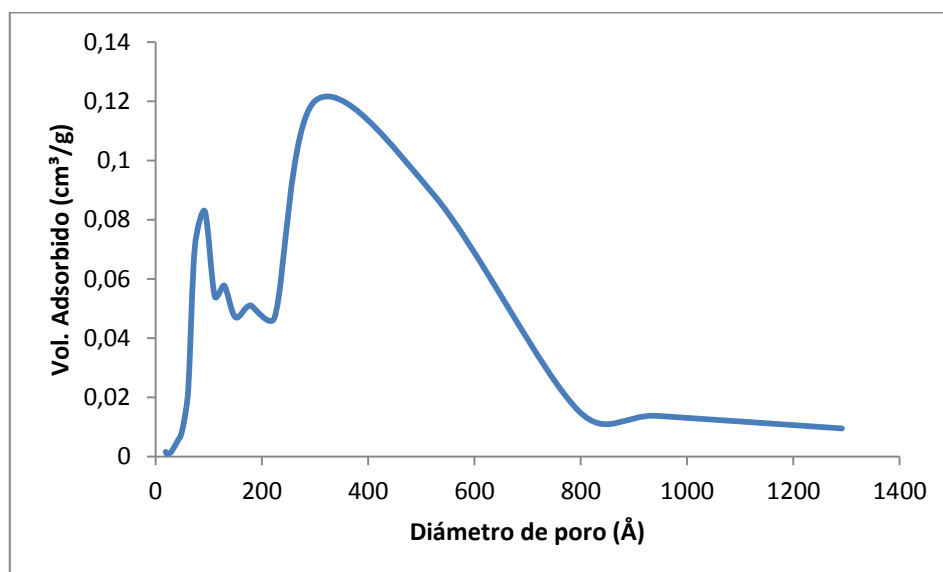


Figura 4.10. Distribución de tamaño de poro para el alúmino silicato ZrAS75 calcinado a 350°C

Este material se sintetizó con el fin de combinar las amplias aplicaciones catalíticas tanto ácidas como básicas del zirconio y, al mismo tiempo, aprovechar el soporte de alta área superficial y estabilidad térmica del alúmino silicato. A pesar de la presencia de zirconio y aluminio en la red, podemos apreciar un área superficial considerablemente mayor a los catalizadores sintetizados por la misma ruta (ZnASPH75-4, CuASPH55, ASPH55-2).

Para el óxido de zirconio (IV) con código: G20ZrO₂ se obtuvieron los siguientes resultados con respecto a su distribución de tamaño de poro e isoterma:

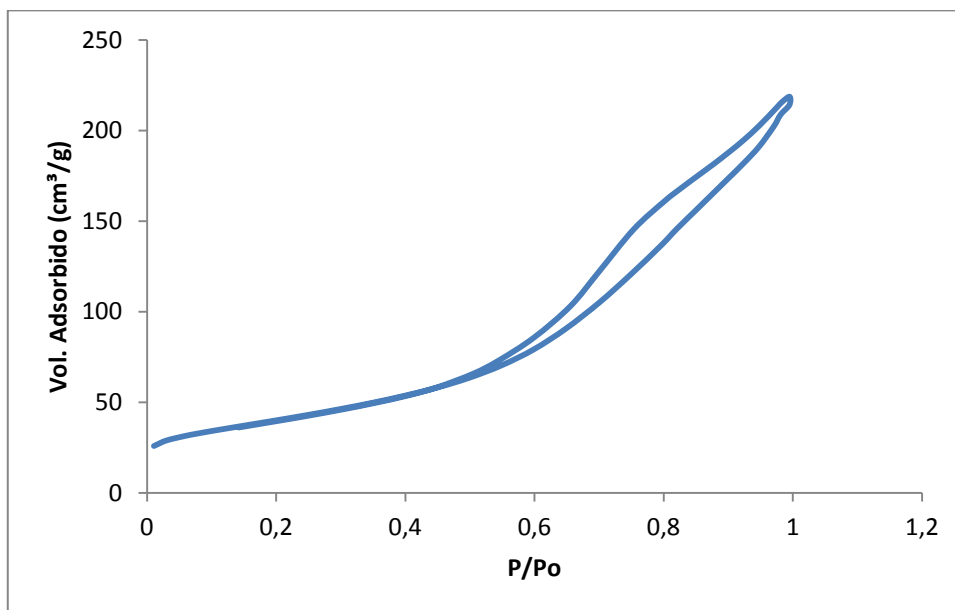


Figura 4.11. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ para el óxido de zirconio G20ZrO₂ calcinado a 350°C

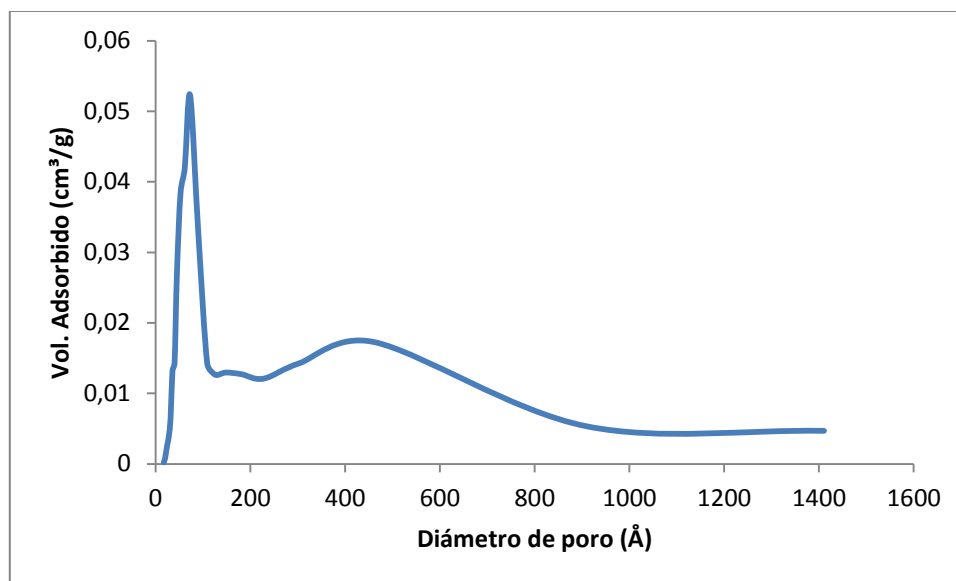


Figura 4.12. Distribución de tamaño de poro para el óxido de zirconio (IV) G20ZrO₂ calcinado a 350°C

Se puede apreciar en la Figura 4.11 una isoterma similar a la del tipo IV que, a diferencia que todos los casos anteriores, presenta una pendiente menos pronunciada. Dada la forma de esta vamos a encontrar predominantemente poros cilíndricos con un alto volumen central y estrangulado en sus zonas distales y proximales (cuello de botella). Considerando que es un

proceso de síntesis nuevo y que se el material se calcinó a temperaturas mayores a las revisadas en la bibliografía, se obtuvo un área superficial superior a algunos resultados en la publicaciones estudiadas ($100\text{m}^2/\text{g}$ y $85\text{m}^2/\text{g}$) (Tidahy, Hosseni, Siffert, & R., 2007) (Mahshad & Ali Morad, 2014). El diámetro de poro promedio se encuentra en el rango bajo de los mesoporos, sin embargo en la distribución de tamaño de podemos apreciar la presencia de macroporos, dando como resultado un material macro y meso poroso. Posteriormente, se analizará este material por microscopía electrónica tanto de barrido como de transmisión y, además, por difracción de rayos X.

A diferencia que en otro estudio revisado (Yaun, Vantomme, & Su, 2003), en el cual se obtuvo un área superficial alta ($600\text{m}^2/\text{g}$), el precursor de zirconio utilizado para la síntesis fue inorgánico (ZrOCl_2), siendo esta una causa probable a que no se logró alcanzar un área superficial superior.

4.2. Análisis de microscopía de barrido electrónico.

Debido a propiedades interesantes tanto de tamaño de poro como de área superficial se realizó una caracterización más extensa de las muestras ZnASPH75-4, CuZnAS75-2 y G20ZrO₂ con el fin de tener una idea más clara con respecto a su morfología, porosidad y tamaño de partícula.

En la Figura 4.13a, correspondiente la muestra ZnASPH75-4, de menor aumento, podemos apreciar que encontramos varios tamaños de partícula, variando del rango de 5um hasta de 20um. Los bordes de las partículas no son lisos, sino más bien irregulares indicando que se trata de un material amorfo con muy poca cristalinidad.

No encontramos un patrón cristalino definido, lo cual se esperaba pues la síntesis no tiene como objetivo principal el crear una estructura cristalina, sino más bien un soporte el cual puede brindar espacios para cristales o metales.

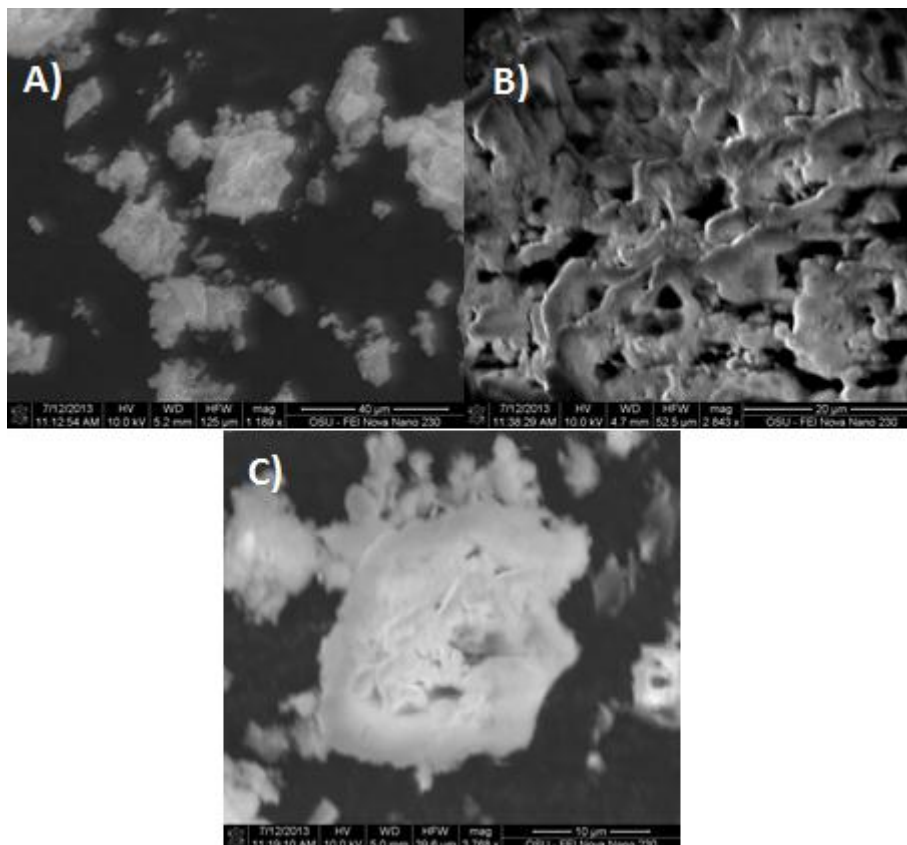


Figura 4.13 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de ZnASPH75-4. a) Aumento de 40um se puede distinguir diferentes tamaños de partícula. b) Aumento a 20um, se puede distinguir morfología de los poros. c) Aumento a 10um de una partícula con varios tamaños de poro

En la Figura 4.13b se pueden apreciar una gran cantidad de macroporos irregulares que varían en el rango de 2-4um.

En la Figura 4.13c se puede apreciar una partícula amorfa ligeramente mayor a los 10um que presenta macroporos de 3um y de 1um dentro de los cuales se puede observar una red de poros más pequeños, lo cual se debe principalmente a las micelas formadas por el surfactante utilizado para moldear los poros.

Por otro lado, para la muestra CuZnAS75-2 se obtuvieron las siguientes imágenes:

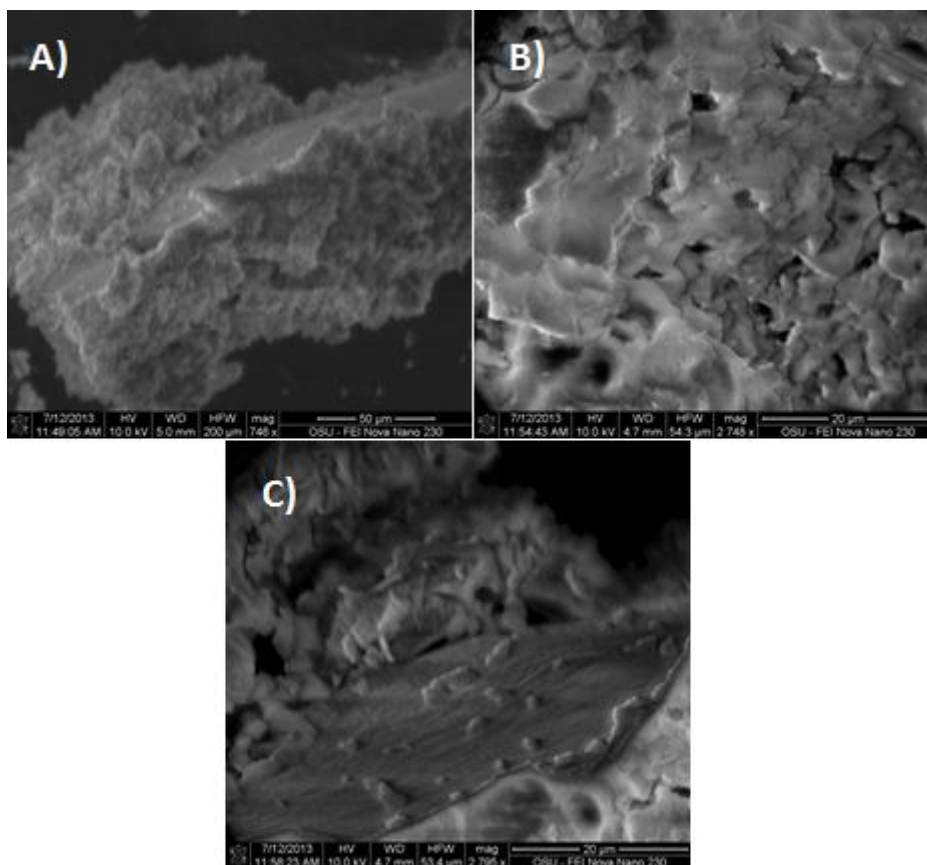


Figura 4.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de CuZnAS75-2. a) Aumento de 50 μm se puede distinguir una partícula de morfología porosa. b) Aumento a 20 μm , se puede distinguir morfología de los poros. c) Aumento a 20 μm una terraza con varios defectos

En la Figura 4.14a,b se puede apreciar un sólido que presenta gran porosidad y, a diferencia del catalizador analizado anteriormente (ZnASPH75-4), se puede observar limitados macroporos del tamaño del anterior. Además la estructura parece ser mucho más ordenada y homogénea que el anterior. Cabe recalcar que la diferencia principal entre estos dos materiales, pues en este segundo caso no se utilizó ningún cambio de pH antes de agregar el precursor de aluminio, abriendo la posibilidad para que este metal no se adhiriera a la red, lo cual es muy probable puesto a su gran área superficial (970m²/g), pequeño tamaño de poro y mejor distribución de tamaño de poro, características típicas de redes que contienen solamente SiO₂. Se puede observar también un tamaño de partícula grande, de más de 50 μm .

Podemos encontrar todavía algunos macroporos que se encuentran en el rango de los 1 y 2 μm , sin embargo se puede apreciar que son mucho más uniformes y no más grandes que los

encontrados en el alúmino silicato anterior. En la imagen Figura 4.14c se puede notar claramente una superficie prácticamente lisa (terraza) del material, sitio en donde se pueden encontrar varios de los defectos favorables para catálisis mencionados en el marco teórico, tales como vacantes, adatoms, escalones o esquinas. En la parte superior del gráfico podemos ver una estructura más ordenada que en el caso anterior.

Para la muestra $G20ZrO_2$ la morfología de las partículas en la Figura 4.15a es típica de un material poroso, sin embargo en esta imagen no se puede apreciar patrones cristalinos definidos. Además, se observa un amplio rango de tamaños de partículas, variando entre los 120 y 4um, sin embargo esta distribución de tamaño no es únicamente resultante de la síntesis sino también debida a la previa trituración antes de la caracterización.

En la imagen Figura 4.15b tenemos una partícula de aproximadamente 40um con morfología mucho más definida y ordenada que en el caso de los alúmino silicatos y que presenta una gran cantidad de poros en el rango de los 100nm.

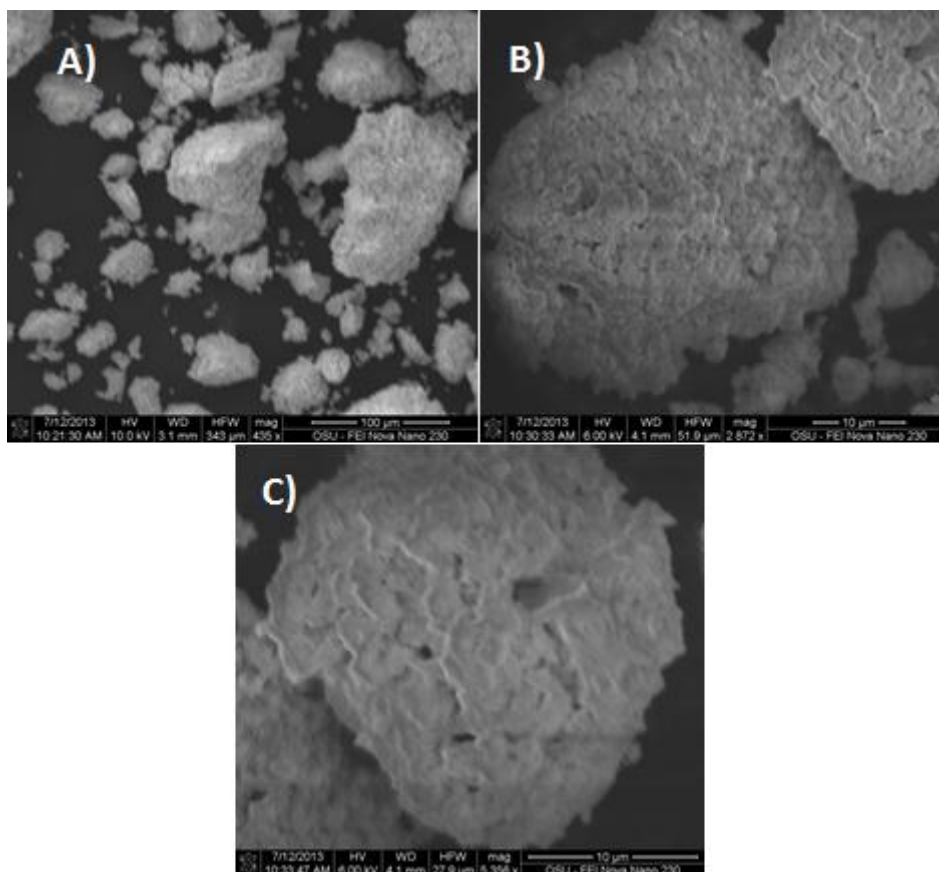


Figura 4.15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra $G20ZrO_2$. a) Aumento de $100\mu m$ se puede distinguir la morfología de varias partículas pequeñas. b) Aumento a $10\mu m$, se puede distinguir morfología porosa. c) Aumento a $10\mu m$ de una partícula con varios macroporos

La Figura 4.15c muestra una partícula de aproximadamente $30\mu m$ en la que se puede apreciar, al igual que la Figura 4.15b, una morfología ligeramente ordenada con una gran cantidad de macroporos en su superficie.

4.3. Análisis de microscopía de transmisión electrónica

La muestra de óxido de zirconio ($G20ZrO_2$) fue analizada por medio de microscopía de transmisión electrónica para tener mayor conocimiento tanto de su estructura porosa y propiedades estructurales. Es interesante destacar que en la Figura 4.16b,d se pueden observar planos bien definidos y estructuras ordenadas, particularmente en las áreas resaltadas.

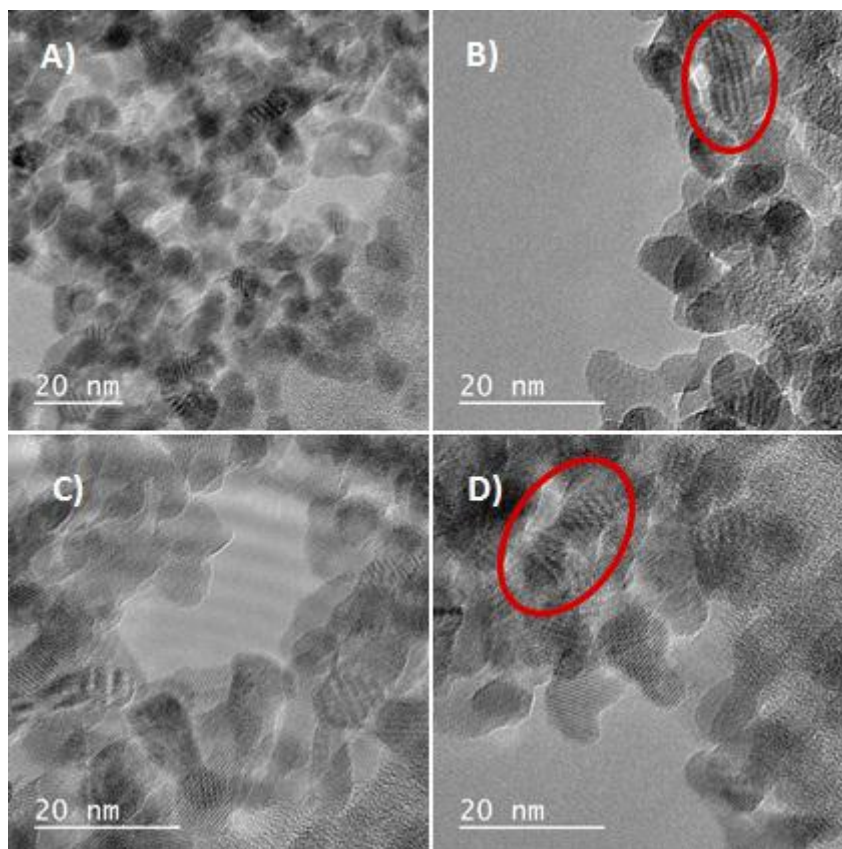


Figura 4.16. Imagen de microscopía de transmisión electrónica para la muestra de óxido de zirconio (IV) $G20ZrO_2$

Esto puede significar que el material presenta orden o estructura parcialmente cristalina lo cual sugiere realizar un análisis de XRD.

4.4. Análisis de difracción de rayos X.

Al igual que en el análisis de microscopía de transmisión electrónica, la muestra de óxido de zirconio ($G20ZrO_2$) fue analizada por difracción de rayos X para tener mayor conocimiento de su cristalinidad teniendo como resultado la siguiente imagen:

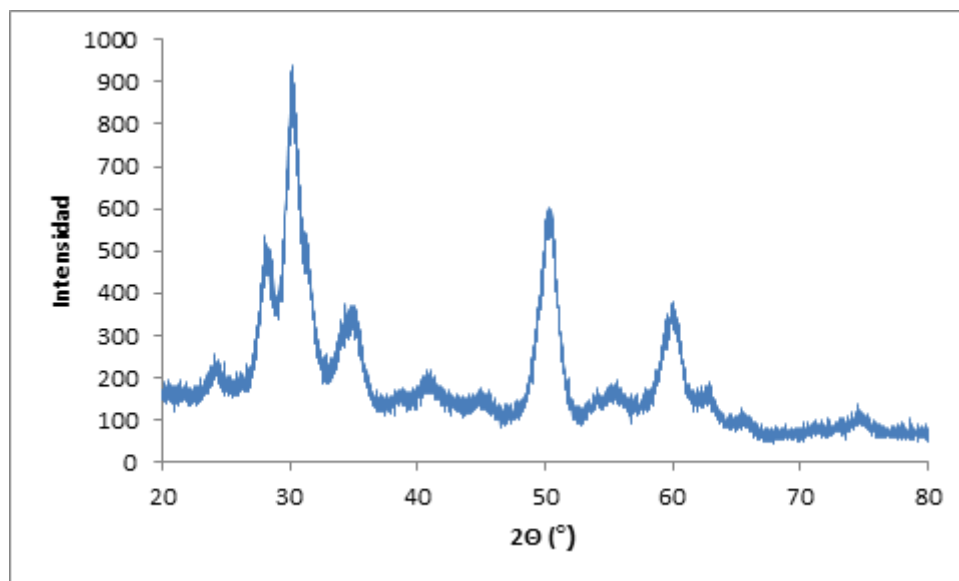


Figura 4.17. Patrón de difracción de rayos X (XRD) para la muestra de óxido de zirconio (IV) ZrO_2

El patrón de difracción de rayos X de la Figura 4.17 nos muestra tres picos principales en los ángulos $2\theta = 30^\circ$, 50° y 60° , lo cual basado en el software de análisis es bastante cercano a un patrón cúbico a tetragonal. Esta imagen nos confirma que existe cristalinidad en la muestra analizada. Además, este patrón es muy semejante al encontrado en la literatura revisada (Jia, Afanasiev, & Vrinat, 2005) (Mahshad & Ali Morad, 2014). La intensidad de los picos con respecto a los hallados en la bibliografía varía, sin embargo el patrón de los mismos dado por el ángulo 2θ es muy similar.

4.5. Pruebas de actividad catalítica

La única manera de saber si un material actúa como catalizador es probándolo en una reacción. Para poder comparar adecuadamente los resultados de las reacciones se deben empezar las pruebas sin un catalizador presente, para evitar los resultados influenciados por la termodinámica, limitaciones dadas por el equilibrio entre reactivos y productos. Además, es necesario tomar los datos a una composición de productos conocida y una temperatura apropiada. Esto puede resultar en algunos problemas debido a las reacciones exotérmicas y endotérmicas que suceden en el proceso, pues estas calientan o enfrían los gases durante la

reacción. Es muy importante mencionar que en un estudio aparte (Benedik, 2011) se realizaron pruebas de actividad catalítica utilizando los mismos catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis, siendo la única variable modificada el tiempo en el tratamiento hidrotermal, dando como resultado un tamaño de poro mayor. Esto fue requerido debido a la naturaleza de los reactivos utilizados en aquel estudio mencionado, obteniendo como resultado que todos los alúmino silicatos utilizados sintetizados por ambos métodos presentaron actividad catalítica, sin embargo el más prometedor fue un catalizador similar al ZnASPH75-2 utilizando Zn al 2%, pues este cumplía requerimientos, de rendimiento y de disminuir la temperatura de reacción, para este estudio.

A continuación se relatan algunos por menores de este estudio, que tuvo como objetivo principal la conversión de aceite lubricante sintético en combustible líquido sintético. Para este cumplir con este objetivo se siguieron 4 pasos: pretratamiento de la materia prima, craqueo catalítico, fraccionamiento y filtración.

Para el estudio del craqueo catalítico se utilizó un reactor tipo batch en el Laboratorio de Control de Calidad de la Terminal El Beaterio de la empresa EP Petroecuador, con el objetivo de investigar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores. Se realizó un análisis entre catalizadores industriales vs experimentales en base de la reducción de temperatura de craqueo y el rendimiento de estos para producir diésel sintético #2.

Los catalizadores industriales utilizados son los aplicados para el craqueo catalítico fluidizado de crudos pesados de las marcas Grace Davison y Carioca. Por otro lado, los catalizadores sintetizados en el presente estudio fueron los siguientes: CuZnAS75, AS75, ZnAS75, ZnASPH75-2, NiASPH75, 2%ZnASPH75. Todos los catalizadores seleccionados para esta reacción tienen una relación de Si/Al = 7.5, pues estos presentan mayor cantidad de sitios ácidos, lo cual según la bibliografía revisada (Hidrobo, 2004) es favorable para el craqueo catalítico. Además, con el objetivo de diferenciar el efecto del metal presente en la red y el metal por sí solo, se analizó el zinc en polvo dentro de la reacción.

La relación entre el aceite lubricante y el catalizador utilizado fue de 1% (m/m). En la figura 4.18 se puede observar, en orden ascendente con respecto a la temperatura de craqueo, que los catalizadores sintetizados, en particular los que se realizó cambio de pH durante la síntesis como explicado en la sección 3.1.4, alcanzan temperaturas menores con respecto a los catalizadores industriales Carioca y Grace Davison. Estos últimos están diseñados para trabajar a temperaturas de 600°C, por lo cual podemos comprobar que no son aptos para la reacción deseada.

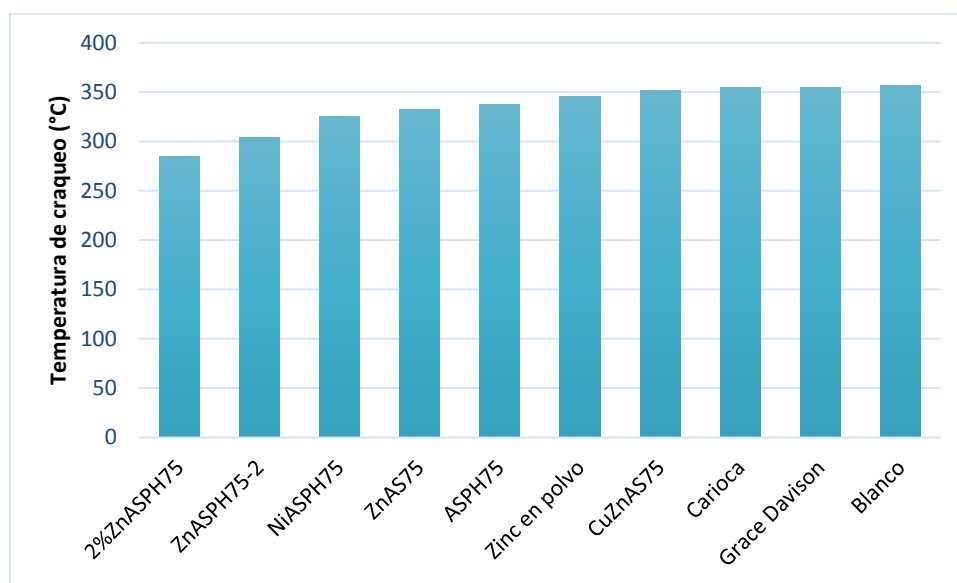


Figura 4.18 Temperatura de craqueo de los catalizadores sintetizados e industriales

Es importante notar, además, que tanto los catalizadores industriales como el zinc en polvo no produjeron cambios significativos en la reducción de temperatura en la reacción de craqueo catalítico. Por otro lado, al observar la Figura 4.19 es evidente que la gran mayoría de catalizadores produjeron algún efecto, significativo o no, en reducir la temperatura de la reacción. Los catalizadores que fueron superiores en cumplir el objetivo del estudio fueron aquellos que se los sintetizaron utilizando el procedimiento con cambio de pH y no aquellos que solamente se realizó la síntesis en pH ácido. Además se puede notar claramente la correlación en cuanto a la baja de temperatura con la cantidad de zinc presente en el catalizador.

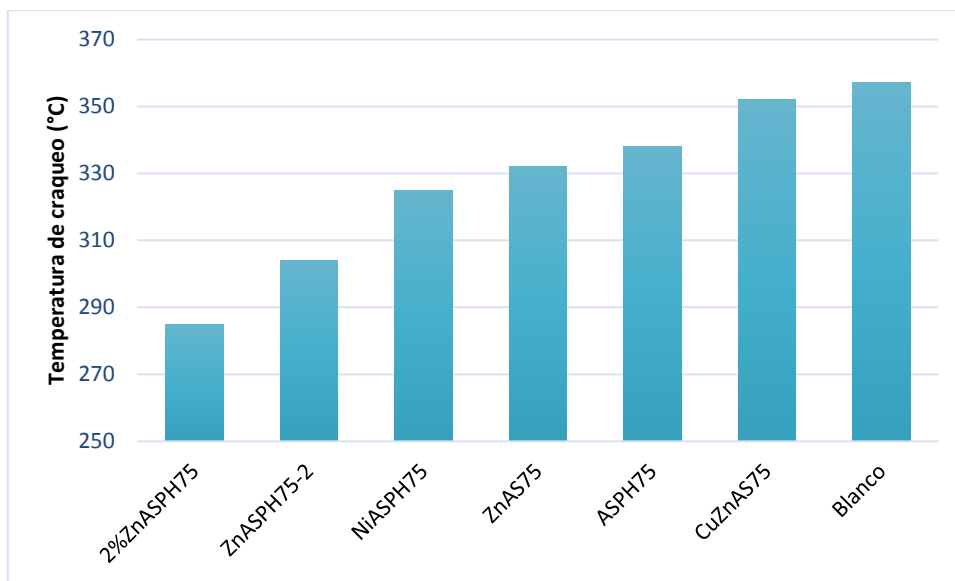


Figura 4.19 Temperatura de craqueo de los catalizadores sintetizados

Una vez determinado que los catalizadores con mayor actividad para el objetivo deseado fueron el 2%ZnASPH75, ZnASPH75 y NiASPH75, se procedió a realizar experimentos variando la relación del catalizador con la materia prima, lo cual se expresa en la Figura 4.20. Tanto el catalizador NiASPH75 como el de 2%ZnASPH75 presentan trayectorias de curva similares, sin embargo la curva de este último material se encuentra por debajo de la otra, es decir, la temperatura a la que se realiza el craqueo con este catalizador es considerablemente menor, con una diferencia aproximada de 30°C en cada punto de la curva. Se puede ver además, que el porcentaje en masa entre catalizador y materia prima ideal es en 1.5%, pues existe una caída de temperatura dramática entre 1% y 1.5% aunque al aumentar catalizador al 2% o 2.5% no existe un descenso en la temperatura de craqueo considerable. El catalizador 2%ZnASPH75 llega a la temperatura más baja de estos tres materiales utilizados en este experimento de 267°C al utilizar una relación de 1.5% entre catalizador y reactivos (%p/p), pues al mismo porcentaje se llega a 303°C con el catalizador que contiene níquel, NiASPH75.

En el caso del catalizador ZnASPH75, se puede evidenciar que es superior en cuanto a bajar la temperatura de craqueo en comparación al material NiASPH75, sin embargo solamente lo es hasta una relación en porcentaje de 1% pues llega a una temperatura de craqueo de 302°C. Esta superioridad se invierte al subir la relación entre catalizador y materia prima al 1.5%. Se

puede considerar que este fenómeno se debe a un impedimento de transferencia de masa del material hacia el catalizador por una posible oclusión del poro.

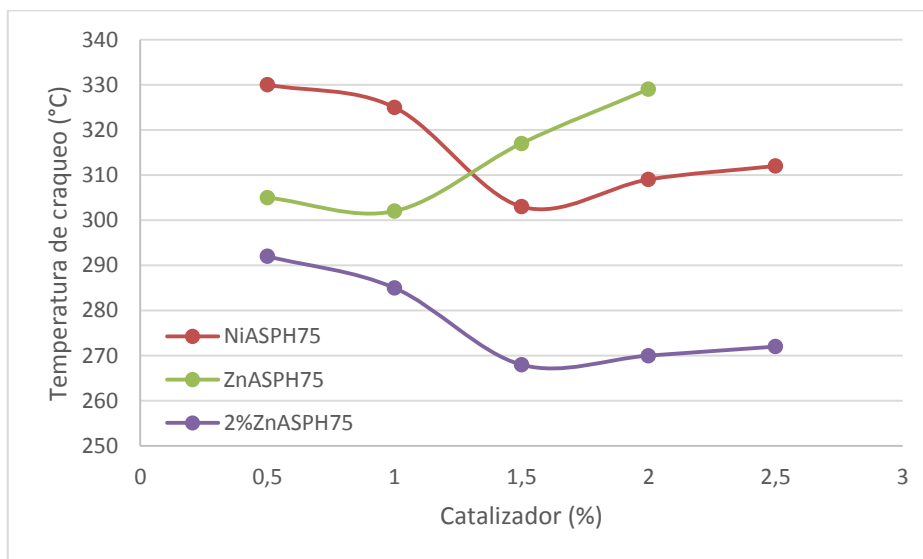


Figura 4.20. Variación de porcentaje (% p/p) de catalizadores seleccionados

Los productos de mayor interés son hidrocarburos de cadenas medianas, entre C_{11} y C_{15} , y, además de una temperatura baja de craqueo, se desea que los catalizadores tengan un rendimiento máximo del producto deseado. El fraccionamiento de los productos de las reacciones se realiza mediante destilación recolectando el condensado a tres temperaturas distintas siendo para los livianos con cadenas de C_1 a C_{10} desde la primera gota hasta $148\text{ }^{\circ}\text{C}$, los medianos con cadenas de C_{11} a C_{15} desde $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los pesados con cadenas desde C_{17} los restantes. Para determinar cuál de los catalizadores comparados anteriormente (2%ZnASPH75, NiASPH75, ZnASPH75) presenta mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadenas medianas se compararon utilizando el porcentaje óptimo de cada catalizador en relación con la materia prima y su rendimiento a la menor temperatura de craqueo, como se puede observar en la Figura 4.21.

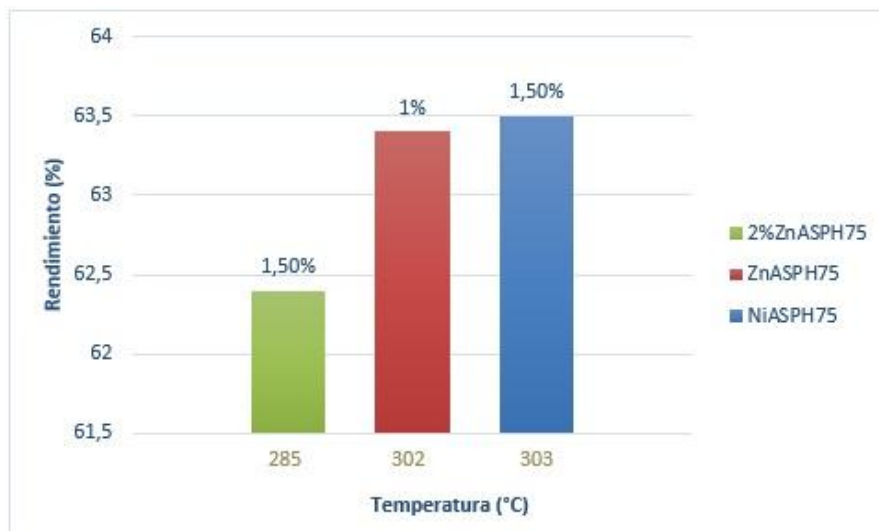


Figura 4.21. Rendimiento y temperatura de craqueo con respecto al porcentaje de catalizador presente en la muestra para los tres catalizadores seleccionados

Entre los catalizadores seleccionados previamente por su mayor potencial y capacidad de obtener una temperatura de craqueo baja, se puede apreciar que el rendimiento de estos es relativamente similar. En el caso del catalizador NiASPH75 tenemos la temperatura de craqueo para este catalizador más baja de 303°C al 1.5% (p/p) y presenta un rendimiento de 63.5%. En el caso del catalizador ZnASPH75 tenemos la temperatura de craqueo para este catalizador más baja de 302°C al 1% (p/p) y presenta un rendimiento de 63.4%. En el caso del catalizador 2%ZnASPH75 tenemos la temperatura de craqueo para este catalizador más baja de 285°C al 1.5% (p/p) y presenta un rendimiento de 62.4%. A pesar de que este último presenta un rendimiento ligeramente menor al de níquel, se considera este el catalizador con mayor potencial sintetizado en este estudio dado a su baja temperatura de craqueo catalítico.

Estos resultados validan la síntesis de los materiales expuestos en esta tesis.

Capítulo 5

5. Conclusiones

- Se lograron sintetizar alúmino silicatos mediante dos tipos de síntesis y utilizando diferentes tipos de metales impregnados en la red, logrando un material con estabilidad térmica e hidrotérmica
- Se analizaron los impactos que tiene el cambio de pH en la síntesis sobre el área superficial, distribución de tamaño de poros y morfología de las partículas al igual que el impacto que tuvo el usar metales que se impregnen *In Situ* en la red formada por aluminio y silicio
- Los materiales sintetizados contienen zirconia fueron sintetizados con reactivos y procedimientos menos costosos que algunos encontrados en la literatura y se obtuvieron mejores resultados en cuestión de área superficial y diámetro de poro, utilizando en esta síntesis un agente moldeador que no se había reportado anteriormente.
- Los catalizadores muestran prometedores y amplias aplicaciones para procesos catalíticos. Se obtuvieron varios materiales catalíticamente activos, térmicamente estables y con buena selectividad para el craqueo catalítico de aceite lubricante usado para la obtención de diésel Tipo 2 sintético.
- El uso de metales para impregnación *In Situ* en la red es útil para la actividad catalítica de estos materiales, sin embargo tienen como consecuencia una menor área superficial y distribución de tamaño de poro irregular.
- La síntesis con cambio de pH mostró una manera efectiva de incluir un metal dentro de la red del alúmino silicato, sin embargo no se puede concluir lo mismo con respecto a la síntesis de pH ácido, pues esta falló en aquel objetivo.
- La velocidad de agitación y obtención de una espuma compacta durante la síntesis es un parámetro de suma importancia para la obtención de formación de micelas y dispersión

uniforme, para sí poder obtener materiales con áreas superficiales altas y una distribución de tamaño de poro menos amplia.

- Es necesario controlar tanto la velocidad como ritmo con el que se añade el TEOS para evitar la pérdida de espuma compacta formada por el agente moldeador de poros; en el caso de la cantidad de TEOS utilizado para esta síntesis, el tiempo para la adición de este reactivo, gota a gota, fue de 2 horas.
- El catalizador 2%ZnASPH75 fue el material sintetizado que presenta mayor potencial ya que produce una temperatura de craqueo catalítico menor y buena selectividad.

Capítulo 6

6. Recomendaciones

- Comparar resultados de área superficial, tamaño y distribución de poros utilizando diferentes surfactantes o agentes moldeadores de poros como CTABr, Trietanolamina o Pluronic 123 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$.
- Comparar rendimiento y temperatura de craqueo catalítico con catalizadores sintetizados por el método de humedad incipiente, en lugar de agregar las sales precursoras de metales *In Situ*.
- Estudiar si los materiales preparados en este estudio pueden ser aplicados en la hidrogenación de dióxido de carbono para la obtención metanol en un reactor de lecho fijo.

Bibliografía

- Adhikari, S. (2007). A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. 4.
- Amelinckx, S., van Dyck, D., & van Landuyt, J. (1997). *Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry*. Weinheim: VCH.
- Bai, Y., He, D., & Ge, S. (2010). Influences of preparation methods of ZrO₂ support and treatment conditions of Cu/ZrO₂ catalysts on synthesis of methanol via CO hydrogenation.
- Benedik, S. (2011). Estudio de diferentes catalizadores para la obtención de diésel N.2 sintético a partir del craqueo catalítico de aceite lubricante usado. (Tesis de pregrado).
- Beyond the Internal Combustion Engine: The Promise of metanol Fuel Cells Vehicles*. (2007).
- Buurmans, I., & Weckhuysen, B. (2012). Heterogeneities of individual catalyst particles in space and time as monitored by spectroscopy.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.
- Cowley, J., & R.J, P. (2004). A microdiffraction study of gold-ruthenium catalyst particles.
- Cox, P., Betts, R., & Jones, C. (2000). Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model.
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. (2007). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Darmstadt: Wiley.
- de Guzman, D. (2004). Natural Ingredients Flourish in Personal Care.
- de Souza Porto, M., & Freitas, C. (1996). Major Chemical accidents in industrializing countries: the socio-political amplification of risk.
- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. 50.
- D'Souza L., S.-S. J. (2005). A colloid "digesting" route to novel, thermally stable high surface area ZrO₂ and Pd/ZrO₂ catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Dunitz, J., & Gavezzotti, A. (2000). *Turning Points in Solid State, Materials and Surface Science*. Milan: RSC Publishing.
- Frusteri, F., & Arena, F. (2009). Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel.
- Gill, C., & Bryant, P. (2009). Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts.
- Goldstein, J., & Newbury, D. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: Kluwer Academic Publishers.

- Goscianskaa, J., Zioleka, M., & Gibsonb, E. (2010). Novel mesoporous zirconia-based catalysts for WGS reaction.
- Gregg, S., & Sing, K. (1982). *Adsorption, surface area, and porosity*. London: Academic Press.
- Hamil-Smith, C., Fang, J., Powders, M., & Aabakken, J. (2002). *Issues associated with the use of higher ethanol blends*. Golden: NREL.
- Hidrobo, A. (2004). Síntesis y caracterización de aluminosilicatos mesoporosos con aplicación en craqueo catalítico de petróleo (Tesis de Doctorado).
- Hu J., Z. K. (2008). Preparation and Surface Activity of Single-Crystalline NiO(111) Nanosheets with Hexagonal Holes: A Semiconductor Nanospanner. *Advanced Materials*.
- Jia, M., Afanasiev, P., & Vrinat, M. (2005). The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂.
- Karinen, R., & Krause, A. (2006). New biocomponents from glycerol.
- Key World Energy Statistics. (2004). *Key World Energy Statistics*.
- Klug, H., & Alexander, L. (1954). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley.
- Kobayashi, T., DiVerdi, J., & Maciel, G. (2008). Silica Gel Surface: Molecular dynamics of Surface Silanols.
- Kolasinki, K. (2008). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Lee, D.-W., & Park, Y.-M. (2009). Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis.
- Liu, J., Shi, J., He, D., & Zhang, Q. (2001). Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂ + H₂ to methanol reaction.
- Mahshad, A., & Ali Morad, R. (2014). Preparation of High Surface Area ZrO₂ Nanoparticles.
- Matyi, R. J., Schwartz, L. H., & Butt, J. B. (1986). Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *29*(1).
- Melero, J., & Vicente, G. (2008). Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas.
- Melero, J., Iglesias, J., & I Morales, G. (2009). Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges.
- Mochalin, V. (2010). *Characterization of Powders, Porous Solids and Suspensions*. Philadelphia: Drexel University.

- Olah, G., Goeppert, A., & Prakash, S. (2006). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Los Angeles: Wiley-VCH.
- Park, Y.-M., Lee, J., & Chung, S.-H. (2009). Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel.
- Paulus, E., & Gieren, A. (2001). *Handbook of Analytical Techniques*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Perkas, N., Amirian, G., & Zhong, Z. (2009). Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO₂ Doped with Rare Earth Oxides.
- Perry, R., & Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Quimico*. Madrid: McGraw Hill.
- Peterson, C., Rice, S., & Short, J. (2003). Long-Term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. (302).
- Pohl, H. (1995). *Hydrogen and other alternative fuels for air and ground transportation*. Chichester: Wiley & Sons.
- Richards, R. (2006). *Surface and Nanomolecular Catalysis*. Boca Raton: Taylor & Francis.
- Richards, R. (2009). *Algae Oil Upgrading: Catalytic Processing of Polar Lipids from Biomass with MgO(111) Nanosheets*. Golden, CO: Colorado School of Mines.
- Romo, L., & Criollo, R. (1989). *Catalisis Heterogenea*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Rothenberg, G. (2008). *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Mörlenbach: Wiley-VCH.
- Sigma-Aldrich Co. LLC. (2013). *Sigma Aldrich (R)*. (Sigma-Aldrich) Retrieved 06 24, 2013, from <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/x114?lang=en®ion=EC>
- Siswati Lestari, P. M.-A. (2009). Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. *Catalyst Letters*.
- Song-Hai Chai, H.-P. W. (2007). Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol.
- Stiles, A. (1977). Methanol, Past, Present, and Speculation on the Future. 23.
- The International Council on Clean Transportation. (2011). *An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel*. Maryland: Energy Economics Applied Optimization.
- Thomas, J., & Thomas, W. (1997). *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*. Weinheim: VCH.
- Tidahy, H., Hosseni, M., Siffert, S., & R., C. (2007). Nanostructured macro-mesoporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene.
- United States Department of Labor. (1999). *OSHA Technical Manual (OTM)*. Washington.
- Viswanathan, P. (2005). Oil price thread. 12.

- Xie, Y., & Dong, S. (1990). Theory of analytical spectroelectrochemistry Catalytic process.
- Yan, W., & Suppes, G. (2009). Low-Pressure Packed-Bed Gas-Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein.
- Yang C., L. P. (2002). Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15. *Chemistry Materials*.
- Yang, C., Ma, Z., & Zhao, N. (2006). Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst.
- Yaun, Z.-Y., Vantomme, A., & Su, B.-L. (2003). Surfactant-assisted synthesis of unprecedented hierarchical meso-macrostructured zirconia.
- Zhu K., H. J. (2006). Efficient Preparation and Catalytic Activity of MgO(111) Nanosheets. *Surface Chemistry*.
- Ziarani, G., & Faramarzi, S. (2013). Three-component synthesis of pyrano[2,3-d]-pyrimidine dione derivatives facilitated by sulfonic acid nanoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) and their docking and urease inhibitory activity.

ANEXO A: Posible aplicación de catalizadores con propiedades ácidas en la síntesis de MTBG, DTBG, TTBG

Los alúmino silicatos mesoporosos y óxidos metálicos nanoestructurados sintetizados para este trabajo fueron diseñados para la posible aplicación catalítica en la síntesis de metanol y, también, en la eterificación del glicerol para la preparación de aditivos elevadores de octanaje. En la literatura revisada (Centi & Perathoner, 2009) (Rothenberg, 2008) (Pohl, 1995), se puede apreciar que existe un nuevo y viable solución para dejar la dependencia de los hidrocarburos provenientes de combustibles fósiles. Esta opción está basada en el metanol, lo cual forma la llamada "economía de metanol". Este alcohol es el más simple, seguro y fácil de almacenar y transportar de los hidrocarburos oxigenados. Al momento, el metanol se lo obtiene principalmente de a partir del gas de síntesis (una mezcla de CO y H₂). También puede ser preparado a partir de biomasa como madera, subproductos agrícolas, desechos municipales, etc., sin embargo estos solo presentan un rol secundario. La producción de metanol y/o dimetil éter es también posible por la conversión oxidativa del metano, evitando la preparación del gas de síntesis, o por conversión hidrogenativa reductiva del CO₂. Para este último caso, el hidrogeno requerido (el cual eventualmente se lo producirá utilizando agua y energía renovable) puede ser almacenado en forma de un líquido seguro y fácil de transportar (Stiles, 1977). Es por esto que se ha escogido sintetizar catalizadores de naturaleza similar a los encontrados en la literatura (Bai, He, & Ge, 2010) (Liu, Shi, He, & Zhang, 2001) (Stiles, 1977) y que han sido exitosos en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono para obtener metanol, siendo estos alúmino silicatos que contengan zinc, cobre, óxido de zinc y óxido de zirconio.

El glicerol es el mayor co-producto obtenido de la transesterificación de glicéridos (aceites y grasas) para la producción de biodiesel; su producción estimada es equivalente al 10%w de la producción total de biodiesel (Melero, Iglesias, & I Morales, 2009). Actualmente, el glicerol tiene más de dos mil diferentes aplicaciones en diversas áreas como los cosméticos, farmacéuticos,

alimentos y bebidas, tabaco, papel, producción de resinas y como agente hidráulico (Melero, Iglesias, & I Morales, 2009). Por lo mencionado, la demanda mundial de glicerol fue de aprox. 0.2 Mt en el 2007, y se predice un crecimiento del 2.2% por año, causado principalmente por industrias de cuidado personal y alimentos (Viswanathan, 2005). Sin embargo, si los objetivos de la Unión Europea para el 2010 o 2020 son alcanzados, la producción de glicerol resultara en 1 Mt (de Guzman, 2004). Al momento el glicerol es demasiado para ser utilizado como combustible, sin embargo mientras que la producción de biodiesel aumenta, su disponibilidad puede exceder la demanda para usos tradicionales del mismo haciendo que su precio disminuya y, por tanto, convirtiéndolo en materia prima viable para la preparación de combustibles (Song-Hai Chai, 2007) (Yan & Suppes, 2009).

Existen cuatro diferentes rutas para manejar la sobreproducción del glicerol; como deshecho, como producto de venta, como combustible o reformándolo para producir productos de mayor valor agregado. Manejar al glicerol como deshecho no es factible por cuestiones tanto económicas como ambientales. El precio del glicerol es demasiado bajo al momento, y como se mencionó anteriormente, tiene una clara tendencia a continuar bajando a medida que la producción de biodiesel aumente. El glicerol posee potencial de combustión, sin embargo contiene poca energía, haciéndolo un combustible pobre (Adhikari, 2007). Por último, la conversión de glicerol en productos de mayor valor en términos energéticos y económicos aumenta la viabilidad de la producción de biocombustibles y disminuye la cantidad de desechos producidos en el proceso (Lee & Park, 2009).

Es conocido que la adición de aditivos oxigenados a los combustibles de diesel representa un método prometedor de aumentar la eficiencia de combustión en motores de combustión interna y de reducir significativamente las emisiones contaminantes de las mismas. Una ruta de reformar al glicerol en productos de mayor valor agregado es la eterificación del glicerol con alcoholes, como el alcohol tertbutílico (ATB), para producir estos aditivos oxigenados ramificados, los cuales

pueden tener propiedades apropiadas al estar mezclados con combustibles líquidos. Sin embargo, los mono-tert-butil éteres del glicerol (MTBGs), a diferencia de los di-tert-butil éteres del glicerol (DTBGs) y tri-tert-butil éteres del glicerol (TTBGs), tienen una pobre solubilidad en el combustible de diesel; por tanto, para evitar un proceso adicional de separación, que comprometería la viabilidad del proceso en términos energéticos y económicos, es necesario aumentar la selectividad hacia di y tri éteres (Karinen & Krause, 2006). Para estos procesos es necesario sintetizar un catalizador con las características ácidas del óxido de zirconio y con un poro lo suficientemente grande como para evitar problemas de transferencia de masa dentro de los mismos debidos a las grandes moléculas de estos éteres.