

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
División de Estudios de Posgrado e Investigación



“Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de $ZrO_2/SBA-15$ modificada con PO_4^{3-} ”

TESIS

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M. C. Karina Cruz Rodríguez
D05070402

Director de Tesis:
Dr. Ricardo García Alamilla

Co-Directora de Tesis:
Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps; a **08 de Mayo de 2017.**

OFICIO No.: U3.071/17
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

M.C. KARINA CRUZ RODRÍGUEZ
NO. DE CONTROL D05070402

PRESENTE

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

PRESIDENTE:	DRA. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
VOCAL 1:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 2:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 3:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DRA. GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE $ZrO_2/SBA-15$ MODIFICADA CON PO_4^{3-} "

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

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

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®



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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT 'URG' jar

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"



AGRADECIMIENTOS

- A Dios nuestro señor, por concederme hasta hoy el don de la vida. Por darme la oportunidad de servir y compartir al mundo lo que aprendo día con día.
- A mis padres y mis hermanas. Ellos son el motor de mis proyectos. Mamá y papá, gracias por apoyarme incondicionalmente.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), porque el presente proyecto se realizó con el apoyo número 351530 de la beca número 237578 otorgada por esta institución. Así como el apoyo de Beca Mixta en la modalidad nacional para desarrollar caracterización de materiales para concluir el proyecto de investigación.
- A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, ya que en el laboratorio de catálisis I del Campus II, se realizaron las síntesis de los materiales, así como el análisis termogravimétrico.
- Al Dr. Francisco Paraguay Delgado y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA) unidad Chihuahua, por el apoyo y la accesibilidad otorgada para la realización de diversas caracterizaciones de los materiales sintetizados.
- A mi asesor, el Dr. Ricardo García Alamilla, por permitirme trabajar con él, por guiarme y apoyarme en el desarrollo de todo el proyecto. Gracias por su asesoramiento y confianza durante estos años, me ha dejado una gran satisfacción ser su alumna.
- A mi co-asesora la Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván, muchas gracias Dra. por su paciencia y sus consejos. Ha sido un gran apoyo, es un honor tenerla como co-asesora.
- A mi comité tutorial, al Dr. Ulises Páramo García, Dr. Aarón Melo Banda, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre y Dra. Guadalupe Cárdenas Galindo, por su amable apoyo y paciencia en mi revisión de tesis.
- A los doctores de la DEPI, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. José Guillermo Sandoval Robles, Dr. Sergio Robles Andrade, Dr. José Luis Rivera Armenta, Dr. Hugo Eduardo de Alba, por el apoyo, consejos, e interés en los problemas escolares que se nos presentaron, y por su amistad; a la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por su apoyo para la caracterización de Fisisorción de Nitrógeno; al Dr. Ulises Paramo, por ser un ejemplo de perseverancia y dedicación, así como por su apoyo y consejos.
- A mis compañeros de generación de Doctorado: Ma. Isabel Arregoitia Quezada, Mayda Lam Maldonado, Jessica Ismalé Lozano Navarro, José Ignacio Martínez Martínez, por los buenos momentos que pasamos juntos, por el apoyo moral y escolar brindado. Aportaron mucho en mi vida compañeros.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Índice general	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	viii
Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
Objetivo general	7
Capítulo I	
1. Antecedentes	8
1.1 Material mesoporoso SBA-15.	8
1.2 Óxido de circonio.	12
1.3 Ión fosfato.	15
1.4. Deshidratación de Metanol.	18
1.5 Deshidratación de 2-propanol.	21
Capítulo II	
2. Metodología.	23
2.1 Síntesis del material SBA-15.	23
2.2 Síntesis del material SBA-15 modificado con ZrO ₂ .	25
2.3 Síntesis del material ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	26
2.4 Técnicas de caracterización.	28
2.4.1 Análisis térmicos (TGA-DTG).	28

2.4.2 Difracción de rayos X (DRX).	30
2.4.3 Fisisorción de nitrógeno (método BET).	33
2.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	34
2.4.5 Titulación potenciométrica con n-butilamina.	37
2.4.6 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina).	38
2.4.7 Termodesorción programada con n-butilamina (TPD de n-BTA).	39
2.4.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	40
2.4.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	42
2.4.10 Evaluación catalítica.	45
Capítulo III	
3. Resultados y discusión.	47
3.1 Análisis termogravimétricos (TGA-DTG).	47
3.2 Difracción de rayos X (DRX).	51
3.3 Fisisorción de Nitrógeno (Método BET).	55
3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	61
3.5 Titulación potenciométrica con n-butilamina.	66
3.6 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina)	71
3.7 Termodesorción programada con n-butilamina (TPD de n-BTA).	74
3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	78
3.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	86
3.10 Evaluación catalítica.	87
3.10.1 Deshidratación de 2-propanol.	87

3.10.2 Deshidratación de metanol.	89
Conclusiones	93
Referencias bibliográficas	95
Apéndice	
Apéndice A	102
Apéndice B	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
1.1	Morfología clásica de la SBA-15.	8
1.2	Estructura del copolímero tribloque Pluronic 123 (P123).	9
1.3	Estructuras del óxido de circonio (ZrO ₂): a) Cubica, b) Tetragonal, c) Monoclínica.	12
1.4	Estructura de la α - circonia fosfatada.	16
1.5	Reacción deshidratación de metanol.	18
1.6	Mecanismo de reacción de metanol a dimetil-éter.	19
2.1	Mezclado y reorganización micelar.	23
2.2	Condensación de las especies de silicio y formación de la mesoestructura hexagonal.	24
2.3	Eliminación del surfactante de la mesoestructura hexagonal.	24
2.4	Diagrama de flujo para la síntesis de la SBA-15.	25
2.5	Diagrama de flujo para la síntesis del ZrO ₂ /SBA-15.	26
2.6	Diagrama de flujo para la síntesis del ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	27
2.7	Portamuestras de a) Aluminio, b) Alúmina, c) Platino.	29
2.8	Analizador térmico TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA.	30
2.9	Interacción de los rayos X con la superficie de un material.	31
2.10	Equipo de adsorción de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-iQ.	34
2.11	Región infrarroja del espectro electromagnético.	36
2.12	Espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer Spectrum 100.	37
2.13	Espectrómetro infrarrojo Bruker Vector 22 y domo para inyección de	39

piridina.	
2.14 Analizador termogravimétrico SDT Q600/DSC Q200 TA Instruments.	40
2.15 Microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7401F.	41
2.16 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	42
2.17 Esquema de la interacción de electrones con la materia.	43
2.18 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS.	44
2.19 Reactor “U” para evaluación catalítica.	45
2.20 Esquema de microplanta para la evaluación catalítica.	46
3.1 Perfiles a) TG, b) DTG de la SBA-15.	47
3.2 Perfiles a) TG, b) DTG del material (1)ZrO ₂ /SBA-15.	48
3.3 Perfiles a) TG, b) DTG del material (3)ZrO ₂ /SBA-15.	49
3.4 Perfiles a) TG, b) DTG del material (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	50
3.5 Perfiles a) TG, b) DTG del material (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	51
3.6 Difractogramas a ángulo bajo de los materiales SBA-15, (1)ZrO ₂ /SBA-15, (3)ZrO ₂ /SBA-15, (6)ZrO ₂ /SBA-15.	52
3.7 Difractogramas a ángulo alto de catalizadores a) ZrO ₂ , b) (1)ZrO ₂ /SBA-15, c) (3)ZrO ₂ /SBA-15, d) (6)ZrO ₂ /SBA-15.	53
3.8 Difractogramas a ángulo bajo de los materiales SBA-15, (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	54
3.9 Difractogramas a ángulo alto de catalizadores a) ZrO ₂ /PO ₄ ³⁻ , b) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , d) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	55
3.10 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15, c) (3)ZrO ₂ /SBA-15, d) (6)ZrO ₂ /SBA-15.	57

3.11	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , d) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	58
3.12	Distribución de diámetro de poro de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15, c) (3)ZrO ₂ /SBA-15, d) (6)ZrO ₂ /SBA-15.	59
3.13	Distribución de diámetro de poro de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , d) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	60
3.14	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15, c) ZrO ₂ .	61
3.15	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (3)ZrO ₂ /SBA-15, c) ZrO ₂ .	62
3.16	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (6)ZrO ₂ /SBA-15, c) ZrO ₂ .	62
3.17	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) ZrO ₂ , d) ZrO ₂ /PO ₄ ³⁻ .	64
3.18	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) ZrO ₂ , d) ZrO ₂ /PO ₄ ³⁻ .	65
3.19	Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) ZrO ₂ , d) ZrO ₂ /PO ₄ ³⁻ .	65
3.20	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de la SBA-15.	67
3.21	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (1)ZrO ₂ /SBA-15.	68
3.22	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (3)ZrO ₂ /SBA-15.	68
3.23	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (6)ZrO ₂ /SBA-15.	69
3.24	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	70
3.25	Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	70

3.26	Espectro FTIR-piridina de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15, c) (3)ZrO ₂ /SBA-15, d) (6)ZrO ₂ /SBA-15.	73
3.27	Espectro FTIR-piridina del material a) SBA-15, b) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , d) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	74
3.28	DTG de los catalizadores a) (1)ZrO ₂ /SBA-15, b) (3)ZrO ₂ /SBA-15, c) (6)ZrO ₂ /SBA-15.	75
3.29	DTG de los catalizadores a) (1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , b) (3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ , c) (6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻ .	76
3.30	Micrografías del material SBA-15.	78
3.31	Micrografías de los materiales ZrO ₂ /SBA-15.	79
3.32	Micrografías de los materiales ZrO ₂ /SBA-15/ PO ₄ ³⁻ .	80
3.33	Espectro EDS del catalizador SBA-15.	81
3.34	Espectro EDS de los catalizadores ZrO ₂ /SBA-15.	82
3.35	Espectro EDS de los catalizadores ZrO ₂ /SBA-15/ PO ₄ ³⁻ .	83
3.36	Espectro EDS del catalizador SBA-15/PO.	84
3.37	Modificación de la superficie SBA-15 con la adición del óxido de circonio y fósforo.	85
3.38	Imágenes TEM de los catalizadores ZrO ₂ /SBA-15 y ZrO ₂ /SBA-15/ PO ₄ ³⁻ .	86
3.39	Imágenes TEM de catalizadores evaluados en la deshidratación de metanol ZrO ₂ /SBA-15 y ZrO ₂ /SBA-15/ PO ₄ ³⁻ .	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
1.1	Propiedades texturales de algunas síntesis de SBA-15.	10
1.2	Propiedades texturales y fisicoquímicas de microesferas de Zr-SBA-15.	14
2.1	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	28
3.1	Propiedades texturales de catalizadores SBA-15.	56
3.2	Distribución de sitios ácidos.	66
3.3	Adsorción de piridina mediante FTIR.	71
3.4	Distribución de sitios de adsorción.	75
3.5	Distribución de sitios adsorción de los catalizadores $ZrO_2/SBA-15$ y $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$.	77
3.6	Acidez total específica de los catalizadores $ZrO_2/SBA-15$ y $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$.	77
3.7	Deshidratación de 2-propanol a $180^\circ C$ con catalizadores SBA-15 y $ZrO_2/SBA-15$.	88
3.8	Deshidratación de 2-propanol a $180^\circ C$ con catalizadores $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$.	88
3.9	Deshidratación de metanol con catalizadores SBA-15 y $ZrO_2/SBA-15$.	90
3.10	Deshidratación de metanol con catalizadores $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$.	90

Resumen

En el presente trabajo se reporta la preparación de catalizadores SBA-15 modificados con óxido de circonio (ZrO_2) e iones fosfato (PO_4^{3-}) para su aplicación en reacciones que requieren acidez superficial, tales como la descomposición de 2-propanol y metanol.

La SBA-15 se sintetizó de la forma reportada por Zhao y col.¹ en 1998. A la estructura de la SBA-15 se le introdujo óxido de circonio (ZrO_2) mediante la adición simultánea de oxiclورو de circonio octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), con tetraetil ortosilicato (TEOS), en dosificaciones de 1, 3 y 6% mol de Zr/Si. Después de la etapa de secado del material $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, se propuso la adición de iones PO_4^{3-} , utilizando como precursor fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) en la cantidad necesaria para obtener materiales con 9% mol con respecto a la relación P/Si, proponiendo así una modificación en la síntesis para la obtención de un material mesoporoso que contenga Zr y P en su estructura.

Los materiales se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG), Fisisorción de Nitrógeno (método BET), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Adsorción de Piridina acoplada a espectroscopia infrarroja (FTIR-piridina), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), Titulación potenciométrica de n-butilamina, Termodesorción programada de n-butilamina (TPD de n-BTA), y la evaluación catalítica se llevó a cabo con la deshidratación del 2-propanol a 180°C y metanol a 390°C .

Los termogramas de la SBA-15 pura y modificada con circonia, mostraron un 60% de pérdida de peso total, en el rango de temperatura ambiente a 550°C ; mientras que, para los materiales que contienen circonio y fósforo, la pérdida de peso total en el rango de temperatura ambiente a 700°C fue de 40%. Todos los materiales mostraron 2 señales de pérdida de peso, atribuido a la desorción de agua fisisorbida y a la descomposición de la materia orgánica proveniente del Pluronic 123 (P123) y Tetraetil ortosilicato (TEOS).

Los DRX mostraron picos en los planos de difracción (100), (110) y (200); mientras que los espectros FTIR revelaron señales para los grupos -OH a 3730-2795 y 1680-1600 cm^{-1} , Si-O-Si a 1273-978, 850 y 540-380 cm^{-1} , corroborando la presencia de los grupos característicos de la SBA-15, mientras que los análisis SEM y TEM exhibieron su típica estructura hexagonal de la SBA-15, con tamaños de partícula desde 0.53 hasta 0.65 μm , con la típica forma cadena larga tipo fibrosa y estructura de poro altamente ordenada, tanto para el material puro, como para los modificados.

La modificación de la SBA-15, con óxido de circonio resultó favorable para sus propiedades texturales, puesto que los materiales modificados conservan en promedio el área específica de la SBA-15 (819 m^2/g). La presencia de los grupos PO_4^{3-} redujo insignificadamente el área de los materiales. Todas las isoterma de adsorción-desorción corresponden al tipo IV, con forma de histéresis H1, característica de materiales mesoporosos, con distribución de diámetro de poro entre los 50-60 Å.

Los materiales sintetizados revelaron sitios ácidos débiles para la SBA-15 (-9.7 mV), los cuales incrementaron con la introducción de la circonia, y aún más con la introducción del fósforo. Se identificaron sitios ácidos Lewis (1540 cm^{-1} y 1640 cm^{-1}) y Brønsted (1450 cm^{-1} y 1610 cm^{-1}) que en su mayoría son sitios ácidos débiles y medios, de acuerdo a FTIR-piridina, TPD n-BTA y Titulación potenciométrica de n-butilamina.

En la actividad catalítica se observó 0% de conversión del 2-propanol a 180°C, y 0.7% de conversión del metanol a 390°C, para el material puro, en un periodo de reacción de 60 minutos. Un importante cambio se presentó con los materiales modificados, incrementando la conversión hasta 60% para ambas reacciones, y selectividad del 99% a propileno y a dimetil-éter (DME), corroborando la existencia de sitios ácidos en la superficie del material.

Abstract

The present work reports the SBA-15 modified with zirconium oxide (ZrO_2) and phosphate ions (PO_4^{3-}) catalysts preparation for their application in reactions that require surface acidity, such as the methanol and 2-propanol decomposition.

SBA-15 as reported by Zhao et al.¹ in 1998 was synthesized. Zirconium oxide (ZrO_2) in the SBA-15 structure it was introduced by the simultaneous addition of zirconium oxychloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) and tetraethyl orthosilicate (TEOS), at a dosage of 1, 3 and 6 mol% Zr/Si ratio. After the drying step of the ZrO_2 /SBA-15 material, the PO_4^{3-} ion addition using ammonium phosphate dibasic precursor ($(NH_4)_2HPO_4$) in the amount necessary to obtain materials with 9 mol% P/Si ratio was proposed, thereby proposing a modification in the synthesis for obtaining a mesoporous material containing Zr and P in its structure.

The materials were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA-DTG), Nitrogen Physisorption (BET Method), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Adsorption of Pyridine coupled to infrared spectroscopy (FTIR-pyridine), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Potentiometric titration with n-butylamine, n-butylamine adsorption/desorption analysis (TPD n-BTA), and the catalytic evaluation with 2-propanol and methanol dehydration at 180°C and 390°C respectively was carried out.

Thermograms of pure and zirconium modified SBA-15 showed 60% of total weight loss, in the range of room temperature to 550°C; while for materials containing zirconium and phosphorus, the total weight loss in the room temperature to 700°C range was 40%. All materials showed 2 signs of weight loss attributed to the physisorbid water desorption and to the organic matter from Pluronic 123 (P123) and Tetraethyl orthosilicate (TEOS) decomposition.

XRD patterns showed peaks diffraction from (100), (110) and (200) planes; while the FTIR spectra showed bands to -OH groups at 3730-2795 and 1680-1600 cm^{-1} , Si-O-Si at 1273-978, 850 and 540-380 cm^{-1} , corroborating the presence of characteristic groups of the SBA-15, while the SEM and TEM exhibited the typical hexagonal SBA-15 structure with particle sizes from 0.53 to 0.65 μm , with the typical long chain type fibrous form, and highly ordered pore structure, both for pure material and for those modified with zirconia and phosphorus.

The SBA-15 with zirconium oxide modification proved to be favorable for its textural properties, inasmuch as the modified materials retain the SBA-15 specific area (819 m^2/g) on average. However, the presence of PO_4^{3-} groups reduced the materials area insignificantly. All adsorption-desorption isotherms correspond to type IV, with H1 hysteresis, characteristic of the mesoporous materials, with a pore diameter distribution between 50-60 Å.

The materials synthesized revealed weak acid sites for SBA-15 (-9.7 mV), which increased with the introduction of zirconia, and even more with the phosphorus introduction. Lewis (1540 cm^{-1} and 1640 cm^{-1}) and Brønsted (1450 cm^{-1} and 1610 cm^{-1}) acid sites were identified, which are mostly weak and medium acid sites, according to IR-pyridine, TPD n-BTA and potentiometric titration with n-Butylamine.

In the catalytic activity 0% conversion of 2-propanol at 180°C and 0.7% conversion of methanol at 390°C were observed for the pure material in a reaction period of 60 minutes. A significant change occurred with the modified materials, increasing the conversion to 60% for both reactions, and selectivity of 99% to propylene and 100% to Dimethyl ether (DME), corroborating the existence of acidic sites on the surface of the material.

Introducción

El uso de materiales mesoporosos tipo SBA-15 ha resultado de gran interés en la catálisis, debido a su arreglo de poro uniforme, tamaño de poro grande (2.5-30 nm) y además a su elevada área específica (500 a 1100 m²/g)¹, que permite la incorporación de óxidos metálicos y/o iones orgánicos e inorgánicos en su estructura, justificando así su uso como soporte catalítico².

Sin embargo, se ha reportado que la SBA-15 carece de acidez³, es por ello que para incrementar esta propiedad en este trabajo se incorporó óxido de circonio (ZrO₂) con una concentración teórica de 1, 3 y 6% mol, respecto a la relación Zr/Si, tratándose térmicamente a 550°C.

El óxido de circonio es uno de los óxidos metálicos más estudiado en los últimos años, el cual funciona como un buen soporte catalítico por su resistencia a altas temperaturas y a la corrosión. Este material se puede modificar con diversos agentes ácidos como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y diversos metales como el tungsteno o hierro, los cuales mejoran su actividad catalítica en reacciones en las que se requiere acidez, entre ellas la deshidratación de alcoholes como metanol y de 2-propanol^{4, 5}.

Con la finalidad de incrementar la estabilidad térmica, el área específica y acidez del óxido de circonio, se le han incorporado iones fosfato (PO₄³⁻), los cuales mejoran notablemente sus propiedades químicas independientemente del tipo de la fuente de fosfato utilizada⁶.

Dentro de los procesos químicos de interés en la química a nivel industrial, se encuentra la descomposición de alcoholes, la cual requieren de catalizadores con fuerza ácida media; sin embargo la naturaleza de los sitios ácidos del catalizador y la concentración de los mismos, influyen sobre la distribución de los productos⁷, por lo cual existen numerosos catalizadores que se pueden emplear con este fin.

La circonia modificada es activa en la descomposición de 2-propanol, aunque se requieren temperaturas superiores a 200°C para obtener buenas conversiones del alcohol; por esta razón su dispersión en un material que actué como soporte, trae una mejora en la conversión del alcohol, además de llevar a cabo la deshidratación a temperaturas menores o iguales a 200°C⁵.

La deshidratación de 2-propanol es una reacción modelo ampliamente utilizada para determinar la naturaleza ácido-básica de la superficie de los materiales catalíticos. Se ha reportado que la selectividad a productos de deshidratación (propileno y éter diisopropílico) o de deshidrogenación (acetona), está determinada por el tipo de sitios ácidos superficiales existentes en el catalizador. A alta conversión, esta reacción conduce a la obtención de propileno o éteres, que son de gran demanda en la industria química⁸.

La deshidratación de metanol, usualmente se lleva a cabo en fase gas, empleando para ello un reactor de lecho fijo a presiones moderadas (1-20 bar) y temperaturas comprendidas entre 200 y 450°C, variables que dependen del catalizador ácido empleado para llevar a cabo la reacción, que típicamente es gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sílice-alúmina o zeolitas.

El producto obtenido es el dimetil-éter, el cual es un carburante usado mezclado con gasolina, y así mejorar sus propiedades antidetonantes y reducir la generación de óxidos de nitrógeno (NOx), de azufre (SOx), hidrocarburos, monóxido de carbono y hollín tras su combustión.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se presenta la síntesis de materiales base SBA-15, modificada con ZrO_2 y PO_4 , los cuales fueron evaluados en la deshidratación de 2-propanol y metanol, con la finalidad de obtener propileno y de igual forma, establecer las condiciones adecuadas para descomponer el metanol en su respectivo éter.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar materiales compuestos del tipo $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ modificada con PO_4^{3-} , con potencial para ser aplicados en reacciones que requieran acidez débil moderada como la deshidratación de 2-propanol y metanol.

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

1.1 Material mesoporoso SBA-15.

Zhao y col.^{1,9} en 1998 reportaron la preparación de estructuras de sílices mesoporosas bien ordenadas constituidas de arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes a los cuales se les denominó SBA-15 (siglas de Santa Barbara Amorphous No. 15), desde entonces estos materiales han sido de gran interés para los estudiosos en materiales, debido a su alta área superficial ($500\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$), gran volumen de poro (hasta $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$) y arreglo hexagonal (tipo panal de abeja) de poros cilíndricos individuales e independientes, interconectados mediante puentes de microporos con diámetro $1\text{-}3\text{ nm}$, cuya estructura esquemática se observa en la Figura 1.1.

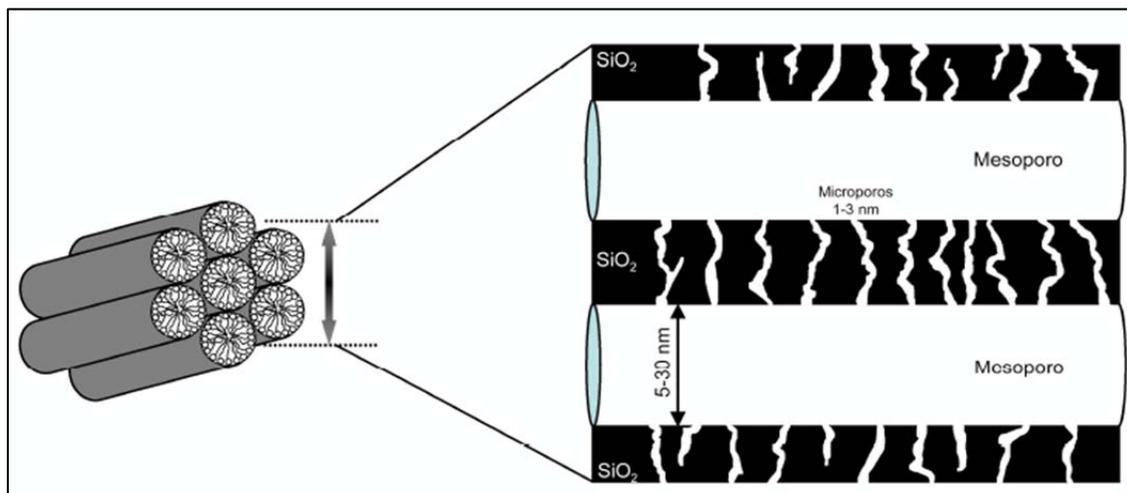


Figura 1.1 Morfología clásica de la SBA-15¹.

Este material se prepara fácilmente en una amplia gama de temperaturas ($35\text{-}130^\circ\text{C}$), exhibiendo tamaños de poro comprendidos entre 2.5 a 30 nm . Tienen paredes de poro gruesas ($2\text{-}6\text{ nm}$), lo que les confiere estabilidad térmica e hidrotérmica superior respecto a otros materiales mesoporosos¹⁰.

Uno de los factores clave en la síntesis de materiales mesoestructurados, es la presencia de moléculas surfactantes durante su preparación, las cuales dan lugar a la formación de

estructuras micelares, siendo responsable de la unión y polimerización de las estructuras inorgánicas alrededor de dichas micelas. La posterior eliminación del surfactante mediante calcinación o extracción con disolventes provoca la aparición de mesoporos uniformes en el material. Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies del copolímero de bloque y la estructura silícea, que si se producen cuando se emplean surfactantes iónicos, es posible eliminar el surfactante mediante extracción con disolventes a temperaturas moderadas, o bien, puede ser eliminado mediante tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (que no permiten la recuperación del surfactante) y que no pueden llevarse a cabo en materiales funcionalizados orgánicamente^{11, 12}.

La fuente de silicio más empleada para la síntesis de la SBA-15 es tetraetil ortosilicato (TEOS), y el copolímero tribloque más adecuado para su síntesis es el poli-óxido de etileno, poli-óxido de propileno, poli-óxido de etileno, Pluronic 123 (P123), debido a su proporción relativa de especies de óxido de etileno y óxido de propileno, que favorece la formación de una estructura hexagonal (Figura 1.2)¹.

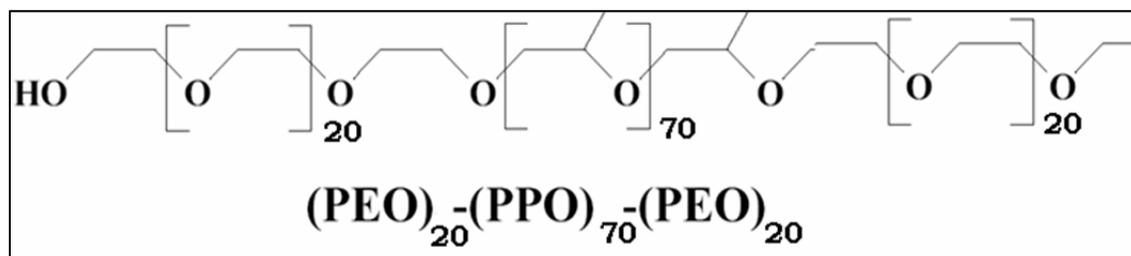


Figura 1.2 Estructura del copolímero tribloque Pluronic 123 (P123)¹.

Las propiedades físico-químicas antes mencionadas que presenta la SBA-15 originan un interés creciente en ella, debido a sus potenciales aplicaciones, especialmente en el campo de los procesos de separación, así como en el desarrollo de soportes de catalizadores que se requieren en procesos de transformación que involucran moléculas voluminosas¹³.

La Tabla 1.1 resume las propiedades texturales de la SBA-15 reportadas por diversos investigadores, en donde puede observarse que el área específica de este material es superior a los 630 m²/g, y el diámetro de poro promedio es de alrededor de 7 nm; estos

datos indican la posibilidad de su aplicación como soporte catalítico, y la factibilidad de dispersar con eficiencia cargas elevadas de metales activos u otro tipo de fases activas, sin destruir su estructura porosa¹⁴.

Tabla 1.1 Propiedades texturales de algunas síntesis de SBA-15.

Muestra SBA-15	Área superficial BET (m²/g)	Diámetro de poro, δ (nm)	Volumen de poro, v (cm³/g)
SBA-15 (550°C) ¹⁵	712.00	6.93	1.16
SBA-15 (550°C) ²	631.00	6.9	0.93
SBA-15 (500°C) ¹⁶	773.00	7.12	1.18
SBA-15 (668°C) ¹⁷	880.00	--	0.92
SBA-15 (550°C) ¹⁸	845.00	7.20	1.39

Sin embargo, una desventaja preocupante para su aplicación como soporte o catalizador en reacciones demandantes de acidez (isomerización, deshidrogenación, deshidratación)^{2, 17, 19} radica en que los grupos silanol no la presentan, o bien su acidez es pobre. Es por esta razón que gran parte de los estudios realizados en los últimos años están enfocados en mejorar esta propiedad de la SBA-15^{16-18, 20}.

En este sentido, Hua y col.²⁰ en 2001 reportaron la síntesis de SBA-15 modificada con 10, 20, 30 y 40% de óxido de circonio sulfatado, para su aplicación en isomerización de *n*-pentano. El área específica de los materiales sulfatados oscilo entre 200-500 m²/g con diámetro de poros entre 5.8-6.4 nm y un contenido de SO₃ de 2.4 a 4.8% peso, predominando sitios ácidos tipo Lewis en el material, obteniendo un aumento considerable en la conversión del pentano a 35°C con respecto al tiempo de reacción, pasando de 1.4 a 9.2 % (5.5-58.5 h de reacción); sin embargo a las mismas condiciones de reacción empleando óxido de circonio sulfatado, se obtuvo un 51% de conversión a una hora de reacción, esto atribuido a la acidez del circonio sulfatado.

Por otro lado, Chen y col.¹⁷ en 2002 reportan alúmina promovida con circonia sulfatada soportada sobre MCM-41 y SBA-15 respectivamente; la SBA-15 dopada con 3% peso de azufre presentó un área de 178 m²/g y diámetro de poro de 2-2.5 nm, mientras que el material a base de MCM-41 presentó un área de 450-500 m²/g, aunque el contenido de azufre fue inferior al 3% peso. En el trabajo se destaca que ambos materiales fueron activos en la reacción de isomerización de n-butano, debido a la presencia del óxido de circonio con estructura tetragonal.

Du y cols.¹⁸, en 2005 reportaron la preparación de catalizadores a base de Al y Zn depositados en SBA-15; el depósito de los metales antes mencionados se realizó por impregnación y fueron evaluados catalíticamente en la reacción de conversión de dipenteno. El material Al/SBA-15 presentó acidez tipo Lewis y Brønsted, produciendo p-cimeno resultante de una reacción de deshidrogenación, además de tolueno como producto de una reacción de desintegración, sin embargo los sitios ácidos tipo Brønsted responsables del proceso de desintegración se desactivaron rápidamente reduciéndose la formación de tolueno debido a la fuerte acidez del material sintetizado, la cual provoca el proceso de coquización y eventualmente la desactivación del catalizador. Por otra parte, el material Zn/SBA-15 que presentó solamente sitios ácidos de Lewis de acidez moderada, el cual mostró mayor selectividad de p-cimeno y actividad más estable. El óptimo rendimiento se obtuvo empleando Zn/SBA-15 (28% mol de Zn en relación Zn/Si), a 450°C, mientras que la conversión del di-penteno fue de 98.2%, y la selectividad a p-cimeno fue 88.3%.

Raju y col.² en 2007, optan por aplicar la SBA-15 como soporte para CeO₂-ZrO₂ al 25% y 75% mol respectivamente, para su aplicación en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno en presencia de CO₂, revelando que el material SBA-15 es uno de los soportes prometedores para el desarrollo de catalizadores CeO₂-ZrO₂ altamente activo y selectivo (10-20 veces mayor que la actividad de los óxidos individuales), obteniendo un 65% de conversión a 650°C a 4h de reacción y un 97% de selectividad a estireno.

La modificación de las propiedades ácidas de la SBA-15, también se ha utilizado para estudiar la conversión catalítica de carbohidratos a lactato de metilo mediante catalizadores

Zr-SBA-15. Yang y col. en 2016²¹ reportaron que la presencia de iones de circonio confiere una fuerte acidez tipo Lewis, así como una débil acidez tipo Brønsted al material mesoporoso obteniendo lactato de metilo, con rendimientos de hasta 42% y 44%, a partir de pentosa y hexosa respectivamente, en metanol a 240°C. Además, plantean que la relación molar utilizada Si/Zr (10-100) afectó profundamente la acidez Lewis, y por tanto la actividad catalítica y la selectividad a lactato de metilo. Estos materiales al presentar poros grandes, tienen la ventaja de inhibir los rendimientos de subproductos indeseables tales como furfural. Se menciona además que el incremento en la carga de circonio aumenta la resistencia ácida total del catalizador Zr-SBA-15; sin embargo, los autores señalan que la sobrecarga de circonio puede destruir la estructura mesoporosa de la sílice SBA-15.

1.2 Óxido de circonio.

Es conocido que el óxido de circonio o circonia (ZrO_2) asume tres estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cubica, dependiendo de la temperatura de calcinación¹⁴. En estado natural, la circonia tiene estructura monoclinica estable hasta 1150°C, conocida como circonia no estabilizada, por arriba de esta temperatura se transforma a su fase tetragonal. A temperatura superior de 2370°C, el óxido se transforma a la fase cúbica, la cual es estable hasta su temperatura de fusión alrededor de 2650°C (Figura 1.3).

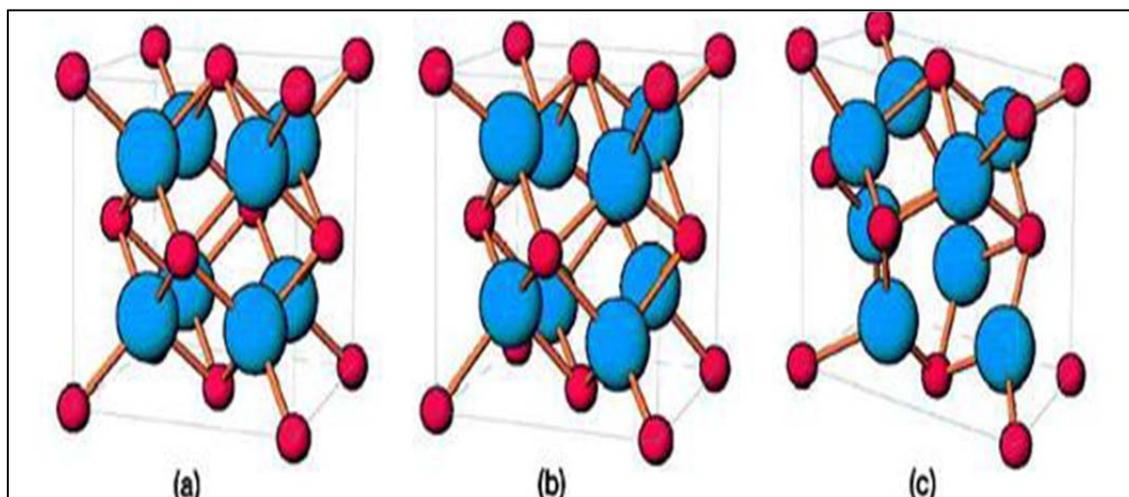


Figura 1.3 Estructuras del óxido de circonio (ZrO_2): a) Cubica, b) Tetragonal, c) Monoclinica¹³.

La transformación monoclinica-tetragonal está acompañada por un cambio de volumen del orden de un 4 a 8%, debido a un desplazamiento por cizalladura, lo cual ocasiona la fragilización del material. Con el fin de evitar la fractura de la circonia, se ha buscado estabilizar la estructura tetragonal a temperatura ambiente, lo cual se logra dopando la circonia con algunos óxidos; la circonia recibe entonces el nombre de circonia estabilizada y, dependiendo de la naturaleza y cantidad de óxido dopante utilizado, se puede obtener una fase cristalina tetragonal, cúbica o mezcla de ellas²⁰.

Desde hace varios años, el interés en la circonia pura en la catálisis se ha incrementado, debido a sus aplicaciones como catalizador, por su bifuncionalidad (ácida y básica) y sus propiedades oxidantes y reductoras⁶. El óxido de circonio modificado con sulfato (SO_4), por ejemplo, es utilizado como catalizador en diversas reacciones, entre ellas la deshidratación de alcoholes. En esta reacción en particular, la propiedad anfótera es de gran interés, presentando propiedades oxidantes y/o reductoras²².

La modulación de las propiedades ácido-base es de gran importancia, ya que se pueden reestructurar para maximizar la producción de un compuesto en particular. Por otra parte, se ha reportado que la principal desventaja del óxido de circonio para su uso como soporte, la representan su baja área específica ($25\text{-}85\text{ m}^2/\text{g}$) y su pobre estabilidad térmica¹⁵. Con la finalidad de resolver estas desventajas, se han realizado diversos estudios enfocados a obtener soportes a base de óxido de circonio con alta área específica, utilizando métodos de preparación alternativos. Una posibilidad para obtener soportes ZrO_2 de elevada área superficial, es combinar algunos óxidos de propiedades texturales apropiadas con el óxido de circonio. Un ejemplo de esto lo constituye la dispersión del óxido de circonio en la superficie de tamices moleculares mesoporosos, como el MCM-41 o SBA-15²³.

En este sentido Degirmenci y col.¹⁶, en 2007 reportaron la preparación de ZrO_2 puro y $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ injertados en SBA-15, introduciendo $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en disolución simultáneamente con TEOS en cargas de 5, 15, 25, y 30 % mol de ZrO_2 con respecto al contenido de SiO_2 . La fina distribución del óxido de circonio en estos materiales, se logró con cargas del 5-25% mol de ZrO_2 , siendo el 25% mol, la concentración con la que se

obtuvo la mayor fuerza ácida y un área superficial de 246 m²/g, concluyendo que con porcentajes mayores a 25% mol de circonia, el material pierde el alto ordenamiento característico de la SBA-15 por aglomeración del precursor.

En 2010, Dong y col.¹⁵ sintetizan microesferas de Zr-SBA-15, evaluadas en la deshidratación de metanol a 350°C. Los resultados indicaron que todas las muestras de Zr-SBA-15 presentaron poros a escala nanométrica, gran área superficial y acidez mejorada (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Propiedades texturales y fisicoquímicas de microesferas de Zr-SBA-15¹⁵.

Muestras	Área superficial BET, A/m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro, v/cm ³ ·g ⁻¹	Diámetro de poro, δ/nm	Relación Si/Zr	
				Gel	Producto
SBA-15	712.00	1.16	6.93	0.0	0.0
ZS01	676.00	0.67	5.82	0.1	0.1
ZS03	463.00	0.52	5.63	0.3	0.3
ZS05	431.00	0.46	5.42	0.5	0.5
ZS07	299.00	0.34	5.38	0.7	0.7
ZS09	230.00	0.32	5.02	0.9	0.8

Sin embargo, nanocristales de óxido de circonio aparecen dentro de los canales porosos y bloquean sitios ácidos parciales conforme el contenido de circonio aumenta, lo cual resulta en la disminución del área superficial y tamaño de poro de los catalizadores, así como en una débil degradación en la reacción de deshidratación de metanol a 350°C, cuya una máxima conversión fue de 70% y selectividad a dimetil éter del 90% para el catalizador con relación molar Zr/Si de 0.5, con sitios ácidos Brønsted y Lewis.

Por lo tanto, la combinación ZrO₂-SBA-15, es prometedora para las aplicaciones industriales en donde la acidez es esencial y se requieren sitios ácidos fuertes, lo que es característico reacciones de conversión de hidrocarburos, como la desintgración catalítica y/o isomrización de parafinas ligeras.

1.3 Ion fosfato.

De acuerdo con Gishti²⁴ (1984), el fosfato (PO_4^{3-}) ha sido propuesto para jugar el rol de soporte estabilizador en un catalizador. Por otra parte, F. Abbattista²⁵ en 1990 plantea que la introducción de pequeñas cantidades de fosfato en un óxido metálico, mejora sus propiedades ácidas, sin importar el tipo de compuesto fosfatado que se utilice, ya sea $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ o H_3PO_4 .

Actualmente, es conocido que el fosfato es un promotor catalítico de la circonia, con efectos similares a los iones sulfato o tungsteno, mejorando la estabilidad térmica, permitiendo una alta retención de área superficial, y presentando una alta temperatura de cristalización. Solo pocos estudios sobre circonia promovida con fosfato se encuentran en la literatura, en comparación con el número de publicaciones sobre circonia sulfatada, principalmente escasea información sobre estudios de circonia con fósforo que se enfocan a la caracterización fisicoquímica de sus propiedades²⁶.

Las circonias fosfatadas, son materiales atractivos por sus aplicaciones en intercambio iónico, conductividad, catálisis y adsorción molecular²⁷. Reacciones catalíticas que involucran isomerización de ciclopropano e isomerización de butano, se han reportado con estos catalizadores²³. Son materiales con una estructura bien ordenada, su capacidad para variar cationes de capa intermedia en un amplio rango permite su gran versatilidad en términos de la composición química y sus propiedades fisicoquímicas.

La α -circonia fosfatada, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, está compuesta de átomos de circonio en un arreglo semiplanar, unido por grupos fosfato por encima y por debajo del átomo plano de circonio. Cada uno de los tres átomos de oxígeno de un grupo fosfato está unido a un circonio diferente, lo que resulta en una coordinación geométrica octaédrica alrededor del circonio (Figura 1.4)²⁸.

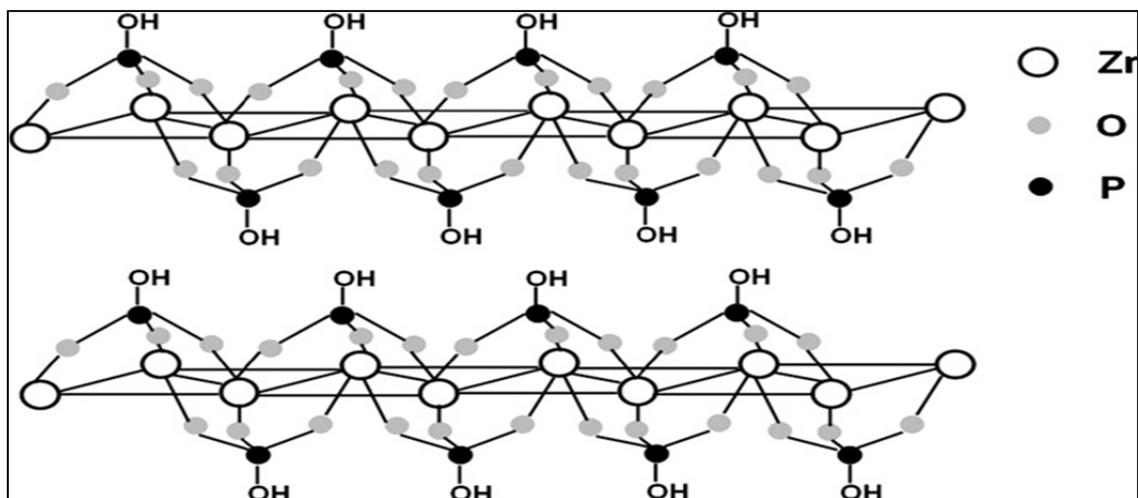


Figura 1.4 Estructura de la α -circonia fosfatada²⁸.

Las características superficiales de la α -circonia fosfatada, pueden ser modificadas por intercalación de cationes tales como Na (I), Li (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) y Zn (II), los cuales se difunden tomando el lugar de los iones hidrógeno, abriendo la posibilidad de ser aplicado como catalizador, intercambiador de iones, agente de inserción y sustrato para la inmovilización de materiales biológicos²⁸.

H. Mekhemer y cols.⁶, prepararon óxido de circonio fosfatado partiendo de dos fuentes del óxido, hidróxido de circonio y circonia cristalina, impregnándolas con una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ con la finalidad de introducir 6% peso de PO_4^{3-} en su estructura y calcinando a diferentes temperaturas (500-700°C) por 1 hora. Los resultados del análisis BET revelaron que el área de la circonia pura y de la circonia fosfatada están en función de la temperatura de calcinación; que la presencia de iones fosfato juega un importante papel estabilizando la fase tetragonal de la circonia, y que el área superficial de los materiales se estabiliza cuando se utiliza $\text{Zr}(\text{OH})_4$ como precursor.

En 1998, Yori y col.²⁹ estudiaron la influencia del contenido de fosfato sobre la actividad catalítica de la circonia, empleada para la isomerización de n-butano y n-heptano. Los resultados fueron comparados con los de catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. El fosfato fue añadido al $\text{Zr}(\text{OH})_4$ mediante una disolución de ácido fosfórico, a diferentes concentraciones (0.04, 0.3, 0.5 y 1 M), calcinando los materiales a 700 y 800°C, por 3 h

con flujo de aire, reportando que únicamente las muestras calcinadas a 800°C mostraron actividad catalítica. Para concentraciones bajas de PO_4^{3-} , el área superficial de los catalizadores fue mayor, mientras que para la concentración 1 M el área se reduce considerablemente, debido a que el ácido ataca a la circonia con una destrucción parcial de su estructura porosa. En la isomerización de n-C4, la actividad catalítica incrementa y la selectividad hacia el isobutano decrece cuando aumenta el contenido de fosfato. La circonia sulfatada en esta reacción, mostró mejor actividad (20%) que la circonia fosfatada (13.5%). En la isomerización de n-heptano, los mejores valores de actividad (8.5%) y selectividad (91%) fueron obtenidos con el catalizador fosfatado 0.5M. El material sulfatado presentó nuevamente valores de actividad más altos (13.5%), pero selectividad pobre para i-C7 (7%), concluyendo que la actividad catalítica se incrementa conforme aumenta la concentración de acidez en la disolución de impregnación.

Por otra parte, Zhang y col.²⁸ en 2010, reportaron la preparación de microesferas de α -circonia fosfatada por el proceso de secado por pulverización. Sus materiales fueron partículas de tamaño nanométrico, con un diámetro de 5-45 μm y una esfericidad de 0.80, cuya área superficial fue de 43.8 m^2/g , la cual fue mayor que la del polvo del α -circonia fosfatada, después un tratamiento térmico similar (36.2 m^2/g). Estos materiales se evaluaron en la reacción de acilación de ácidos grasos del metil éster (estearato de metilo) con etanolamina para dar como productos monoetanolamidas (de importancia comercial en la producción de biodiésel, y mezcla de ésteres de ácidos grasos). La actividad obtenida con las microesferas de circonia fosfatada fue alta en comparación con el óxido de circonio fosfatado en forma de polvo, obteniéndose 92.9% de conversión de estearato de metilo a 120°C durante 12 h. Un dato interesante es que el número de sitios ácidos de las microesferas de la α -circonia fosfatada, fue mayor que para el polvo, debido a sus propiedades texturales y alta área específica.

Muchos autores reportan la síntesis y evaluación de los materiales^{23, 30}, pero pocos trabajos que reporten su regeneración se encuentran en la literatura. En este sentido Martínez³¹ en 2012, presentó la actividad catalítica, la desactivación y la regeneración de óxidos de circonio puro y modificado con 15% peso teórico de fosfato a partir de ácido

fosfórico, y con la misma concentración teórica de sulfato a partir de ácido sulfúrico. El $ZrO_2-PO_4^{3-}$, fue más estable térmicamente, que el óxido de circonio sulfatado (SO_4^{2-}/ZrO_2), presentando mayor área específica, así como tamaños de cristal más pequeños que el catalizador SO_4^{2-}/ZrO_2 . El óxido de circonio fosfatado se probó en la deshidratación de 2-propanol a $360^\circ C$ por 1 h, arrojando una conversión de 70% y una selectividad hacia propileno del 100%.

1.4 Deshidratación de Metanol.

El metanol es una materia prima ampliamente usada en la química industrial. La reacción de metanol a hidrocarburos produce un rango muy amplio de productos, según sean las condiciones. La etapa de deshidratación de metanol a dimetil éter (DME) consiste en un proceso relativamente simple, eficiente y que requiere una baja inversión de capital, siempre y cuando haya disponibilidad de metanol.

El mecanismo básico de la reacción de conversión del metanol en hidrocarburos de bajo peso molecular corresponde a un equilibrio donde el metanol sufre una primera deshidratación, produciéndose el dimetil-éter (DME) y agua. La mezcla resultante constituida por metanol, agua y dimetil-éter a su vez se vuelve a deshidratar dando origen a la formación del enlace C-C dando olefinas ligeras. En la última etapa de la reacción, las olefinas ligeras se convierten en parafinas, aromáticos, naftalenos y olefinas más pesadas. La selectividad de esta última etapa está controlada por las condiciones en las cuales se produce la reacción (Figura 1.5)³².

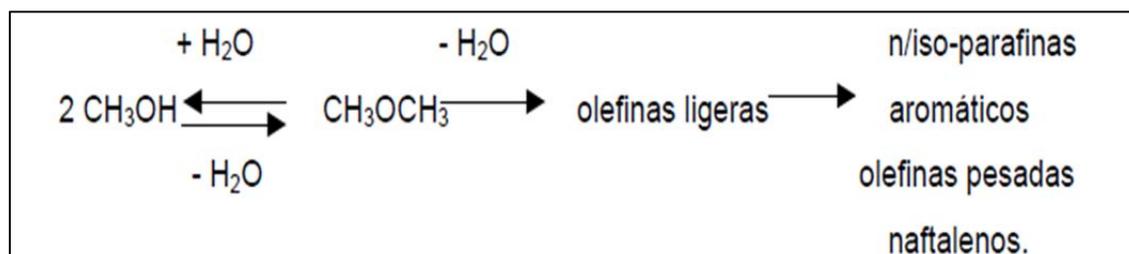


Figura 1.5 Reacción deshidratación de metanol³².

Esta reacción exotérmica, usualmente se lleva a cabo en fase gas empleando para ello un reactor de lecho fijo a presiones moderadas (1-20 bar) y temperaturas comprendidas entre 250 y 450°C; variables que dependen del sólido ácido empleado para llevar a cabo la deshidratación de metanol, los cuales típicamente son γ -Al₂O₃, sílice-alúmina o zeolitas^{33, 34}.

Existe un consenso general sobre el mecanismo de reacción que sucede en la primera etapa, el cual consiste en la formación de una especie intermedia: un metoxi protonado situado en la superficie del catalizador. Esta especie sufre un ataque nucleofílico del metanol produciendo dimetil-éter y agua. El mecanismo de la tercera etapa ocurre por el mecanismo clásico de los iones carbenos con la transferencia simultánea de hidrógeno (Figura 1.6). Sin embargo, el mecanismo de la segunda etapa, con la formación del enlace C-C, así como la naturaleza de los productos primarios de la reacción, han sido discutidas ampliamente y se han postulados diversos mecanismos³⁵.

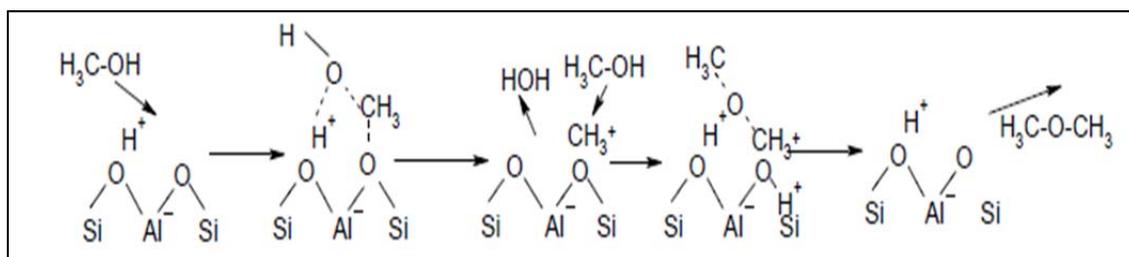


Figura 1.6 Mecanismo de reacción de metanol a dimetil éter³⁵.

A mediados de 1990, el dimetil-éter (DME) empezó a considerarse como un combustible potencial sustituto del diesel convencional, debido a su elevado índice de cetano (IC= 55-60) respecto al del diesel de refinería (IC= 45-50)³⁶. El DME, también conocido como metoximetano, es el éter más simple cuya fórmula química es CH₃OCH₃. Éste es un gas incoloro, químicamente estable, con un punto de ebullición de -25,1°C a presión atmosférica, y debido a que su presión de vapor es de 6.1 bar a 25°C, es un gas que resulta fácilmente licuable. También cabe añadir que el DME licuado, es un líquido incoloro cuya viscosidad es tan baja como la de la fracción licuada del petróleo (*liquefied petrol gas*, LPG).

Con base a estas propiedades, se ha incrementado el interés en la investigación sobre la síntesis u obtención de DME de diversas fuentes incluyendo el gas natural e incluso de biomasa³⁷.

En 1997, Xu y col.³⁸ estudiaron la conversión catalítica de metanol en éter dimetílico (DME) sobre catalizadores sólidos ácidos γ -Al₂O₃, H-ZSM-5, sílice-alúmina amorfa y circonia modificada con titanio. Todos los catalizadores fueron activos y selectivos para la formación de DME. Aunque H-ZSM-5 fue el más activo entre los catalizadores ensayados, su selectividad DME fue sólo del 20% a 280°C, debido a la presencia de sitios ácidos Brønsted fuertes los cuales llevaron a la formación de olefinas y por lo tanto, a la desactivación del catalizador; mientras que una sílice-alúmina amorfa con un contenido de sílice al 20% en peso y sitios ácidos Brønsted y Lewis de acidez menor a la H-ZSM-5 presentó el mejor comportamiento catalítico, sin observarse la formación de coque.

A pesar de que se ha reportado que las zeolitas H-ZSM-5 tienen alta resistencia al agua en la deshidratación de metanol a DME³³, estos materiales muestran una alta actividad inicial pero se desactiva lentamente con el tiempo debido a la fuerte acidez Brønsted que presentan, la cual promueve la polimerización de olefinas y lleva al bloqueo de los poros por formación de coque³⁹. Con base en este inconveniente, se abre la posibilidad de estudiar la modulación de la fuerza ácida de materiales.

Algunos autores como Yaripour y col.⁴⁰ han reportado que la formación de DME se relaciona principalmente con sitios con acidez débil y media. Materiales como zeolitas HY modificadas con Zr y Ni, han presentado una mayor estabilidad atribuida a una menor proporción de sitios ácidos fuertes en su superficie, obteniendo hasta un 86% de conversión con selectividad a DME del 65%⁴¹.

En la búsqueda de materiales que logren tener la ventaja de no bloquear sus poros por la formación de coque, se han descrito nuevos materiales aplicados en la deshidratación de metanol a DME, soportados sobre sílices mesoporosas como MCM-41 y SBA-15, indicando que la actividad para la deshidratación está relacionada con la disponibilidad de

sitios Brønsted que a su vez depende del tipo de modificador de soporte seleccionado durante la preparación del catalizador⁴².

Al modificar por ejemplo MCM-41 con Al (relación molar=30), se logran obtener materiales con gran área superficial y con sitios ácidos Brønsted y Lewis capaces de deshidratar metanol y obtener conversiones entre el 6-76%, con selectividad a DME hasta del 100%, sin la pronta desactivación del catalizador⁴³.

De esta forma, Dong y col.¹⁵ en 2010, deshidrataron metanol a 350°C, utilizando como catalizadores microesferas de Zr-SBA-15, obteniendo porcentajes de selectividad a DME mayores al 80% utilizando cargas de circonia de relación molar Zr/Si= 0.1-1. Todos sus materiales presentaron sitios ácidos Brønsted, los cuales de acuerdo con los autores son los necesarios para la conversión de metanol, así como sitios ácidos Lewis favorables para la selectividad a DME.

En base lo anterior, es interesante contar con un material catalítico selectivo a DME, que sea resistente a la desactivación y a las condiciones de regeneración, con bajas cargas de agente modificante que presente estabilidad térmica y estructural, con acidez modulada adecuada para efectuar la descomposición de metanol sin mostrar presentar pronta desactivación por deposición de coque.

1.5 Deshidratación de 2-propanol.

La reacción de deshidratación de 2-propanol es un modelo ampliamente utilizado para determinar la naturaleza ácido-báse de la superficie de los materiales catalíticos, sin embargo, también funge como técnica de caracterización para evaluar la acidez relativa de los catalizadores.

La mayoría de los autores establecen que el 2-propanol se deshidrata sobre sitios ácidos generando propileno o éter diisopropílico, y se deshidrogena sobre sitios básicos produciendo acetona⁴⁴⁻⁴⁶, esto de igual forma planteado por Pizzio en 1998⁴⁷. Sin embargo,

el uso de reacciones modelo no lleva a conocer sitios activos superficiales para sustentar que un catalizador es mejor que otro.

Por otra parte, la evaluación relativa de acidez mediante esta reacción evaluando γ - Al_2O_3 , ha indicado que la temperatura a la cual es activo el catalizador, puede indicar el tipo de sitios ácidos presentes⁴⁵. En este sentido, Pattnayak y col.⁷ en 2000, reportaron el estudio de $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$, identificando sitios ácidos Bronsted y sitios Lewis en los materiales con porcentajes bajos de fósforo (1-4% peso). Los materiales fueron probados en la deshidratación de 2-propanol a 250, 300, 350 y 400°C, usando N_2 como gas de arrastre, mostrando conversiones del 5-33% y selectividad a DME del 60% para la reacción a menor temperatura. Los mejores valores de conversión (52-100%) se lograron para la reacción evaluada a 400°C.

En 2010, García y col.⁵ reportaron la síntesis de óxido de circonio puro y modificado con molibdeno y tungsteno, sin resultados de actividad para la circonia en la deshidratación de 2-propanol, concluyendo que la concentración de sitios ácidos de estos materiales era menor que la de los materiales con molibdeno y tungsteno, de acuerdo a los resultados obtenidos de la titulación potenciométrica con n-butilamina. De igual forma Turek y col.⁴⁸ en 2012 utilizaron la conversión de alcohol isopropílico como reacción de prueba, para evaluar las propiedades de la superficie de catalizadores óxidos CuCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , NiFe_2O_4 , Co_3O_4 . Los resultados presentados sugieren que esta reacción de ensayo puede utilizarse no sólo para distinguir el tipo de centros activos sobre los que se desarrolla la reacción, sino también para determinar la resistencia de los mismos en base a las tasas de reacciones paralelas.

De acuerdo a lo anterior, la conversión del 2-propanol a temperaturas superiores a 250°C no fue de interés, puesto que se busca evaluar catalizadores a bajas temperaturas de reacción logrando reducir costos de reacción. Con base en lo reportado por autores anteriormente citados, se eligieron concentraciones del 1, 3 y 6% mol de circonio para el presente trabajo, ya que se conoce que a concentraciones bajas del metal, las características texturales y catalíticas de los materiales mejoran.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe de manera detallada la síntesis de cada uno de los catalizadores SBA-15 que se prepararon. Cabe mencionar que la principal aportación del presente proyecto, fue proponer una metodología diferente a lo reportado en la literatura para la incorporación del fósforo en SBA-15. Además, se describen las técnicas de caracterización aplicadas para la evaluación de los mismos, así como el proceso de su evaluación catalítica.

2.1 Síntesis del material SBA-15.

La síntesis del material SBA-15, inició con la mezcla de una disolución de ácido clorhídrico (HCl) a concentración 1.5 M, Pluronic 123 (P123) y Tetraetil ortosilicato (TEOS), de acuerdo a lo reportado por Zhao y col.¹. Esta mezcla se mantuvo a una temperatura de 40°C, con agitación constante durante 24 h (Figura 2.1).

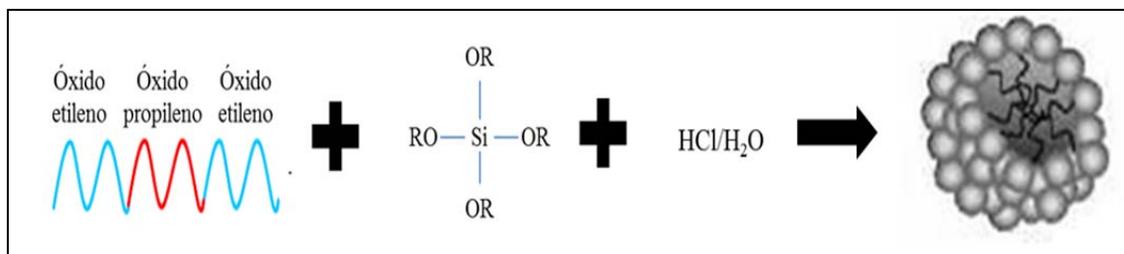


Figura 2.1 Mezclado y reorganización micelar.

Posteriormente, la mezcla obtenida se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 100°C de temperatura, durante 24 h (Figura 2.2). Al finalizar el tratamiento hidrotérmico, se recuperó el producto mediante filtración, realizando lavados con agua desionizada, para a continuación secar el sólido obtenido a temperatura ambiente por un periodo de 12 h.

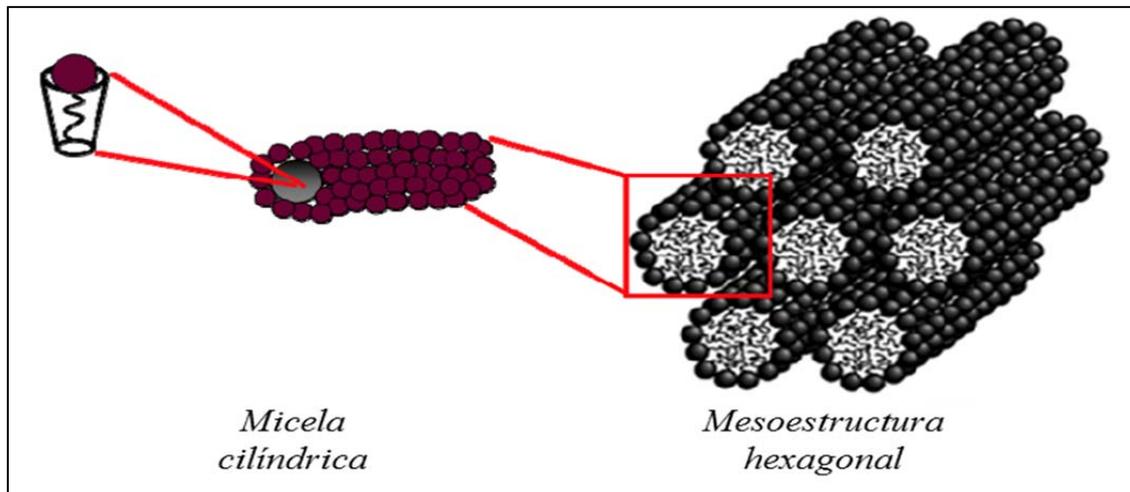


Figura 2.2 Condensación de las especies de silicio y formación de la mesoestructura hexagonal¹².

Después de lo anterior, el material se calcinó en flujo de aire, utilizando una rampa de temperatura, hasta alcanzar los 550°C, manteniéndola así por un periodo de 6 h, obteniéndose finalmente el producto deseado en forma de polvo (SBA-15) cuya estructura típica se presenta en la Figura 2.3. En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente la preparación de la SBA-15.

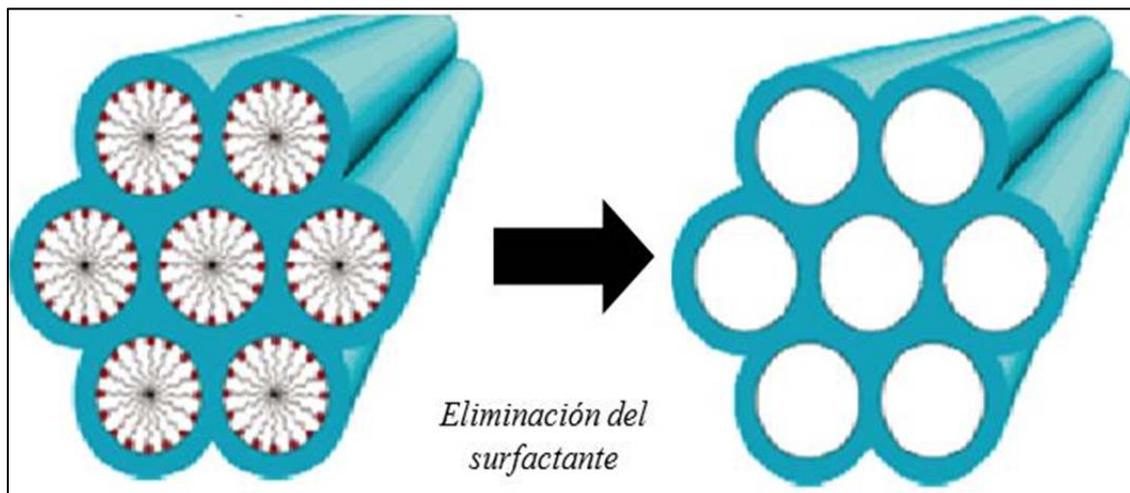


Figura 2.3 Eliminación del surfactante de la mesoestructura hexagonal¹².

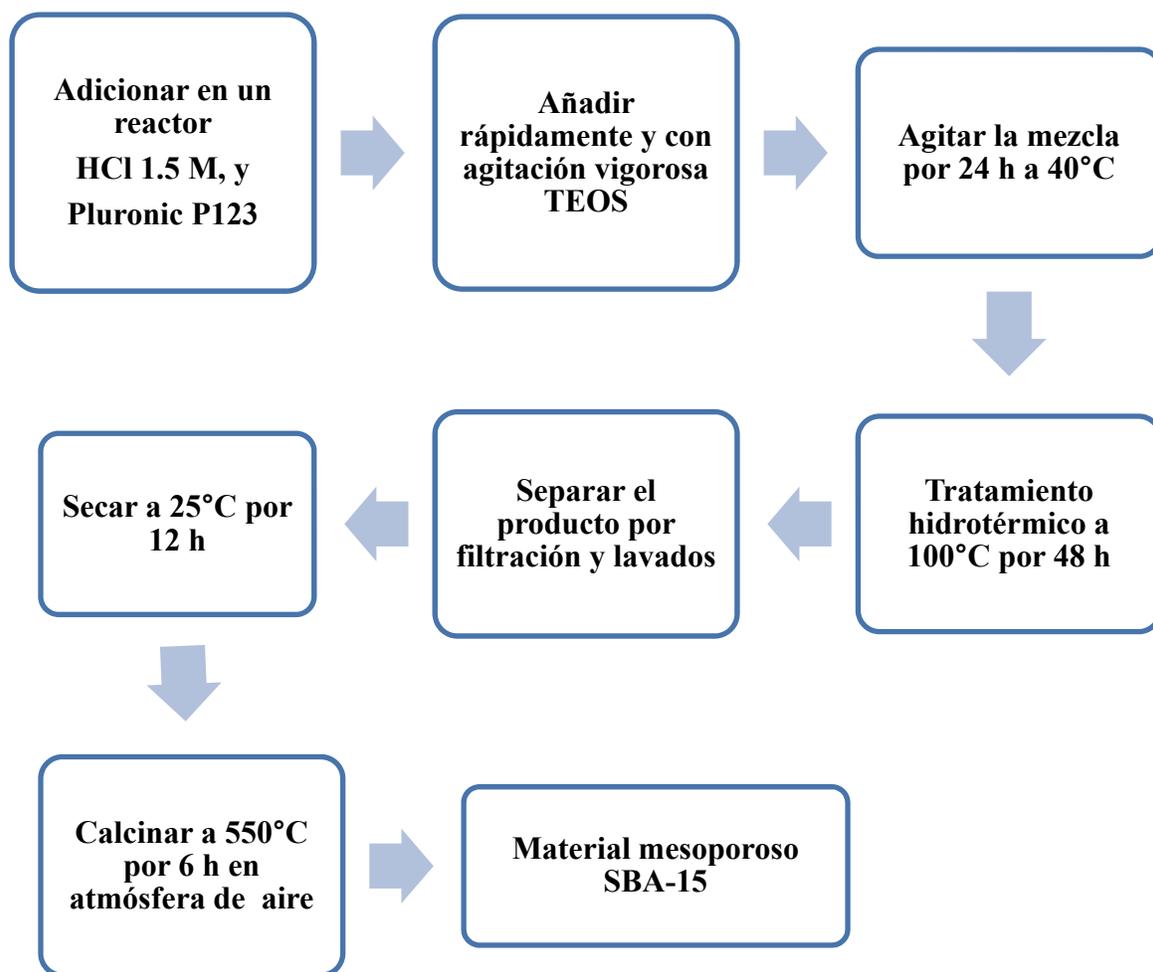


Figura 2.4 Diagrama de flujo para la síntesis de la SBA-15.

2.2 Síntesis del material SBA-15 modificado con ZrO_2 .

La síntesis del material modificado ZrO_2 /SBA-15 se llevó a cabo con el mismo procedimiento que el utilizado para la SBA-15, mezclando una disolución de HCl 1.5 M, Pluronic P123, realizando una modificación para la introducción del precursor de circonio. Cuando la mezcla anterior estuvo homogenizada, se agregó el TEOS junto con oxiclورو de circonio octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) al 1, 3, y 6% mol respecto a la relación Zr/Si de manera simultánea, de acuerdo a la síntesis realizada por Degirmenci y Zhang^{16, 23}. La Figura 2.5 muestra el procedimiento de preparación de los materiales ZrO_2 /SBA-15.

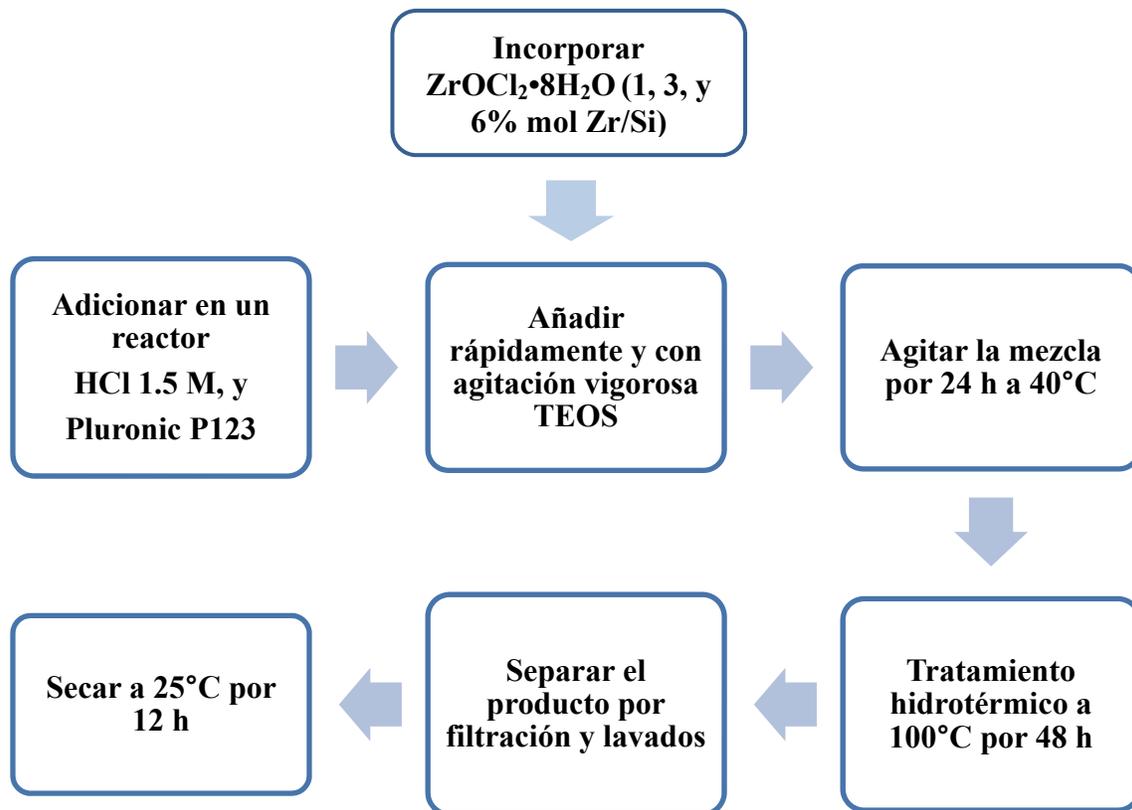


Figura 2.5 Diagrama de flujo para la síntesis del $ZrO_2/SBA-15$.

2.3 Síntesis del material $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$:

Para la síntesis del material modificado con fósforo, denominado $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$, se continuo el procedimiento utilizado para obtener el material $ZrO_2/SBA-15$, proponiendo un método de impregnación de fósforo diferente a lo reportado por Zhang y col.⁴⁹ en 2010, que prepararon SBA-15 por fase líquida graftada con circonia fosfatada, mezclando circonia con fósforo por separado para después agregar esta mezcla mediante agitación mecánica a la SBA-15.

En este caso, se optó por incorporar el fósforo en el material $ZrO_2/SBA-15$ sin estructurar. Una vez secos los materiales con diferentes concentraciones de circonio, cada uno de ellos se impregnó en una disolución de $(NH_4)_2HPO_4$ agitada mecánicamente, para

obtener tres materiales con 9% mol de fósforo respecto a la relación P/Si. La Figura 2.6 ilustra la preparación de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$, mientras que la Tabla 2.1 resume la nomenclatura utilizada para cada material.

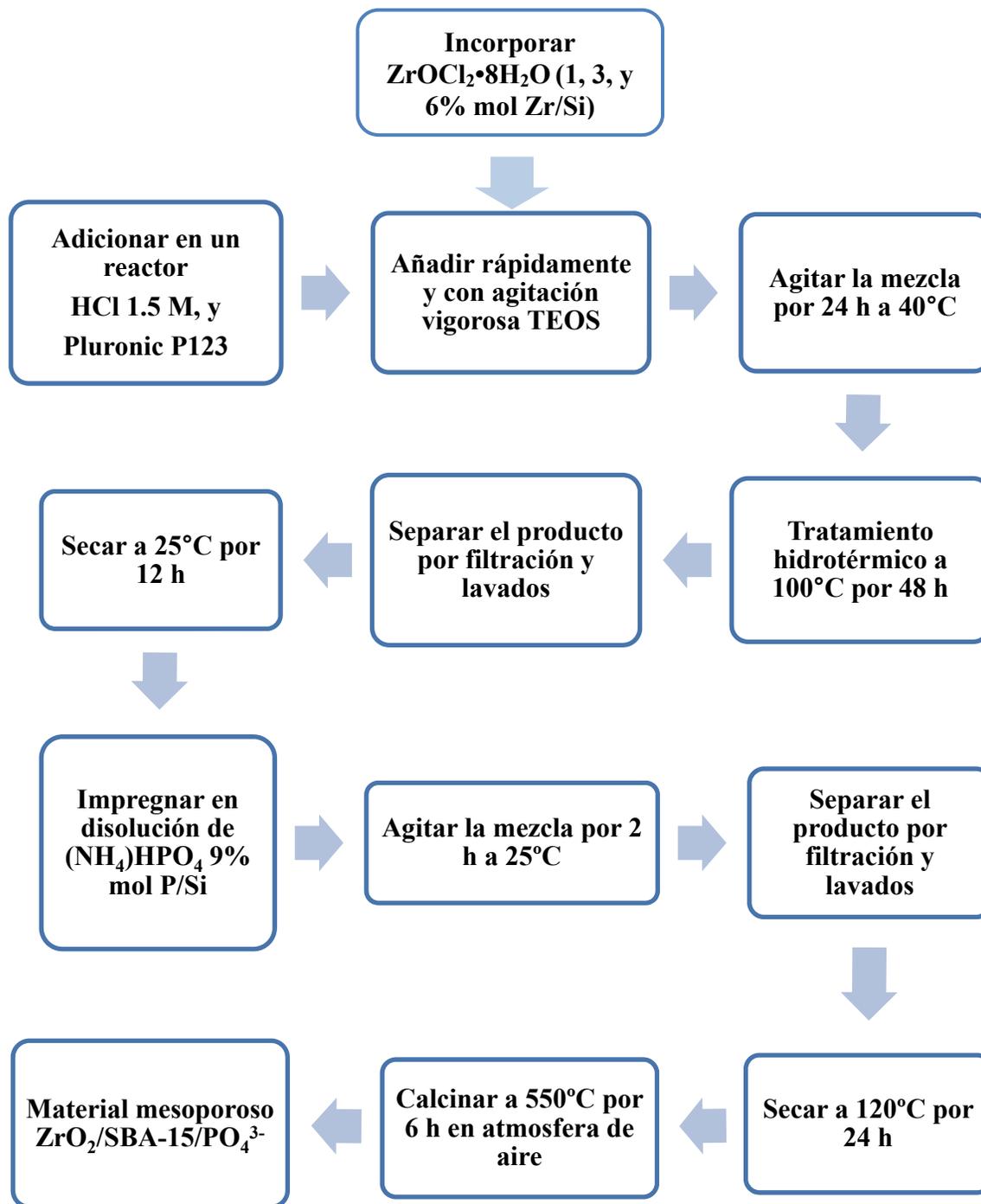


Figura 2.6 Diagrama de flujo para la síntesis del $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Nomenclatura	Descripción
SBA-15	Catalizador SBA-15 puro
(1)ZrO₂/ SBA-15	Catalizador SBA-15 modificado con 1% mol de Zr
(3)ZrO₂/ SBA-15	Catalizador SBA-15 modificado con 3% mol de Zr
(6)ZrO₂/ SBA-15	Catalizador SBA-15 modificado con 6% mol de Zr
(1)ZrO₂/ SBA-15/ PO₄³⁻	Catalizador SBA-15 modificado con 1% mol de Zr y 9% mol de P
(3)ZrO₂/ SBA-15/ PO₄³⁻	Catalizador SBA-15 modificado con 3% mol de Zr y 9% mol de P
(6)ZrO₂/ SBA-15/ PO₄³⁻	Catalizador SBA-15 modificado con 6% mol de Zr y 9% mol de P

2.4 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los materiales sintetizados se describen brevemente a continuación.

2.4.1 Análisis térmicos (TGA-DTG).

El análisis termogravimétrico (TGA), se define como la técnica con la que se mide el peso de una determinada muestra frente al tiempo o frente a la temperatura, mientras ésta se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. La muestra es colocada dentro de un platillo o portamuestras (los más comunes con de alúmina o platino, Figura 2.7), el cual se sitúa en contacto o lo más próxima a un sensor que detecta la temperatura y sus cambios a lo largo del experimento.

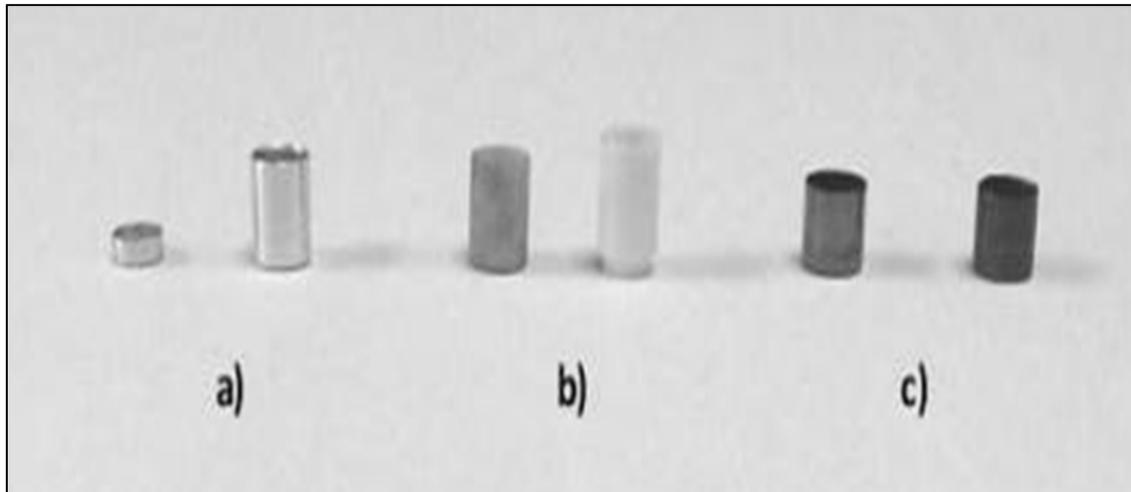


Figura 2.7 Portamuestras de a) Aluminio, b) Alúmina, c) Platino.

En seguida, la muestra a analizar se coloca dentro de un horno, donde la atmósfera es completamente controlada, de forma que se eviten reacciones indeseadas con otros gases. Una electrobalanza registra las pérdidas de masa que se producen en la muestra por efecto del calentamiento. Los datos recogidos por el sensor y la información sobre la masa o pérdida de masa, son procesados por el sistema y son mostrados en la pantalla del equipo en forma de curva o gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica.

Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al tiempo (t) o a la temperatura (T), es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la T del máximo, que es la T de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general^{50, 51}.

Esta técnica de caracterización fue empleada para estudiar la estabilidad térmica y propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. Los análisis se realizaron en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) Campus II, en un analizador térmico TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA (Figura 2.8), utilizando una masa de catalizador previamente seco de 10 mg, y flujo de aire extra-seco de 40 ml/min. La muestra

fue sometida al tratamiento a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min, desde temperatura ambiente (~25°C) hasta 900 °C.



Figura 2.8 Analizador térmico TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA.

2.4.2 Difracción de rayos X (DRX).

El método de difracción de rayos X (DRX), desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos, y sobre su ordenamiento y espaciado de los átomos. Es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química⁵².

Los rayos X, son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía, o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal, formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, es la difracción del haz. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 2.9.

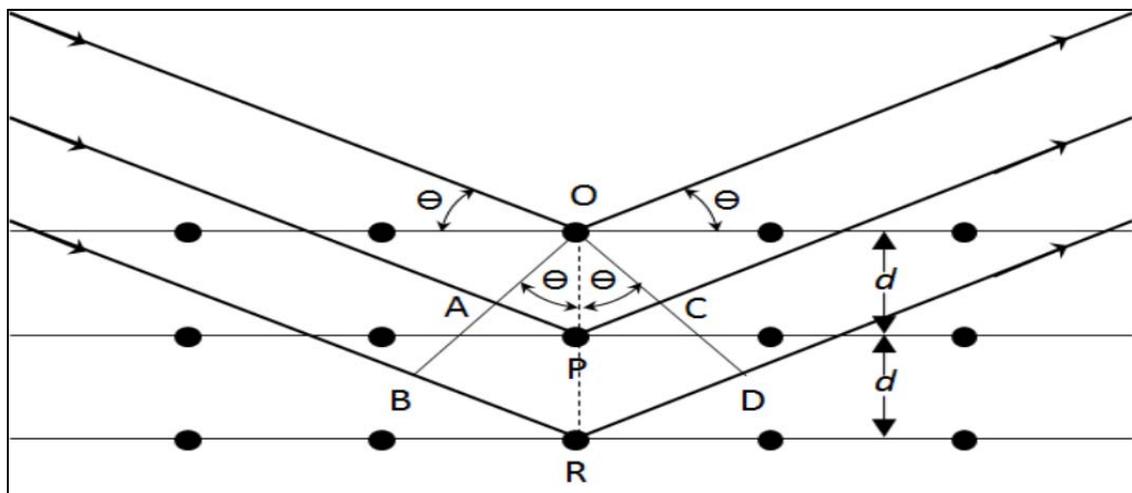


Figura 2.9 Interacción de los rayos X con la superficie de un material⁵².

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R (Figura 2.9). Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ec. 1}$$

Esta condición de la Ecuación 1 es la llamada *Ecuación de Bragg*, donde n es un número entero que representa el orden de la difracción, y d es la distancia interplanar del cristal. Está ecuación señala que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de la Ecuación 2; para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ec. 2}$$

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- ✓ Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- ✓ Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo, van colocadas en un portamuestras que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta un detector móvil rayos X que, para cada ángulo 2θ , registra la intensidad permitiendo obtener el difractograma propio del material.

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino, se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de

difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg; la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos⁵².

La difracción de rayos X, permitió identificar las fases cristalinas que poseen los catalizadores sintetizados, así como su cristalinidad. Los DRX a bajos ángulos (entre 0 y 10° en la escala 2θ), se emplearon para identificar las fases de la SBA-15; por otra parte, para la identificación de las fases cristalinas del óxido de circonio se utilizó la difracción de rayos X a ángulo alto (entre 20 y 90° en la escala 2θ). Los análisis se realizaron en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Chihuahua, en un equipo Panalytical X'PertPRO Siemens D5000.

2.4.3 Fisisorción de nitrógeno (método BET).

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller para la determinación del área superficial de materiales sólidos, es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno (N_2), se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van Der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del

volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución⁵³.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- ✓ No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- ✓ No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- ✓ Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la Ecuación 3:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa, y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la Ecuación 4; donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²)^{53, 54}.

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{Ec. 4}$$

Los análisis de fisisorción de nitrógeno para los catalizadores sintetizados en este trabajo, se realizaron en un equipo Quantachrome Autosorb-iQ (Figura 2.10). El área

específica de los catalizadores se determinó mediante adsorción de nitrógeno aplicando una isoterma tipo BET. Adicionalmente el volumen de poros y diámetro de poros también fueron determinados, mediante el método BJH.



Figura 2.10 Equipo de adsorción de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-iQ.

2.4.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La fuente primaria de la radiación infrarroja es el calor o radiación térmica. Cualquier objeto que tenga una temperatura superior al cero absoluto (-273 K o 0°C), irradia ondas en la banda infrarroja, incluso los objetos que consideramos muy fríos emiten en el infrarrojo. Cuando un objeto no es lo suficientemente caliente para irradiar ondas en el espectro visible, emite la mayoría de su energía como ondas infrarrojas.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la zona de microondas, tal como se muestra en la Figura 2.11. La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada

región infrarroja media. La utilización de la región IR lejana (Far Infrared, FIR), entre 650 y 200 cm^{-1} , se ha ampliado considerablemente en los últimos decenios, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles).

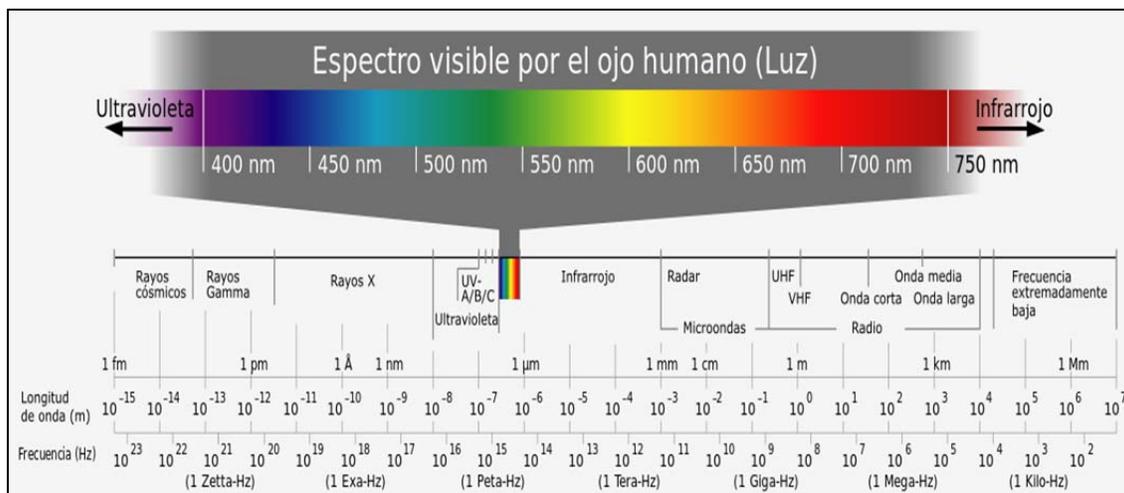


Figura 2.11 Región infrarroja del espectro electromagnético.

Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopía IR en la determinación estructural.

La técnica IR se puede aplicar en determinaciones cuantitativas basadas en la ley de Beer. El cumplimiento de esta ley se logra si la anchura nominal de la radiación de excitación es mucho menor que la anchura de la banda de absorción. Esta relación es con frecuencia poco favorable en IR, donde las bandas de absorción son mucho más finas que en la zona ultravioleta visible (UV-Vis). Pueden también presentarse problemas con la reproducibilidad de los espectros por las dificultades inherentes a la preparación de muestras en IR. No obstante, estas dificultades pueden solventarse con un trabajo más cuidadoso que el usual en las determinaciones cuantitativas en UV-Vis⁵⁴.

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo Perkin–Elmer Spectrum 100 (Figura 2.12), mediante la técnica de reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance: ATR) con cristal de diamante. La espectroscopía de infrarrojo se empleó para obtener información relacionada con los grupos funcionales presentes en los catalizadores preparados, en especial para identificar los grupos relacionados con fósforo, introducidos al óxido de circonio por impregnación, así como para observar la presencia de materia orgánica presente después de la calcinación.



Figura 2.12 Espectrómetro Infrarrojo Perkin–Elmer Spectrum 100.

2.4.5 Titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

En la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina, el potencial (E) del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA), y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n -bta/ g_{cat}). La concentración de sitios ácidos en el sólido se puede clasificar de acuerdo con la siguiente escala, reportada por Cid y col.⁵⁵: $E > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E < 0$, y para $E > -100$ mV (sitios muy débiles).

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un disolvente no acuoso, que se valora con una solución de una amina en el mismo disolvente no acuoso. La variación potencial de electrodo es una función del entorno en el que el electrodo se sumerge.

Mediante la aplicación de esta técnica se identificó la máxima fuerza acida (MFA) de los materiales sintetizados, utilizando como agente titulante una disolución de n-butilamina (Aldrich) 0.025M (n-BTA), manejando una masa de catalizador de 100 mg, disueltos en 50 ml de acetonitrilo mediante agitación mecánica durante tres horas. La técnica se siguió acuerdo a lo reportado por Cid⁵⁵ en 1985, utilizando un potenciómetro Hanna para la toma de lecturas. La neutralización de los sitios ácidos se obtuvo adicionando 0.2 ml del titulante cada dos minutos aproximadamente, hasta observar que no hubiese variación apreciable en la gráfica obtenida, lo cual indica que la neutralización ha finalizado.

2.4.6 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina).

Esta técnica de caracterización permitió identificar la naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores sintetizados. La piridina se adsorbe en los distintos tipos de sitios ácidos de las muestra en diferentes coordinaciones lo cual permite identificar sitios ácidos Lewis o Brönsted.

La técnica consiste en colocar en una celda (domo) una pequeña cantidad de muestra previamente seca, asegurándose de que el domo se encuentre completamente cerrado, para realizar un pre-tratamiento con flujo de nitrógeno (N₂), utilizando una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, desde temperatura ambiente (~25°C) hasta 500°C.

Una vez alcanzados los 500°C, se mantiene la muestra en flujo de N₂ durante un periodo de 30 minutos aproximadamente. Concluido este tiempo, se toma lectura de Background, cada 50°C, descendiendo la temperatura desde los 500°C hasta temperatura ambiente. Al alcanzar la temperatura ambiente, se realiza la inyección de piridina (~0.1 ml), para proceder a tomar lecturas cada 50°C, incrementando la temperatura hasta alcanzar nuevamente los 500°C. De esta forma, se logran obtener los gráficos que revelan la presencia o ausencia de sitios ácidos en el material.

Los análisis se realizaron en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), en la Facultad de Ciencias Químicas, en un equipo Bruker Vector 22 (Figura 2.13),

acondicionado con una cámara DRP Harrick Scientific, con un domo (HVC), acoplado a un controlador de temperatura, operando en un rango de 25-500°C, con flujo de N₂.

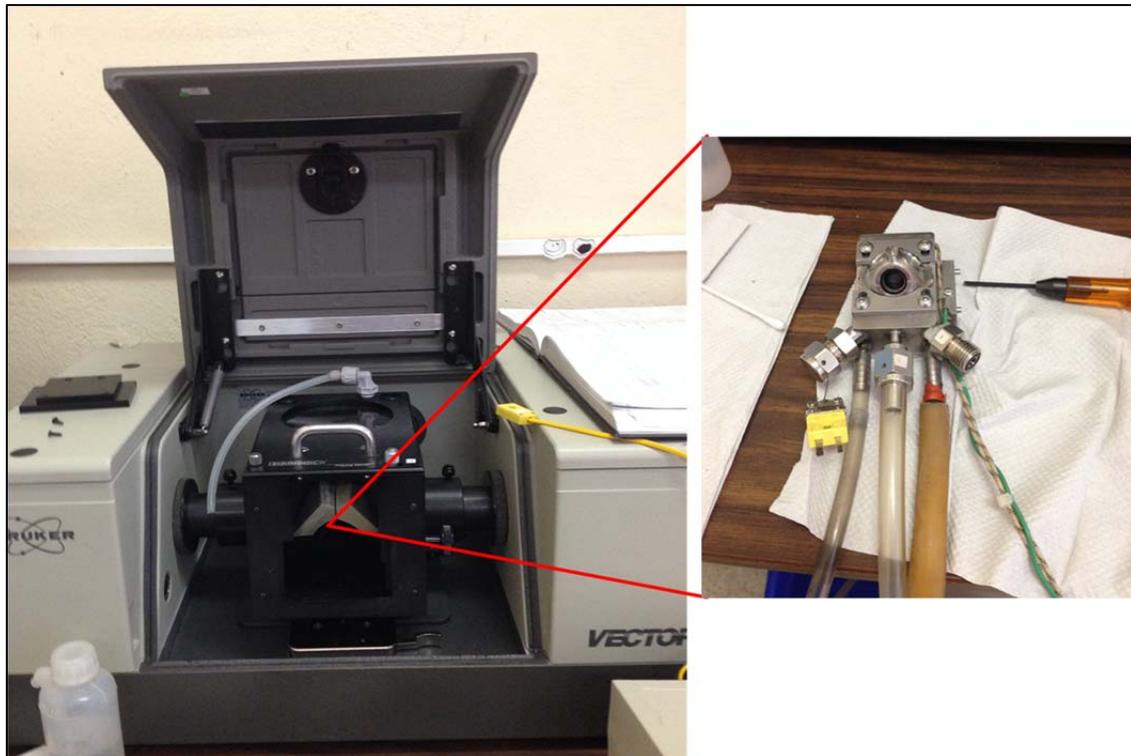


Figura 2.13 Espectrómetro infrarrojo Bruker Vector 22 y domo para inyección de piridina.

2.4.7 Termodesorción programada con n-Butilamina (TPD de n-BTA).

La técnica de termodesorción programada con n-butilamina (TPD de n-BTA), es una técnica de fácil aplicación y bajo costo, que da información de la fuerza de los sitios ácidos, su distribución así como la acidez total. Esta técnica no está tan difundida como el TPD de amoníaco, pero sigue el mismo principio.

Consiste en la adsorción de la molécula de n-butilamina sobre el material de interés, mediante flujo de nitrógeno. La impregnación de la n-butilamina se lleva a cabo durante 1 hora, la muestra es sometida a una elevación lineal de temperatura, para poder observar el decremento de la masa de la muestra impregnada con n-butilamina, contra una muestra sin impregnación. Lo anterior es efectuado a presión atmosférica en un sistema de flujo dentro

del intervalo de temperaturas en la que desaparece la fisorción y se inicia la quimisorción de la n-butilamina, siendo la temperatura final del análisis la del tratamiento o calcinación del catalizador a evaluar.

Esta caracterización permite determinar la acidez total, así como la distribución de sitios ácidos de un material, observando las distribuciones en un amplio intervalo de temperatura, permitiendo clasificarlos de acuerdo a la magnitud de su fuerza ácida en función de la temperatura a la que se desorbe la molécula de n-butilamina. En la superficie de un sólido, generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza, y por tanto, la desorción desde los centros se produce a diferente temperatura⁵⁶.

Estos análisis fueron realizados en CIMAV unidad Chihuahua, en un equipo de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido SDT Q600 TA Instruments DSC Q200 TA Instruments (Figura 2.14).



Figura 2.14 Analizador termogravimétrico SDT Q600/DSC Q200 TA Instruments.

2.4.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Microscopía electrónica de barrido (SEM), es una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Se basa en el

principio de la microscopía óptica, en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra (generalmente dispersa en una rejilla de oro o carbón), el cual recorre la superficie de la muestra transduciendo las señales que emanan a un detector, que las transforma en corrientes eléctricas para formar una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes^{57, 58}.

La morfología de los materiales sintetizados se analizó mediante esta técnica, adicionalmente se realizó un análisis cuantitativo para identificar el contenido de los diversos elementos que conforman la muestra. La mayoría de los análisis de microscopía electrónica y análisis por SEM-EDS se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima, utilizando un equipo JOEL JSM-7401F (Figura 2.15)



Figura 2.15 Microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7401F.

2.4.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. En la Figura 2.16 se presentan esquemáticamente los componentes del microscopio electrónico de transmisión convencional.

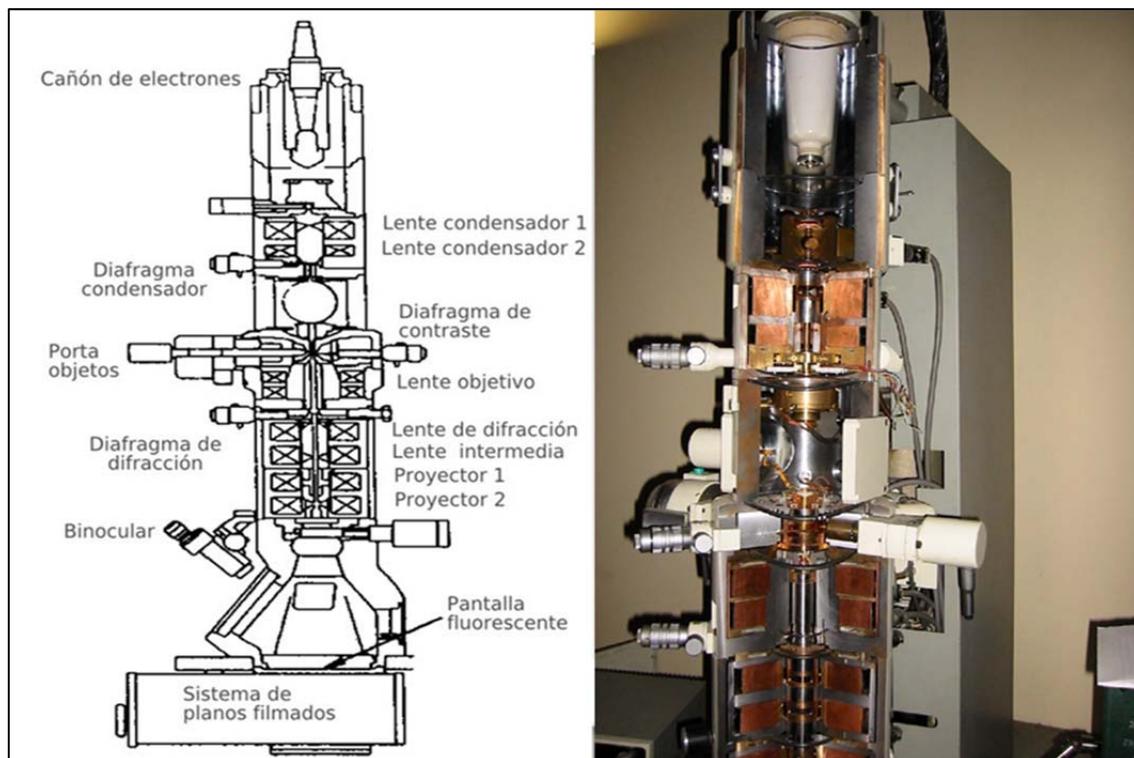


Figura 2.16 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química. Estas señales son electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, lo que permite un análisis químico.

Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos: 1) transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y 2) difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia (Figura 2.17).

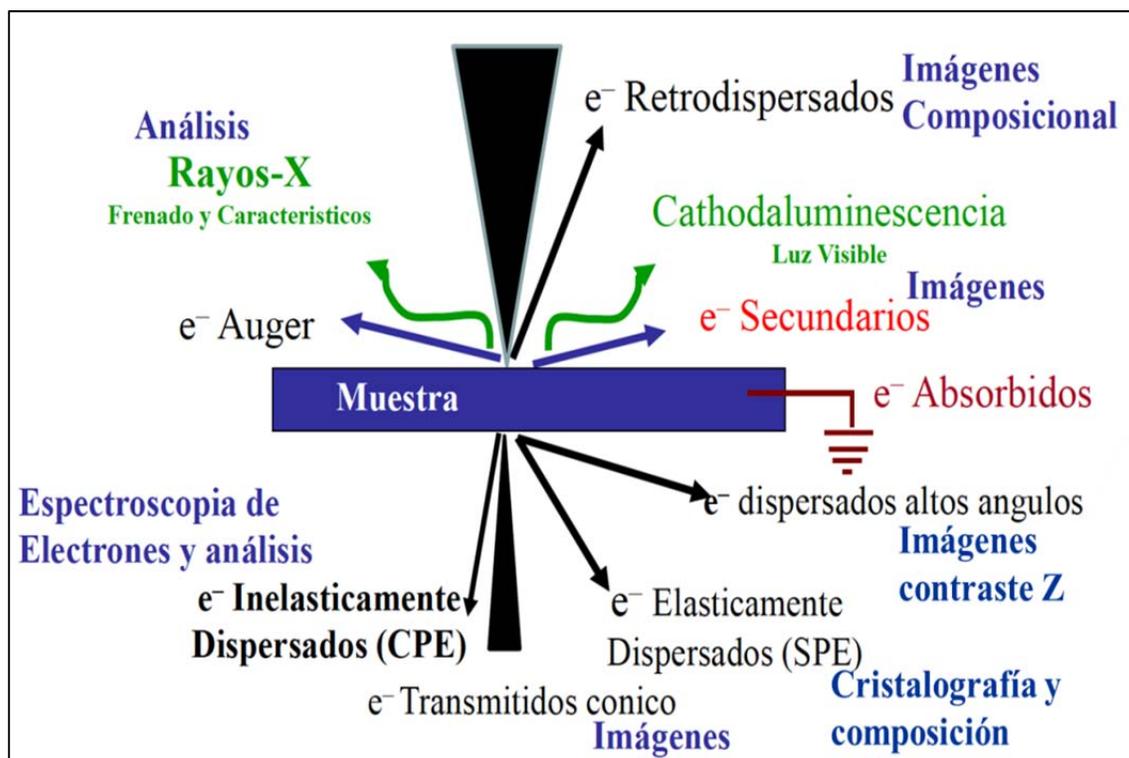


Figura 2.17 Esquema de la interacción de electrones con la materia.

Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción. El análisis de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho, los patrones de difracción son la huella digital de ésta.

La caracterización de los catalizadores fue realizada en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL JEM-2200FS del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, unidad Chihuahua (Figura 2.18).



Figura 2.18 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS.

2.4.10 Evaluación catalítica.

Se determinó la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la deshidratación de metanol y 2-propanol. Inicialmente se realizó un barrido de temperaturas hasta determinar la temperatura mínima a la cual se tiene actividad.

Para llevar a cabo las reacciones se utilizó un reactor de cuarzo en forma de “U” (Figura 2.19), cargando 100 mg de catalizador previamente seco. Una vez colocada la muestra, el reactor es inmerso en un horno conectado a un controlador de temperatura. La temperatura de saturación para cada alcohol fue de 10°C, utilizando un saturador de vidrio sumergido en un baño de enfriamiento.

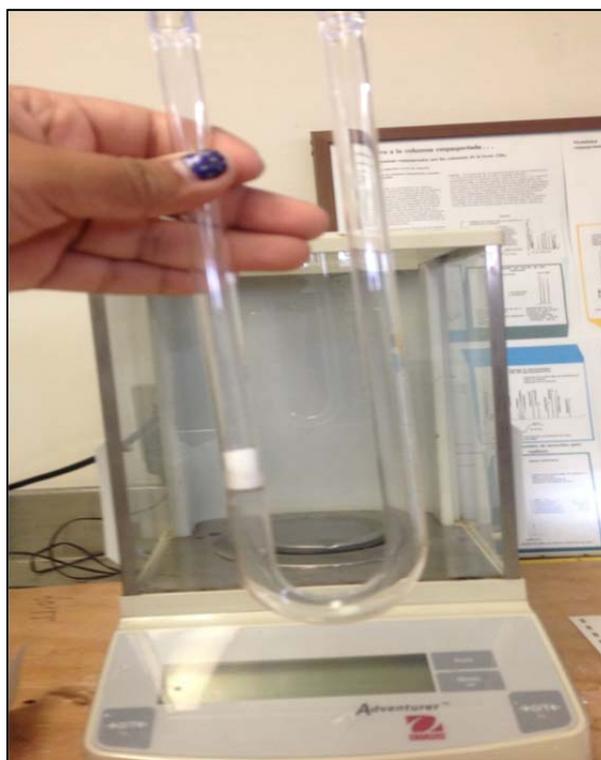


Figura 2.19 Reactor “U” para evaluación catalítica.

Las reacciones se llevaron a cabo saturando nitrógeno con 0.5 g/h de 2-propanol, y 0.3 g/h de metanol, en una microplanta de flujo continuo conectada a un cromatógrafo de gases Varian Star 3400Cx, acoplado a una columna Porapak QS con temperatura de 35°C y

detector a 200°C. En la Figura 2.20, se muestra un diagrama de la microplanta utilizada para la evaluación catalítica.

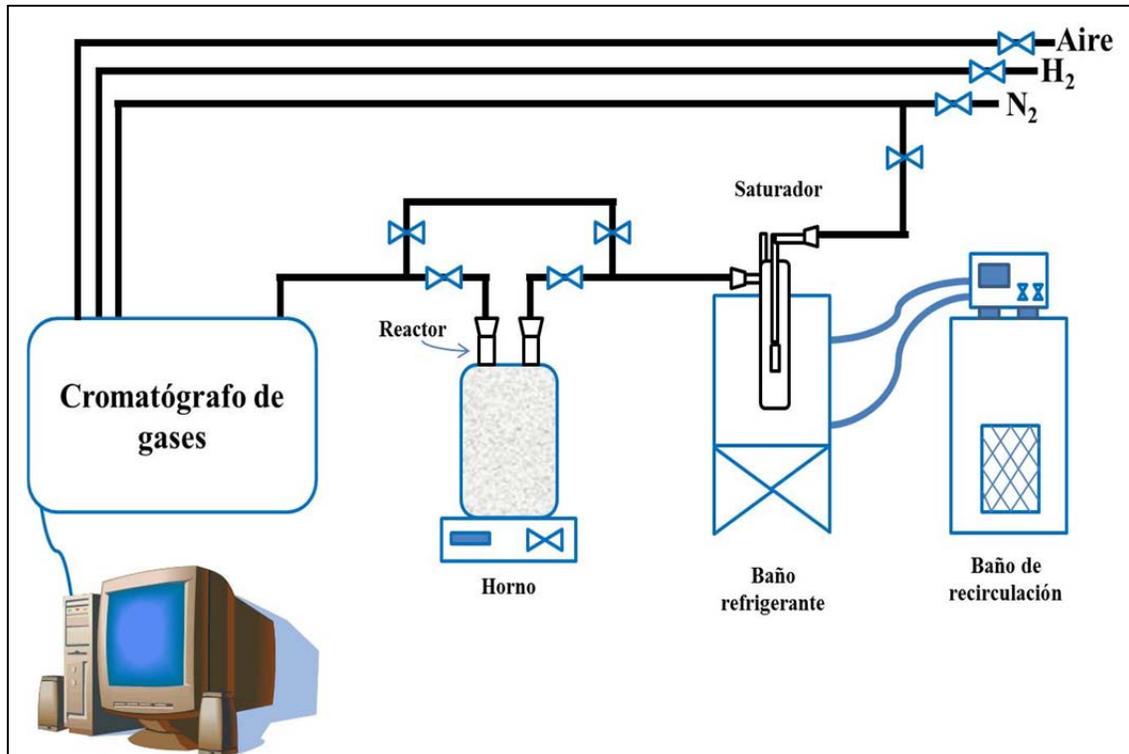


Figura 2.20 Esquema de microplanta para la evaluación catalítica.

CAPÍTULO III

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización para conocer las propiedades fisicoquímicas, texturales y catalíticas de los materiales sintetizados, se describen en este capítulo. Algunas de las caracterizaciones se realizaron mediante estancias académicas llevadas a cabo en las siguientes instituciones: Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Chihuahua, y Universidad de Colima.

3.1 Análisis termogravimétricos (TGA-DTG).

Mediante la combinación de análisis TGA-DTG se evaluaron los cambios asociados a pérdidas de peso de los catalizadores sintetizados. Los termogramas de la Figura 3.1, presentan las curvas a) TG y b) DTG correspondientes a la SBA-15, en donde se observa un 60% de pérdida de peso total, en el rango de temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) a 550°C .

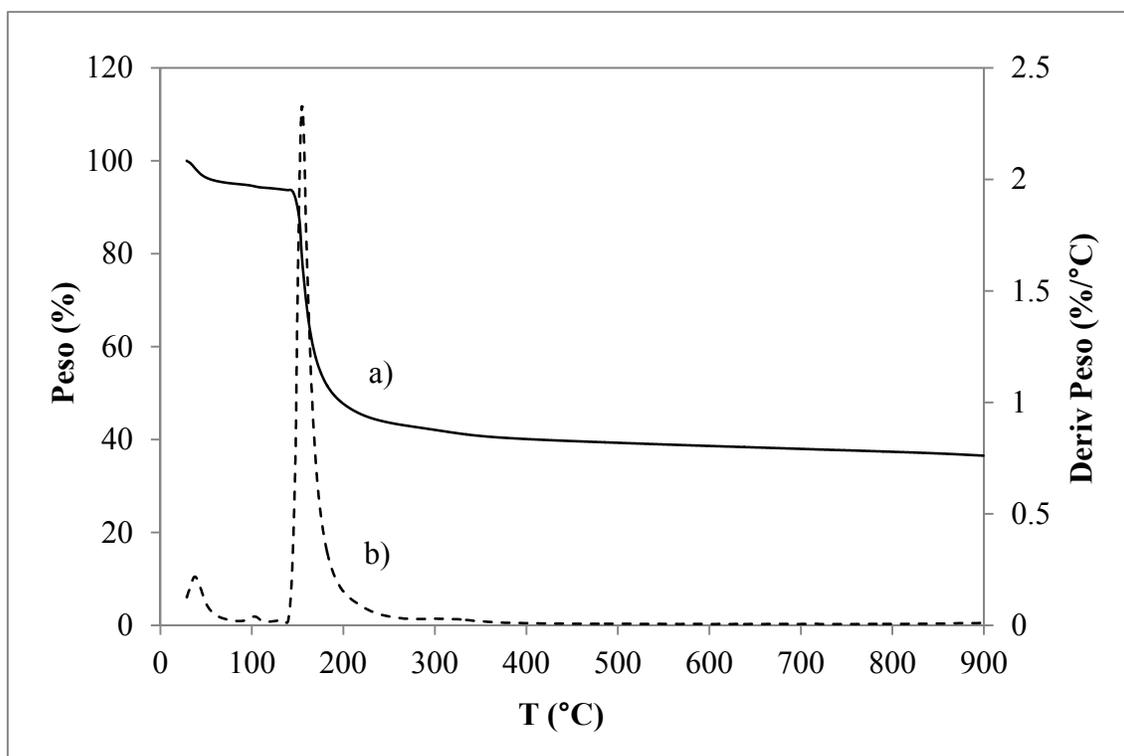


Figura 3.1 Perfiles a) TG, b) DTG de la SBA-15.

La primera pérdida en peso que se observa, está comprendida entre 25-130°C, y corresponde alrededor de un 5% del total. De acuerdo a lo reportado por Hua y col. en 2001²⁰, esta pérdida de peso está asociada a la desorción de agua fisisorbida: en 2006 Mirji y cols.⁵⁹ lo confirman en sus resultados de análisis térmicos de SBA-15.

La segunda señal está relacionada con una pérdida de peso de 55%, la cual se atribuye a la descomposición de materia orgánica proveniente del P123, y a la deshidroxilación de grupos silanol (Si-OH) de la superficie del material por el desglose de la red mesoporosa de la SBA-15. Ambas señales asociadas a las pérdidas de peso, se aprecian de forma más definida en el perfil DTG con máximos localizados en 40 y 154°C^{59, 60}.

Para el material SBA-15 modificado con 1 y 3% peso teórico de óxido de circonio (Figura 3.2 y 3.3), se puede observar que los termogramas revelan una pérdida de peso total del 55%, en el rango de temperatura ambiente hasta los 550°C.

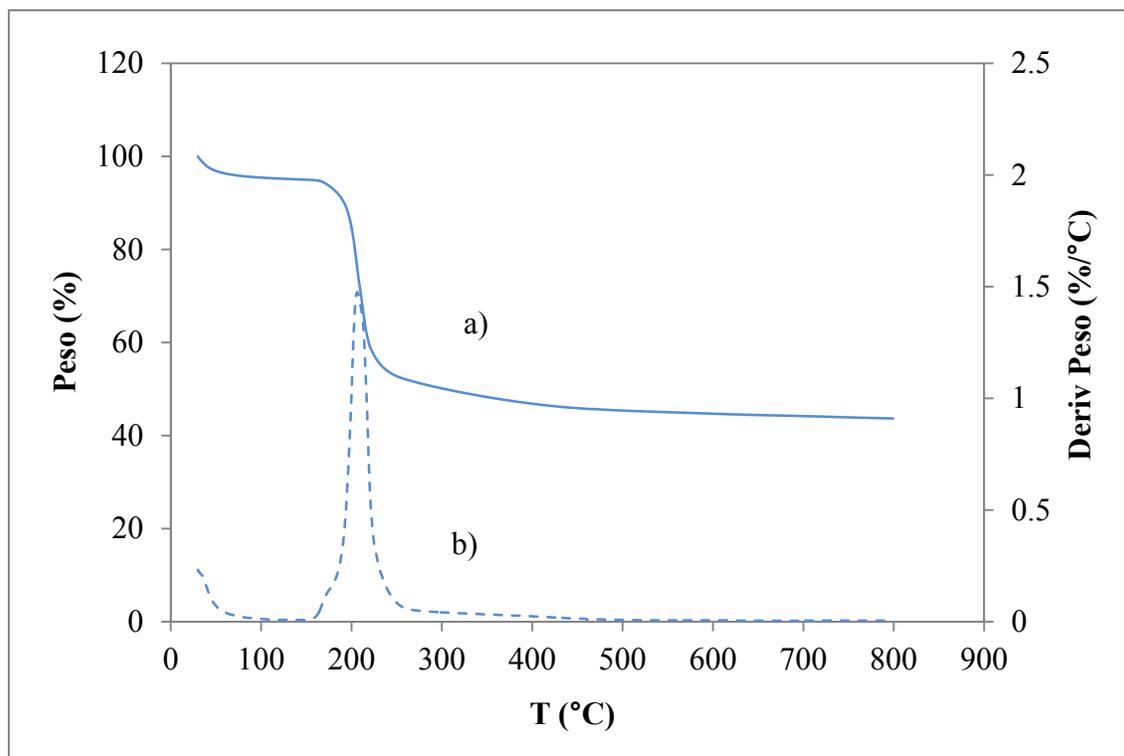


Figura 3.2 Perfiles a) TG, b) DTG del material (1)ZrO₂/SBA-15.

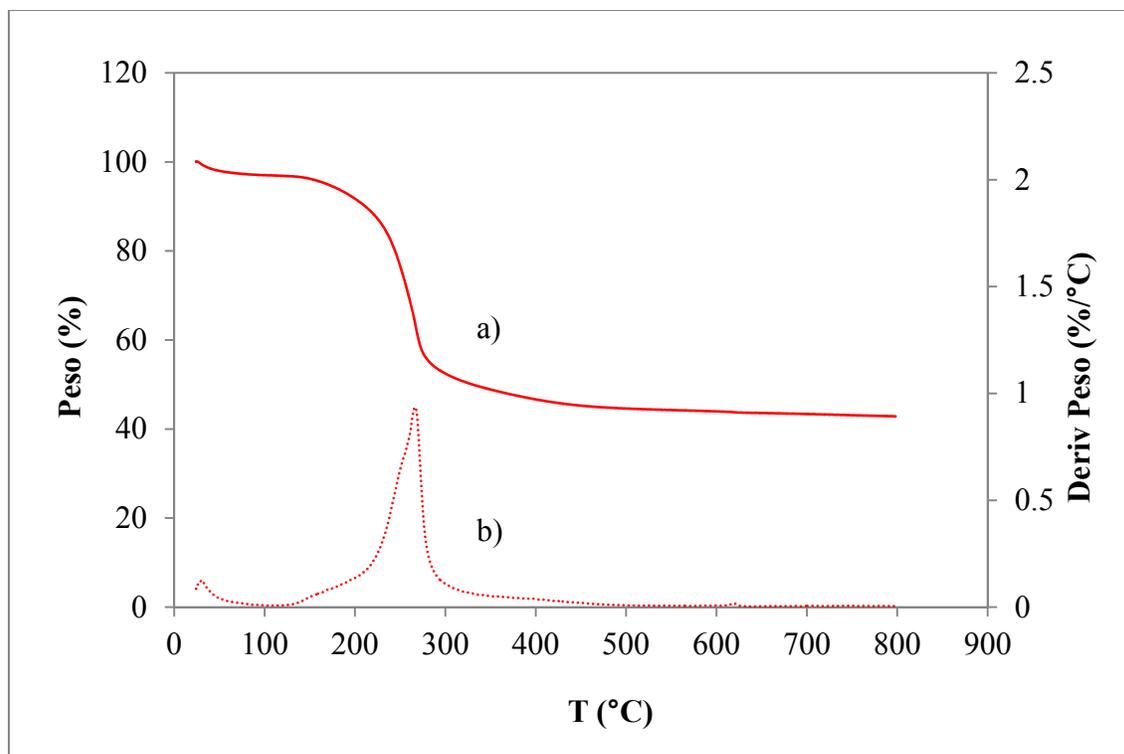


Figura 3.3 Perfiles a) TG, b) DTG del material (3)ZrO₂/SBA-15.

El primer evento de pérdida de peso ocurre entre los 25-147°C para el material (1)ZrO₂/SBA-15, y entre los 25-115°C para el material (3)ZrO₂/SBA-15, con una pérdida del 5% para cada muestra, correspondiente a la evacuación de agua fisisorbida de la estructura de los materiales mesoporosos⁵⁹.

Este fenómeno se produce suavemente en relación con el aumento de temperatura, observándose claramente en los perfiles de TG (Figura 3.2 y 3.3 a)). La descomposición de materia orgánica proveniente del P123, y a la deshidroxilación de grupos silanol (Si-OH) para estos materiales ocurre en el siguiente evento térmico observado, con máximos localizados en 207 y 267°C respectivamente de acuerdo al perfil DTG (Figura 3.2 y 3.3 b)).

De acuerdo a lo anterior, comparando los tres materiales, los perfiles DTG se muestran muy similares, indicando que los materiales modificados presentan estabilidad térmica, notándose que el aumento en la concentración de circonio provoca una disminución en la intensidad de dicho pico, atribuido a la unión de circonio a grupos silanol.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se presentan los termogramas de los materiales que contienen 1 y 3% mol de circonia modificados con 9% mol de fósforo respectivamente; estos materiales presentan un 40% de pérdida de peso total en el rango de temperatura ambiente a 800°C. La primera pérdida de peso (entre 25-115°C), corresponde al 5% del peso total, atribuido a la desorción de agua fisisorbida⁶¹, la cual se puede apreciar en los perfiles DTG con máximos localizados a 35 y 34°C respectivamente.

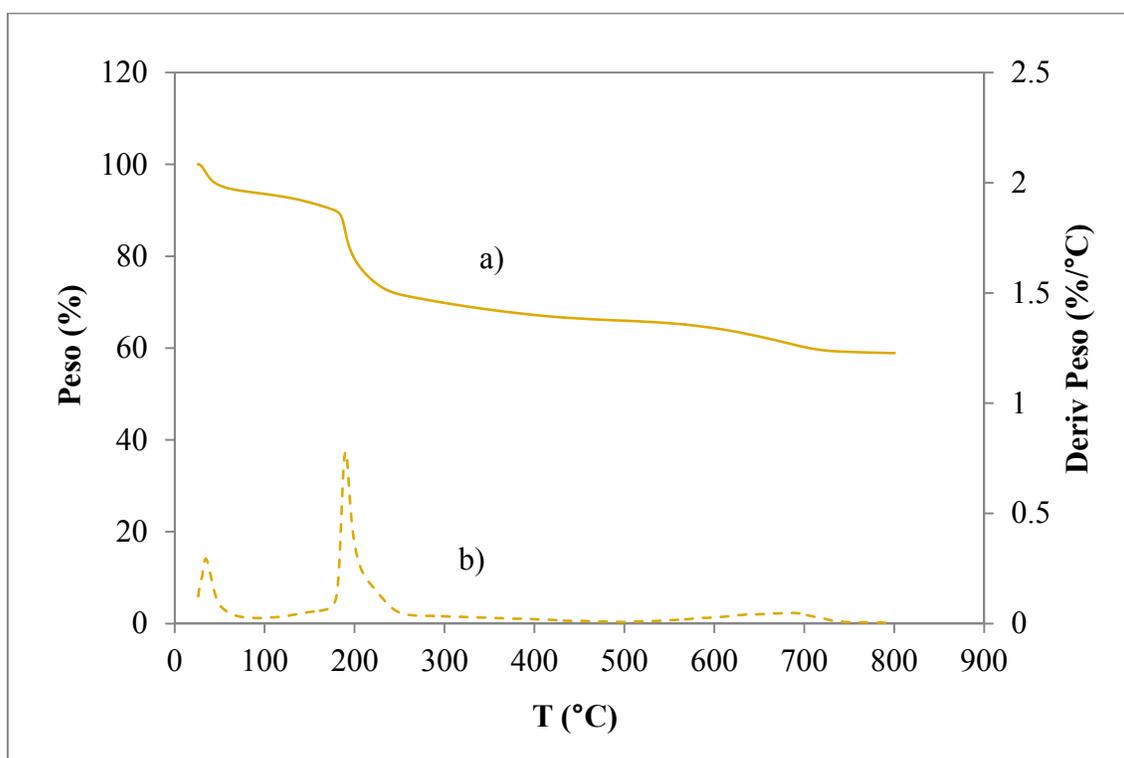


Figura 3.4 Perfiles a) TG, b) DTG del material (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

La segunda señal están relacionadas con una pérdida de peso de 35% la cual, de igual forma que en los materiales que solamente contiene zirconio y en la SBA-15, está atribuida a la descomposición de materia orgánica proveniente del P123 y TEOS, así como a la liberación de amoníaco (NH₃) proveniente del precursor (NH₄)₂HPO₄, cuya señal asociada a dicha pérdida de peso se aprecia de forma más definida en el perfil DTG con el máximos localizados en 190 y 219°C respectivamente (Figura 3.4 y 3.5 b)).

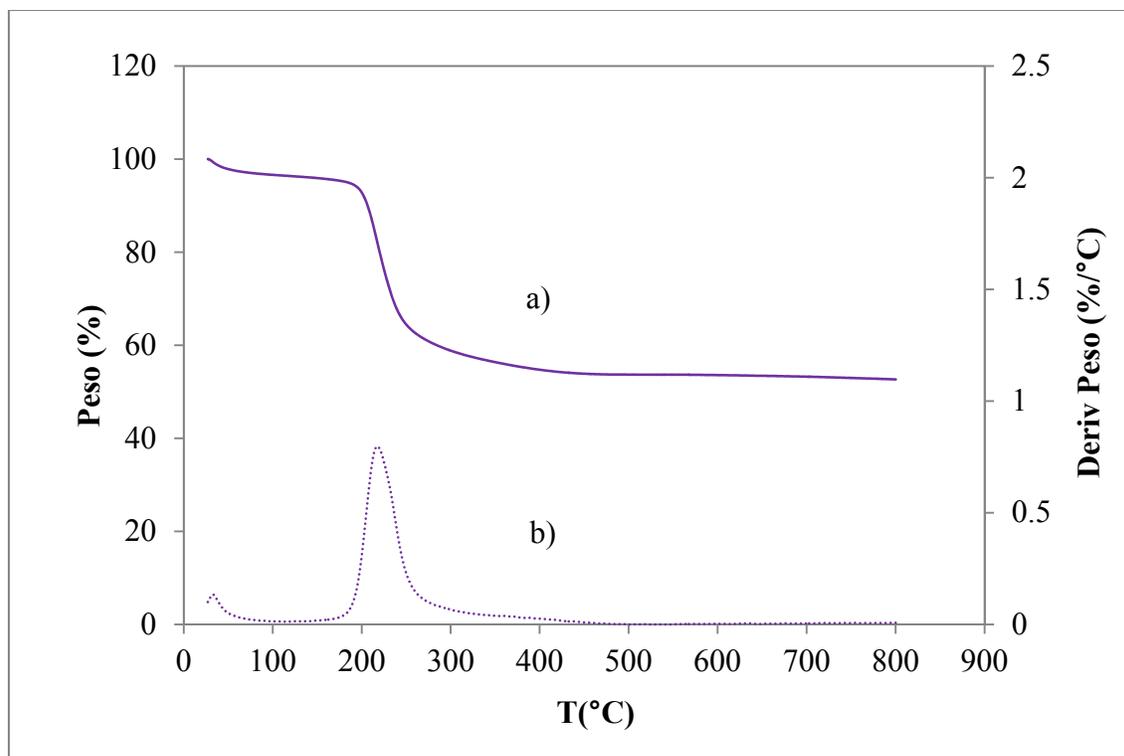


Figura 3.5 Perfiles a) TG, b) DTG del material $(3)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$.

No se presentó ninguna señal de pérdida de peso considerable después de los 500°C , esto indica que las especies fosfatadas permanecen en la superficie de los materiales sin ser afectadas por el proceso de la calcinación, en comparación con especies sulfatadas las cuales se descomponen alrededor de los 600°C ^{17,31}.

3.2 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X a bajos ángulos se empleó para identificar al material SBA-15; por otra parte, para la identificación de las fases cristalinas asociadas al óxido de circonio se utilizó la difracción de rayos X en el rango de $20\text{-}90^\circ$ en la escala 2θ .

La Figura 3.6 presenta el patrón de difracción a bajo ángulo correspondiente a la SBA-15 y a los materiales modificados con 1, 3 y 6% peso de circonio; en este se observan claramente los tres picos característicos de la SBA-15, correspondientes a los planos de difracción 100, 110 y 200. Zhao y col.¹, han establecido que la reflexión intensa en el plano

(100) es característico de estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (110) indica el ordenamiento de poros 2-D, y el plano (200) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros; en 2009 Zhang y col. confirman lo anterior al caracterizar Zr-SBA-15²³.

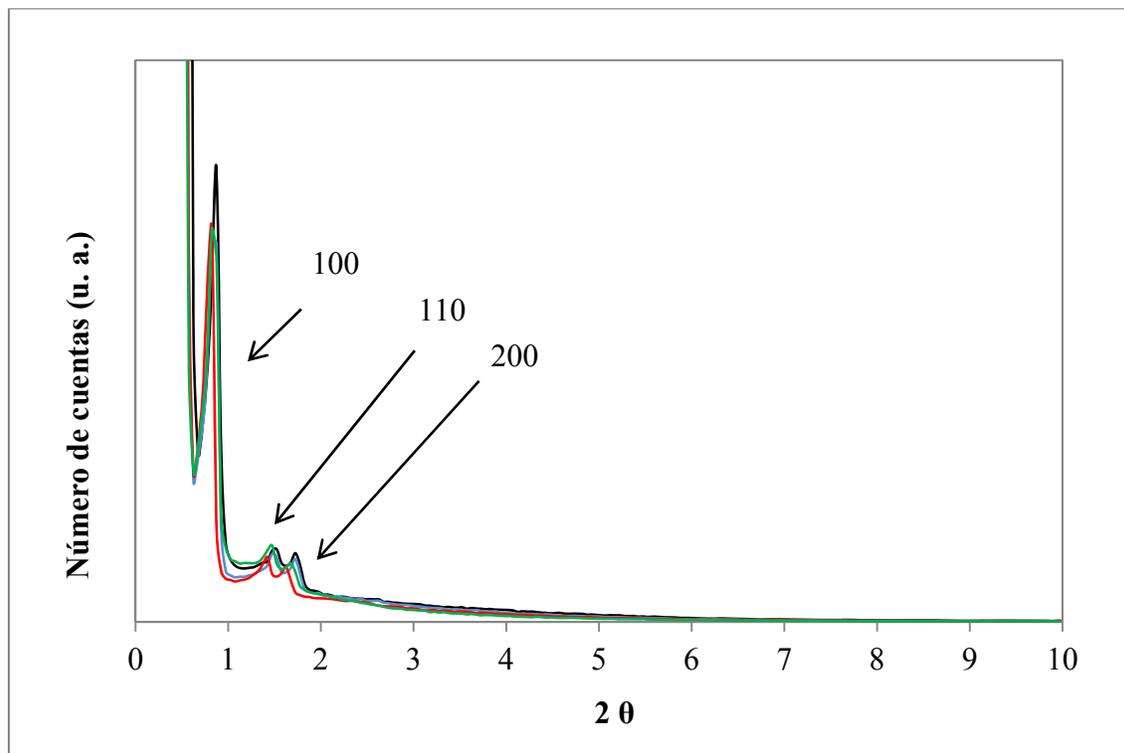


Figura 3.6 Diffractogramas a ángulo bajo de los materiales —SBA-15, —(1)ZrO₂/SBA-15, —(3)ZrO₂/SBA-15, —(6)ZrO₂/SBA-15.

En comparación con el catalizador SBA-15, los materiales modificados con circonio presenta de igual manera los picos de difracción correspondientes los planos 100, 110 y 200; este comportamiento indica que la introducción de circonio en las concentraciones empleadas no afecta el ordenamiento estructural ni mesoporoso de la SBA-15. Sin embargo, resulta evidente la disminución en la intensidad de las señales en los diffractogramas de los materiales modificados, en especial la del plano 100, así como un ligero desplazamiento de éstas a la izquierda, lo cual de acuerdo con lo reportado por Zhang y col.⁴⁹ puede atribuirse al llenado de los mesoporos por la introducción del circonio, no obstante, se conserva la mesoporosidad en todos los catalizadores.

En la Figura 3.7 se reporta el patrón de difracción a ángulo alto en la escala 2θ , correspondiente a los materiales modificados con óxido de circonio, en donde se puede observar en cada material una amplia señal aproximadamente a los 23° , característica del SiO_2 amorfo⁶², sin lograr observar alguna señal característica del ZrO_2 , lo cual era de esperarse debido a las bajas concentraciones del óxido de circonio introducidas⁶³, causando que las señales características del este último alrededor de los 28° sean traslapadas por la señal del SiO_2 amorfo⁶¹, lo que es consistente con una distribución homogénea del óxido de circonio en la superficie del catalizador SBA-15.

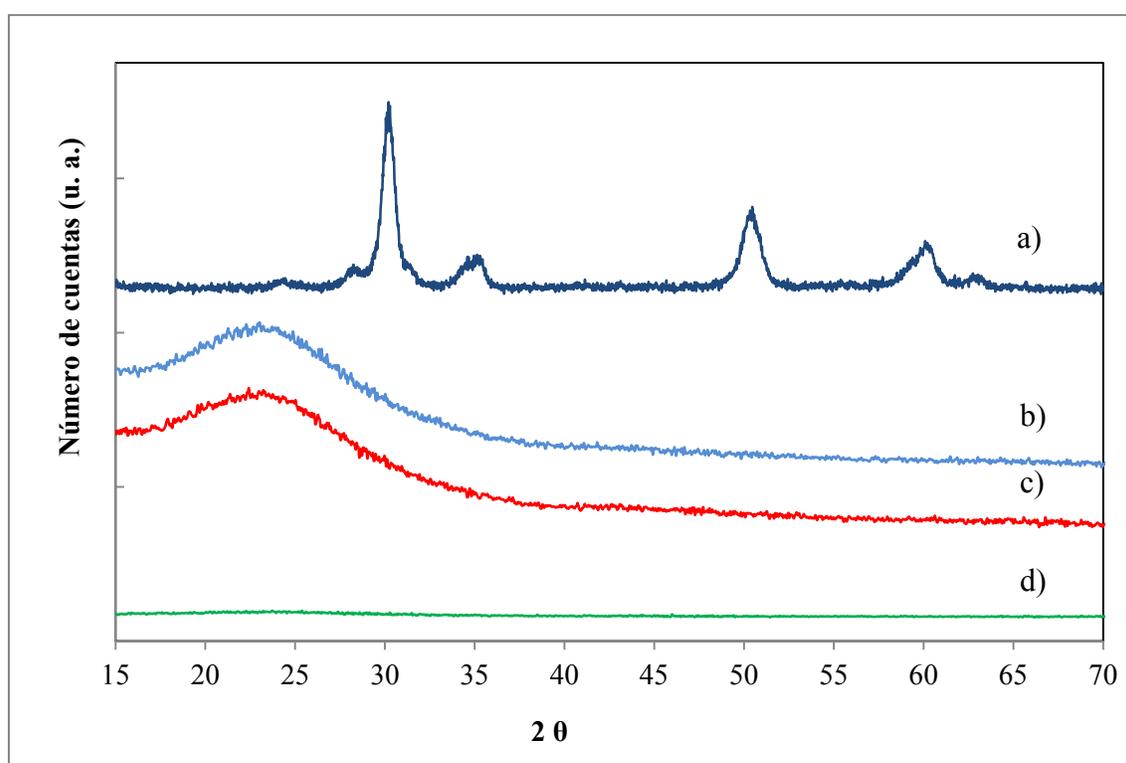


Figura 3.7 Diffractogramas a ángulo alto de catalizadores a) ZrO_2 , b) $(1)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, c) $(3)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, d) $(6)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$.

Para los catalizadores modificados con el óxido de circonio y posteriormente con 9% de fósforo, los patrones de difracción a bajos ángulos se muestran en las Figura 3.8, corroborándose de igual forma la presencia de los tres picos característicos de la SBA-15. En los tres casos se aprecia nuevamente una reducción en la intensidad del plano 100 con el

incremento en el contenido de óxido de circonio, así como un ligero desplazamiento de los tres picos difracción hacia ángulos más bajos con respecto a las señales de la SBA-15.

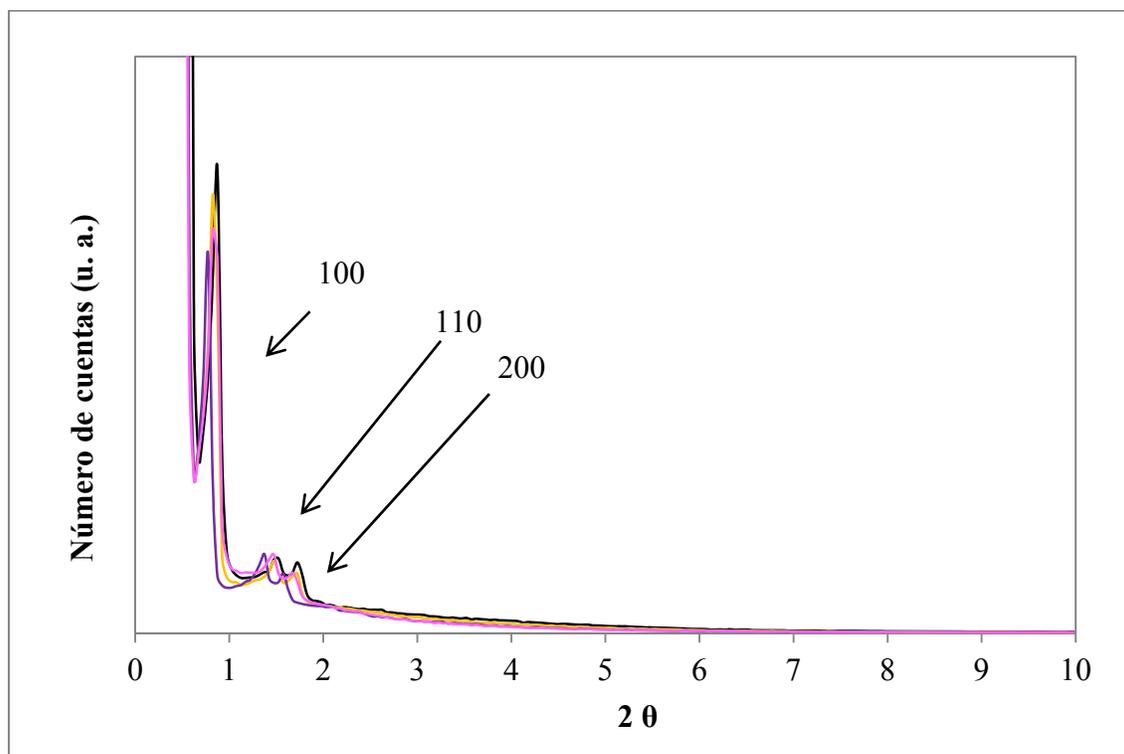


Figura 3.8 Difractogramas a ángulo bajo de los materiales —SBA-15, —(1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, —(3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, —(6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Por otra parte, el patrón de difracción para los mismos materiales, analizados en el rango de 20- 80° en la escala 2θ (Figura 3.9), muestra la señal alrededor de los 23° característica del SiO₂ amorfo; esta señal tiende a disminuir y a desplazarse ligeramente a la izquierda cuando es atribuido al aumento de la cantidad de ZrO₂, lo cual de acuerdo con Tang y col., refleja que las fracciones de ZrO₂ amorfa son dominantes en la superficie de la SBA-15⁶⁴.

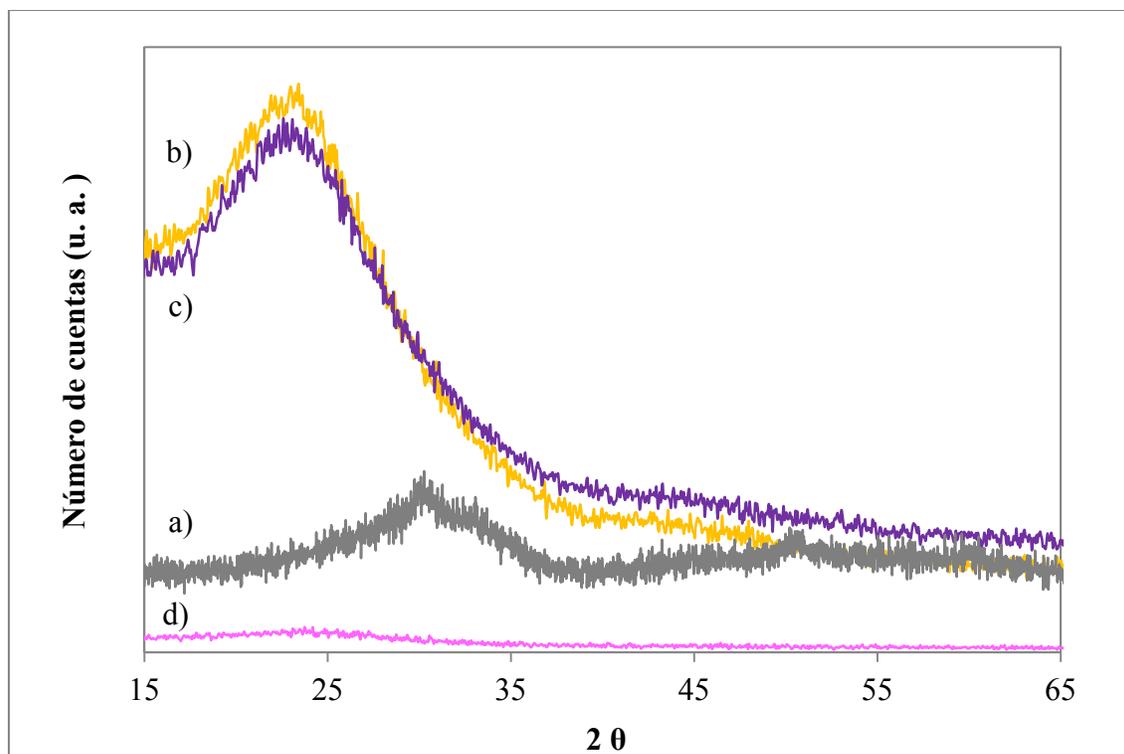


Figura 3.9 Difractogramas a ángulo alto de catalizadores a) $\text{ZrO}_2/\text{PO}_4^{3-}$, b) $(1)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$, c) $(3)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$, d) $(6)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$.

Cabe destacar, que en ninguno de los materiales sintetizados se aprecian señales que identifiquen una estructura correspondiente a alguna estructura fosforada, comparando los difractogramas con el de un óxido de circonia fosfatado reportado por Martínez y col. en 2012³¹; lo anterior indica que no existe crecimiento o cristalización del óxido de circonio, debido a una buena dispersión de éste en la superficie del silicato. Todos los catalizadores modificados con circonia y fosforo mostraron disminución en la intensidad de los picos, que de acuerdo con Zhang y col. (2010), es consistente con el llenado de los mesoporos²⁸.

3.3 Fisorción de Nitrógeno (Método BET).

El método BET, permitió determinar el área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores sintetizados, basándose en la adsorción de un gas inerte (N_2). Los resultados de cada material se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de catalizadores SBA-15.

Catalizador	A (m ² /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)
SBA-15	819.00	0.93	45.00
(1)ZrO ₂ /SBA-15	875.00	1.07	50.00
(3)ZrO ₂ /SBA-15	737.00	1.03	57.00
(6)ZrO ₂ /SBA-15	829.00	1.15	55.00
(1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	799.00	1.05	53.00
(3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	813.00	1.24	61.00
(6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	778.00	1.10	56.00

Se puede observar que el catalizador SBA-15 presenta una elevada área específica, concordante con lo reportado en la literatura para este material, cuyos valores de área oscilan entre los 630-850 m²/g, según las modificaciones del método de síntesis¹. Al ser modificada con los grupos ZrO₂ y PO₄³⁻, se aprecia que la SBA-15 sufre una ligera disminución del área específica, debido al cambio de la estructura porosa del material por la aglomeración de los iones dopantes, que se ve reflejado en una disminución en el volumen de la adsorción de nitrógeno, traducido en la disminución del área específica. Sin embargo, se puede decir que no existe cambio significativo en el área de los catalizadores considerando un ±10% de error con respecto a la SBA-15.

La Figura 3.10 *a*) presenta la isoterma de adsorción-desorción del catalizador SBA-15. De acuerdo a la clasificación IUPAC, la isoterma para este material corresponde con el tipo IV, con forma de histéresis H1. Estas características de acuerdo con Zhao y col.¹, identifican a los materiales mesoporosos. A través de los años diversos investigadores lo han confirmado, como Hermida y col. (2010)⁶⁵, quienes sintetizaron SBA-15 calcinada a 550°C, reportando isotermas tipo IV con histéresis H1. En la preparación de microesferas de Zr-SBA-15 Dong y col. (2010)¹⁵, también obtuvieron las mismas características para la SBA-15; incluso Arellano y col. en 2008¹³, quienes sintetizaron SBA-15 utilizando un silicato de sodio, obtuvieron características idénticas para su catalizador.

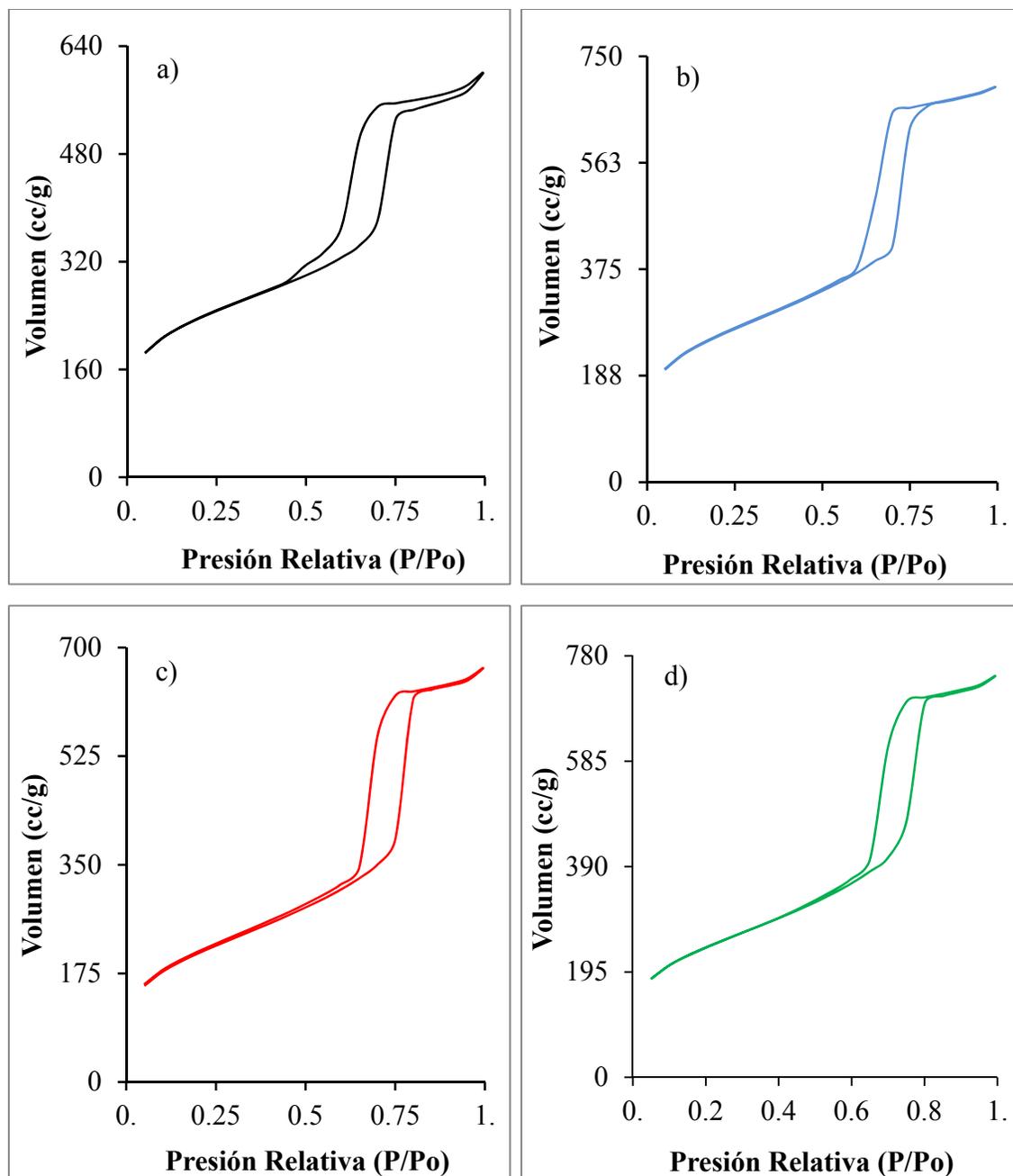


Figura 3.10 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15, c) (3)ZrO₂/SBA-15, d) (6)ZrO₂/SBA-15.

De igual forma estas características se aprecian en las isothermas resultantes de la caracterización de los catalizadores ZrO₂/SBA-15 (Figura 3.10) y ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻ (Figura 3.11), los cuales mantienen la estructura correspondiente a los materiales mesoporosos, presentando una isoterma idéntica al material puro; concordando con los

resultados presentados por Raju y col. en 2007², que sintetizaron CeO₂-ZrO₂ soportado en SBA-15, obteniendo el mismo tipo de isoterma e histéresis de la SBA-15 para sus materiales modificados.

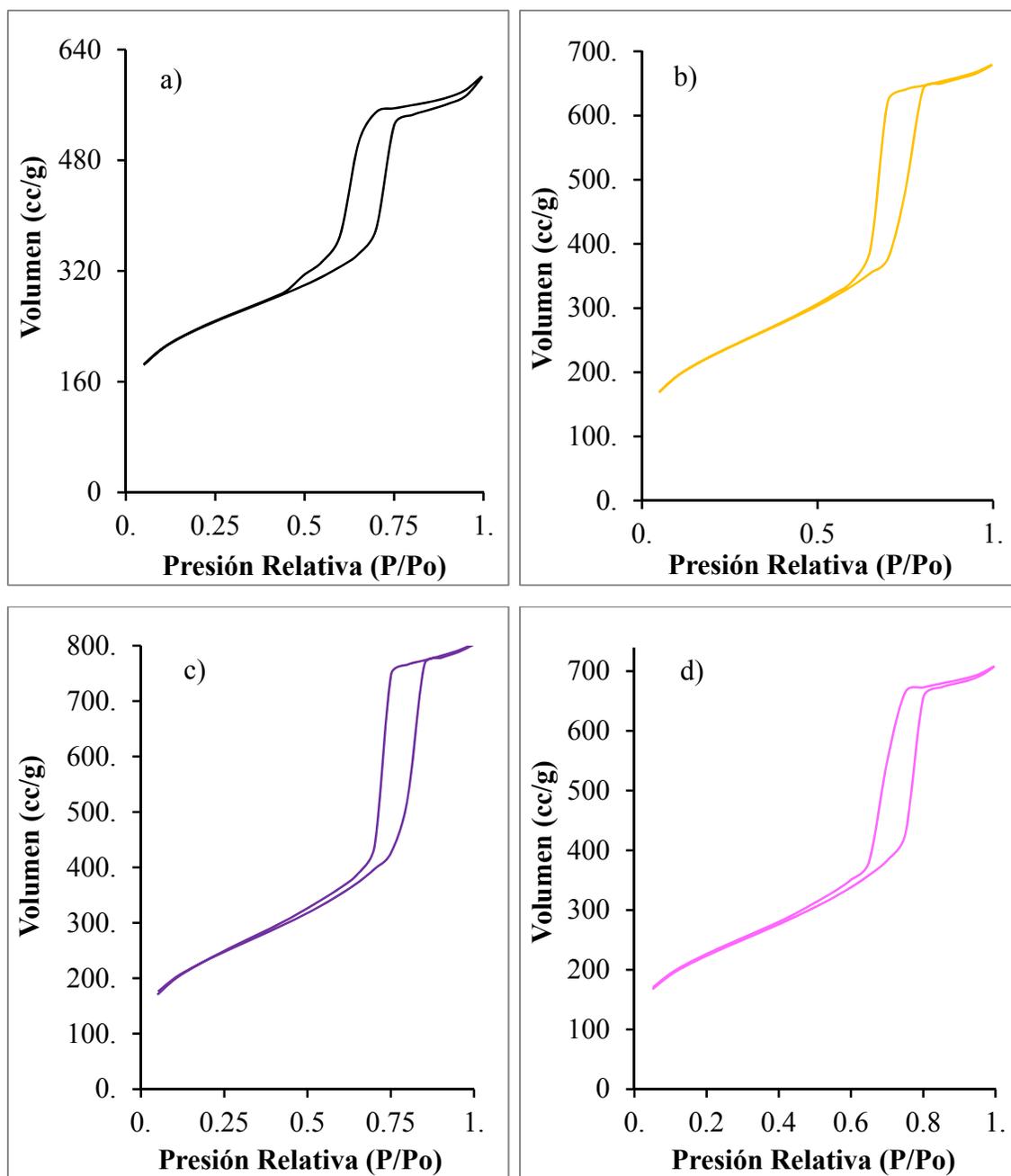


Figura 3.11 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, d) (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Las Figuras 3.12 y 3.13, muestran la distribución de diámetro de poro de los materiales sintetizados, en el rango de 30-100 Å (materiales mesoporosos). Alto porcentaje de los poros se ubica entre los 50-60 Å, lo cual de acuerdo a con Hermida y col.⁶⁵, se atribuye a una estructura bien definida.

El tamaño medio de los poros aumentó a medida que se modificó la SBA-15, cambiando de 55 a 65 Å para los materiales con circonio, y hasta 78 Å para los modificados con fósforo. También puede observarse que existe una mínima cantidad de poros más pequeños (diámetro= 38 Å) en la SBA-15, siendo esta distribución típica para este material^{10,65}. Estos poros se eliminan con la introducción del zirconio y fósforo, resultando esencialmente en los materiales modificados una distribución de tamaño de poro mono-modal. La desaparición de los poros de menor diámetro en la SBA-15 modificada, puede atribuirse al bloqueo de estos con la introducción del circonio y fósforo².

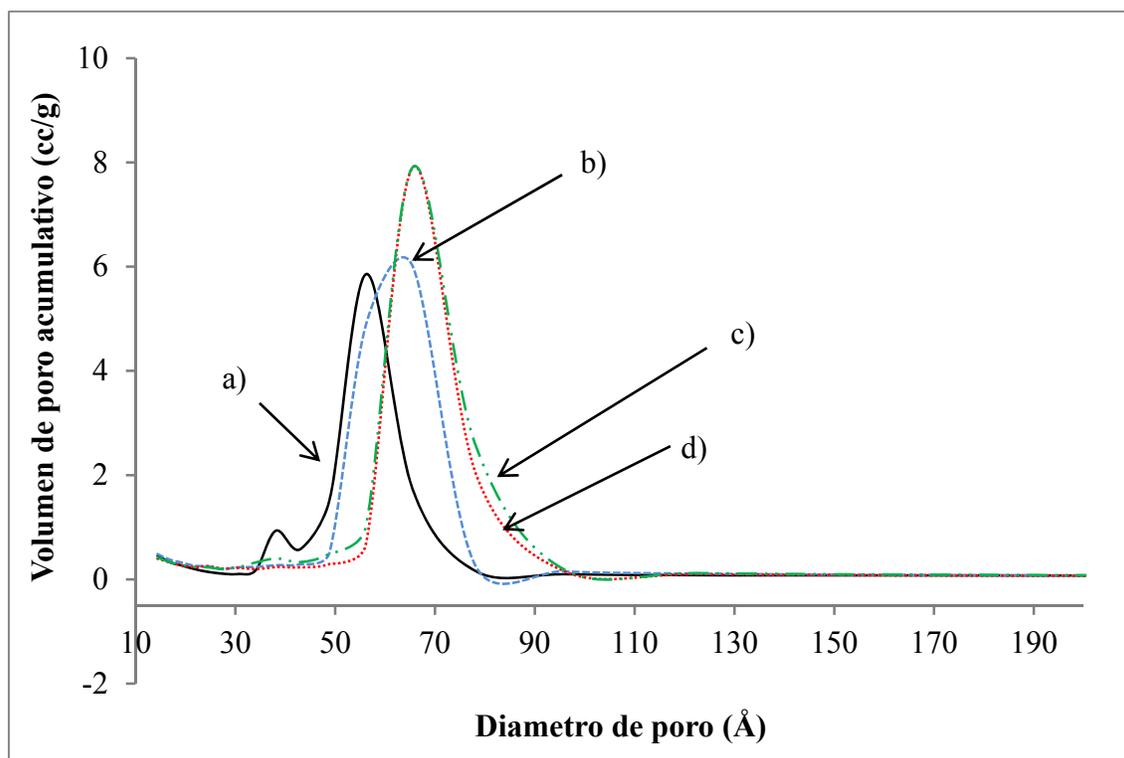


Figura 3.12 Distribución de diámetro de poro de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15, c) (3)ZrO₂/SBA-15, d) (6)ZrO₂/SBA-15.

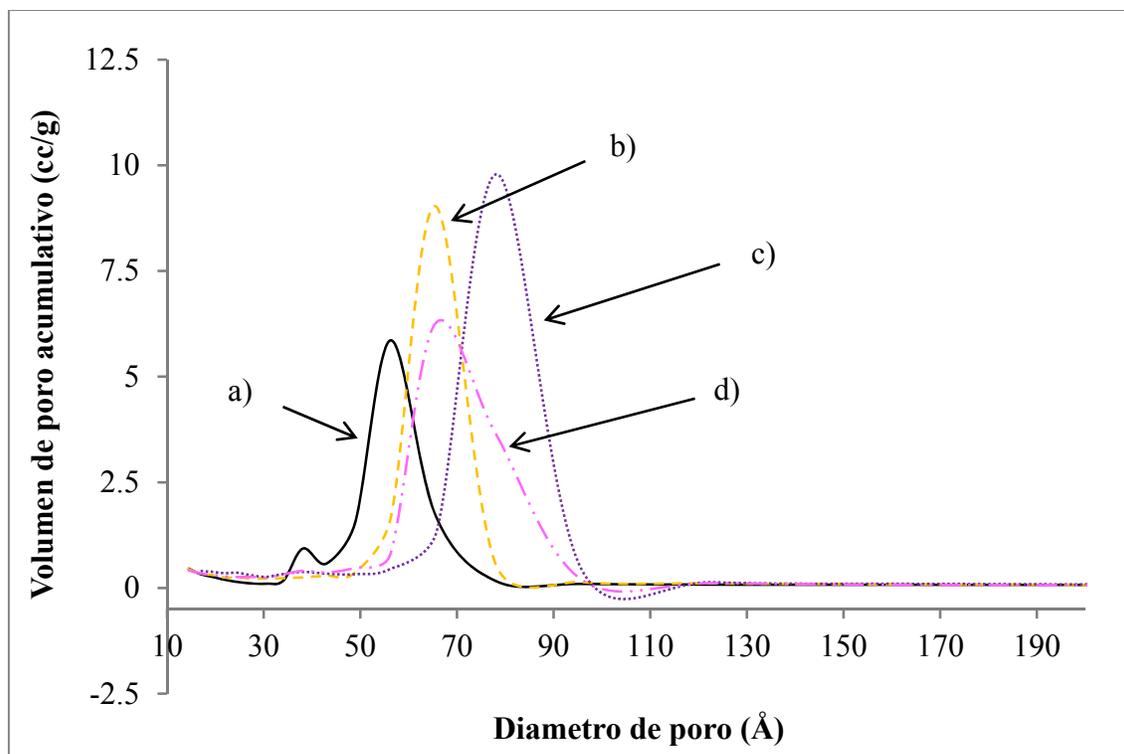


Figura 3.13 Distribución de diámetro de poro de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, d) (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Zhang y col. en 2010⁴⁹, reportaron la distribución de diámetro de poro de SBA-15 y SBA-15-Zr-P, en donde se observa que la histéresis de la SBA-15 se amplía al introducir fosfato sobre circonio, lo que atribuyen a un efecto de bloqueo de los poros, corroborándolo con el cambio en las áreas específicas que disminuyen de 742 a 521 m²/g, y en los tamaños de poro que cambian de 8.5 a 7.5 nm, por el relleno de las superficies interiores de la SBA-15.

En comparación a lo anterior, esto no sucede para los catalizadores reportados en este trabajo, de acuerdo con la Figura 3.13, la distribución de diámetro de poro para las muestras ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, presenta la misma tendencia que las modificadas únicamente con circonio, manteniendo los valores entre los 50-96 Å.

De acuerdo a estos resultados y a la difracción de rayos X, podemos corroborar que los cambios que ocurrieron en los catalizadores modificados con circonio y fósforo no

modifican la estructura del silicato mesoporoso, haciendo una distribución mono-modal; sugiriendo además que el circonio y el fósforo se sitúan en la superficie exterior de la sílice mesoporosa, incorporándose principalmente en la pared de la SBA-15 en lugar de en los poros o canales⁶⁵.

3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopia de infrarrojo se empleó para obtener información relacionada con los grupos funcionales presentes en los materiales preparados, en especial para identificar los grupos relacionados con óxido de circonio y fósforo introducidos en la SBA-15. Las Figuras 3.14-3.16, muestran los espectros FT-IR de la SBA-15 y modificada con 1, 3 y 6 % de circonio respectivamente. Las principales frecuencias a identificar en los materiales sinterizados fueron: 3730-2795 y 1680-1600 cm^{-1} (-OH), 1273-978, 850 y 540-380 cm^{-1} (Si-O-Si)^{15, 65}.

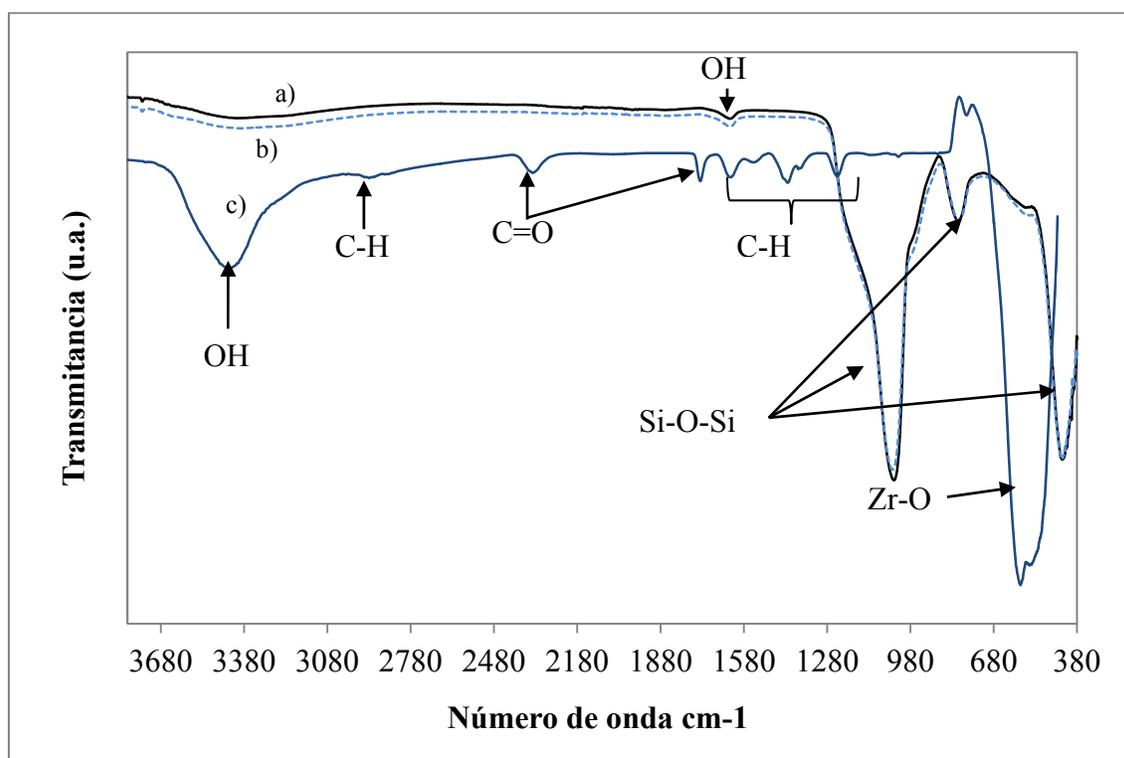


Figura 3.14 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15, c) ZrO₂.

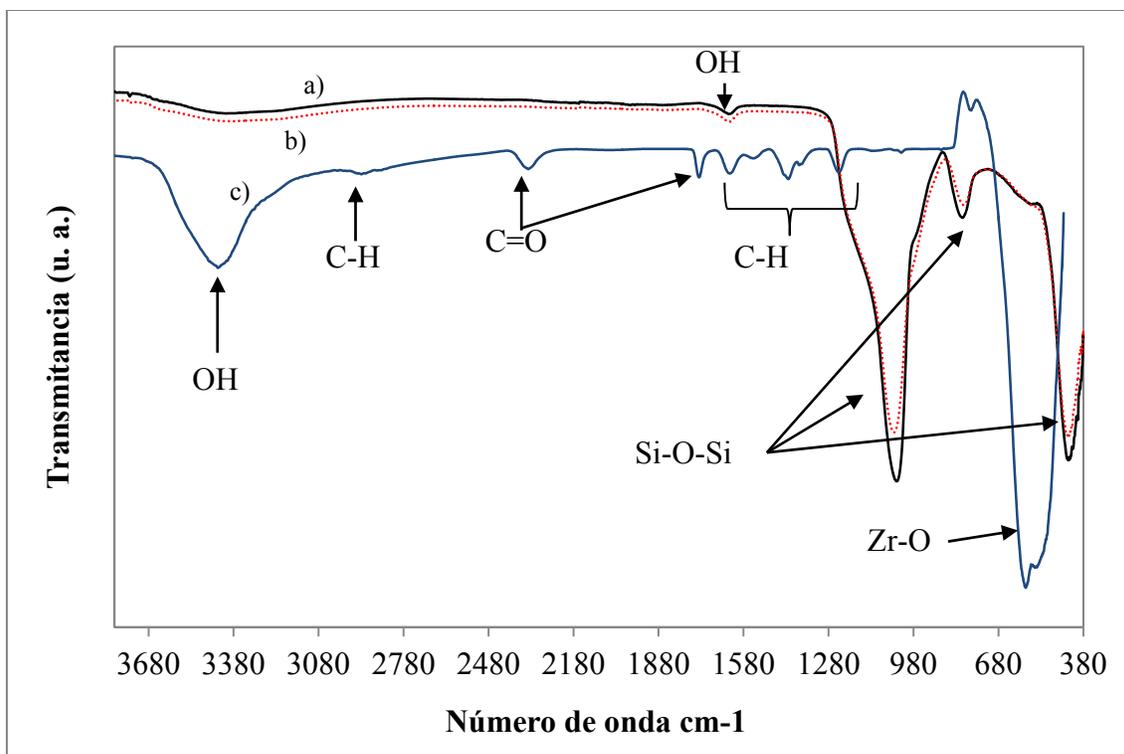


Figura 3.15 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (3)ZrO₂/SBA-15, c) ZrO₂.

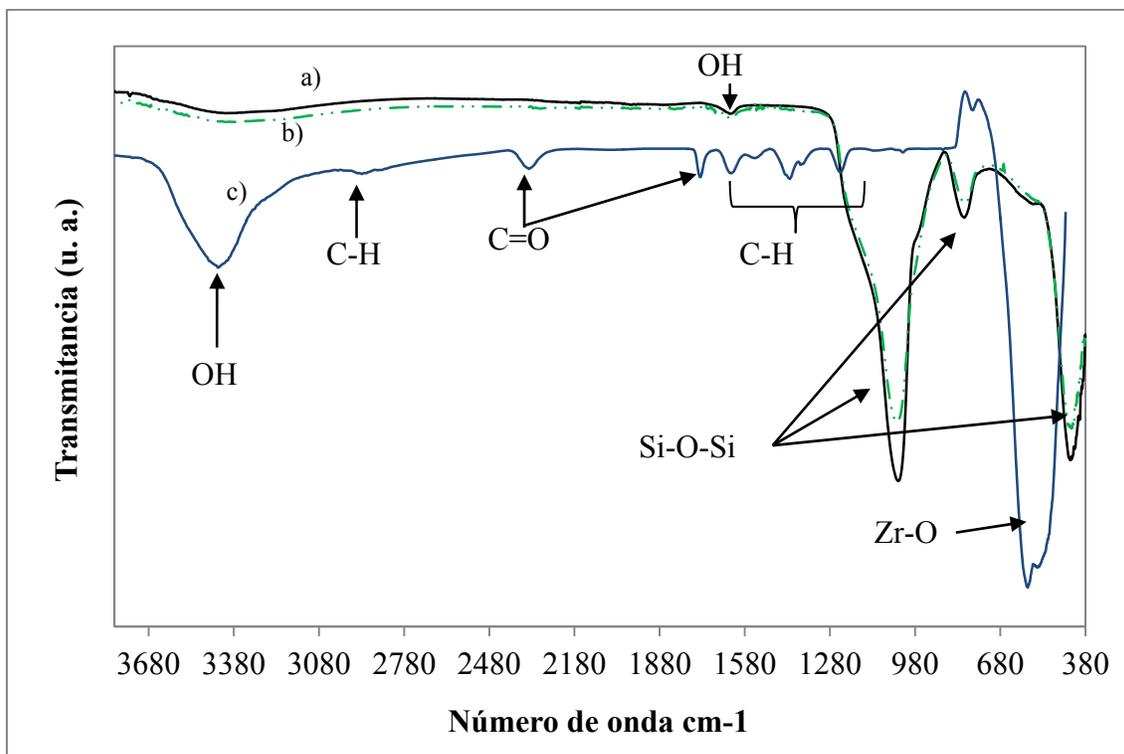


Figura 3.16 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (6)ZrO₂/SBA-15, c) ZrO₂.

En el espectro correspondiente a la SBA-15, se observa la presencia de los grupos siloxano (Si-O-Si) en la región de los 1038, 807 y 434 cm^{-1} , lo cual concuerdan con lo reportado por Saikia y col.(2007)⁶⁶, quienes en su espectro de SBA-15 usada para activación y reactivación de epóxidos, presentaron señales en la región de 1060-1260, 850 y 500 cm^{-1} , indicando que corresponden a vibraciones Si-O-Si, características de éstos silicatos⁶⁵. Adicionalmente, se aprecia una débil señal alrededor de los 3380-3390 cm^{-1} característica de grupos hidroxilo (-OH) de silanoles remanentes después de calcinación, así como a probables -OH remanentes de humedad⁶⁶, lo cual se corrobora con la señal presente a los 1600 cm^{-1} .

La introducción de circonio en la estructura SBA-15 reduce la intensidad de las bandas Si-O-Si conforme aumenta la concentración de este. Dong y col. (2010)¹⁵ reportan una señal alrededor de los 960 cm^{-1} atribuida a grupos SiO_4 , que se intensifica con la introducción de circonio en la SBA-15. En nuestro caso, se logra identificar dicha señal en el espectro de la SBA-15 (Figuras 3.14-16), en adición a la señal que aparece los 1038 cm^{-1} ; sin embargo, contrario a lo reportado por Dong, conforme el porcentaje de circonio incrementa en los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, dicha señal se reduce y se desplaza ligeramente hacia la izquierda uniéndose a la señal de los 1038 cm^{-1} , lo cual bien puede atribuirse a la introducción de los grupos circonio-oxígeno en la estructura de la SBA-15. Cattaneo y col. (2015)⁶⁷ quienes prepararon SBA-15 funcionalizada con grupos polisulfónicos, observaron el mismo desplazamiento hacia la región de los 1038 cm^{-1} con el aumento en el contenido de los grupos polisulfónicos en la SBA-15.

Las señales situadas en 780, 586 y 546 cm^{-1} características del enlace Zr-O ^{62,68}, no logran identificarse en ninguno de los espectros de los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ al compararlos con una circonia pura³¹, atribuido a la baja concentración de circonio dispersado en la SBA-15 (3, 9 y 17 % peso), como sucede en el trabajo reportado por Dong y col.⁶⁹ en 2013, quienes sintetizaron catalizadores HPWA-SBA-15 reportando que las bandas características al HPWA no lograban apreciarse debido a las bajas concentraciones adicionadas a la SBA-15 (5-45% peso).

Para los materiales con fósforo sucede el mismo fenómeno de disminución de la intensidad de las bandas que se presenta en los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (Figura 3.17-19).

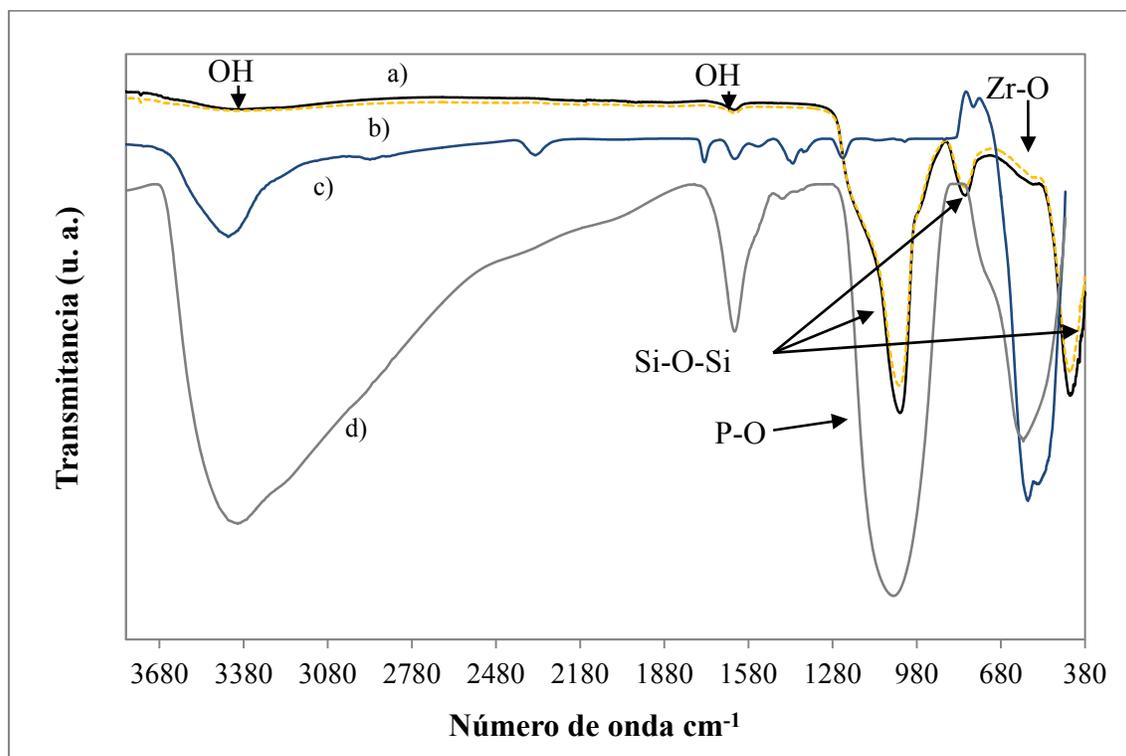


Figura 3.17 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) $(1)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$, c) ZrO_2 , d) $\text{ZrO}_2/\text{PO}_4^{3-}$.

Gamal y col.²² reportaron la caracterización de circonia fosfatada, en donde identificaron señales atribuidas a enlaces P-OH a los 3360 y 343 cm^{-1} ; sin embargo, en los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ de las Figuras 3.17-3.19, estas señales no lograron identificarse; de igual forma, no se logra distinguir ninguna banda asociada con el óxido de circonio (754, 580 y 500 cm^{-1}) o con los iones fosfato (1300-850 cm^{-1}) debido al traslape de las señales por la baja concentración utilizada de circonio y fósforo⁶⁹, sugiriendo que este último existe como Zr-O-P en la red de las muestras de acuerdo con Yuan y col. (2005)⁶³, quienes prepararon materiales ZrP, sugiriendo lo anterior al no observar otras bandas alrededor de los 750 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de deformación P-O-P.

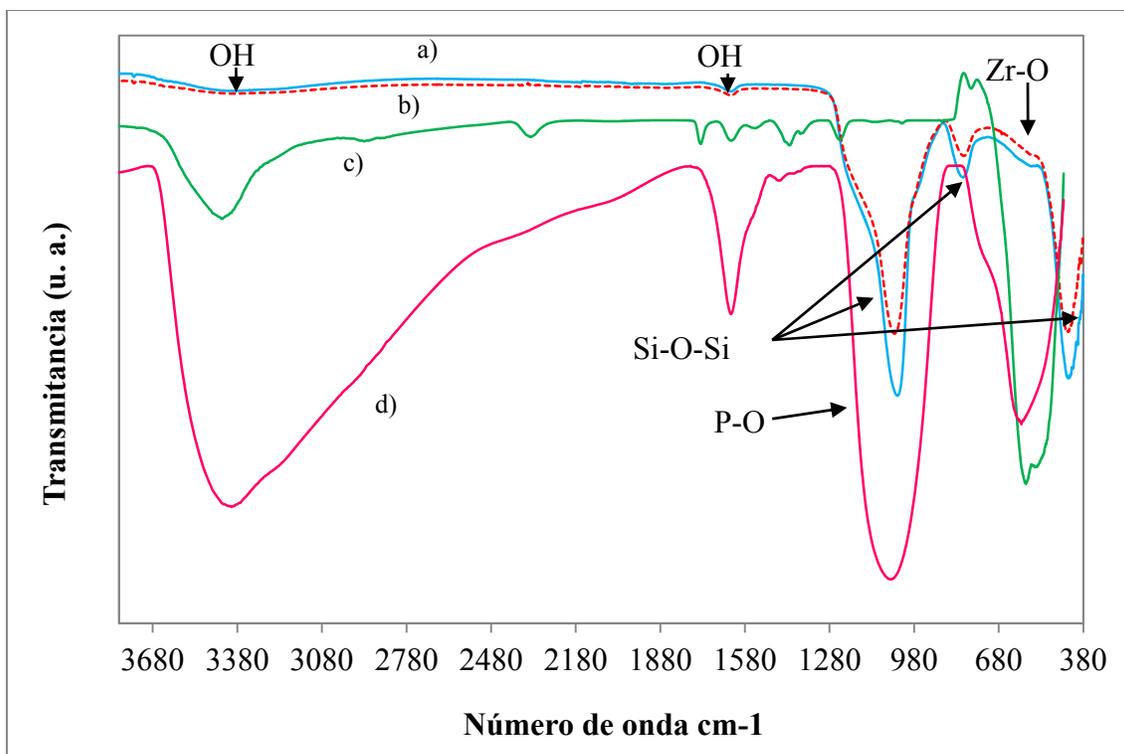


Figura 3.18 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) ZrO₂, d) ZrO₂/PO₄³⁻.

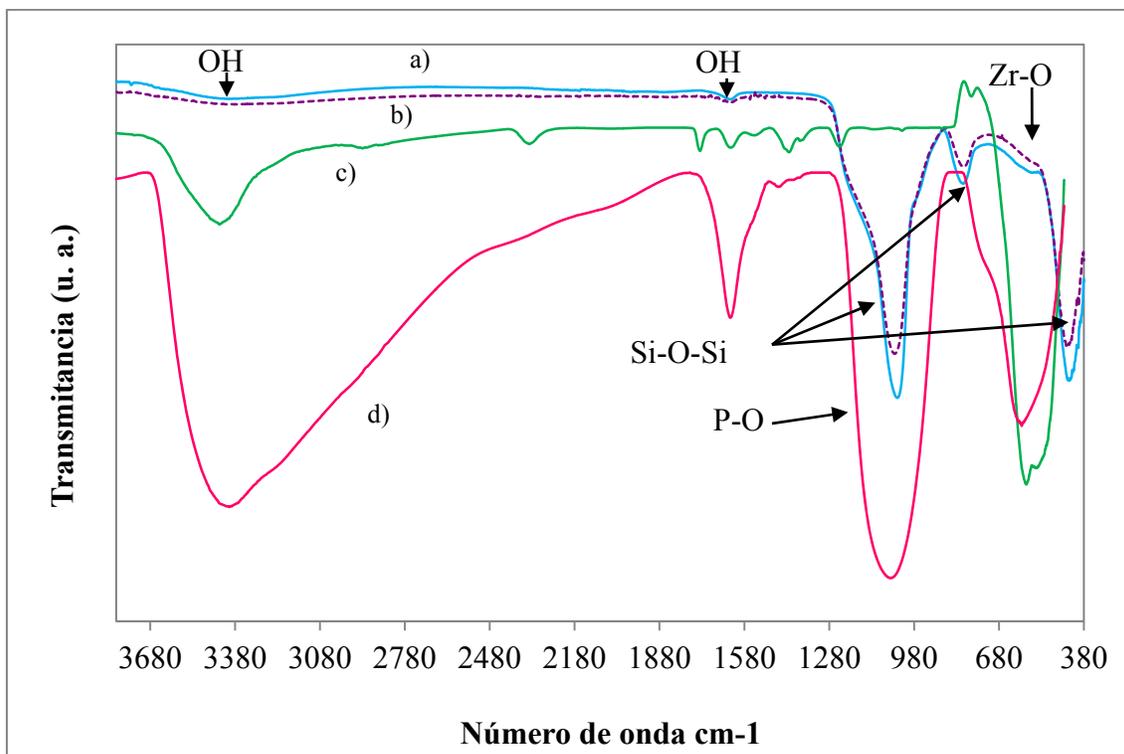


Figura 3.19 Espectro FTIR de a) SBA-15, b) (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) ZrO₂, d) ZrO₂/PO₄³⁻.

3.5 Titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

La técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina, nos dio información de la máxima fuerza de los sitios ácidos que tienen los materiales sintetizados, su distribución, así como la acidez total. Cid y col. (1985)⁵⁵ reportaron el criterio para interpretar los resultados obtenidos mediante esta técnica, donde el potencial del electrodo (E) indica la máxima fuerza acida de los sitios (MFA), y el valor de meq *n*-BTA/g_{cat} donde se alcanza la meseta indica el número total de sitios ácidos (ver sección 2.4.5). La fuerza acida de los sitios se clasificó con la escala que se presenta en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2 Distribución de sitios ácidos⁵⁵.

Tipo de sitio	Rango (mV)
MUY FUERTES	E > 100 mV
FUERTES	0 < E < 100 mV
DEBILES	-100 < E < 0 mV
MUY DEBILES	E < -100 mV

La máxima fuerza ácida de la SBA-15, mostró un valor de -9.7 mV (Figura 3.20), el cual de acuerdo a la escala de la Tabla 3.2 indica que el material posee sitios ácidos débiles; mientras que el potencial del electrodo final se redujo aproximadamente a -80 mV, siendo el número total de sitios ácidos de 0.85 meq *n*-BTA/g_{cat}. Esto concuerda con lo reportado en la literatura, que señala que este material carece de acidez²⁰.

La máxima fuerza ácida (MFA) de la SBA-15 se incrementó de -9.7 a 76.8 mV al introducir 1% mol de óxido de circonio (Figura 3.21), obteniendo con este valor sitios ácidos fuertes para el material (1)ZrO₂/SBA-15 con un número total de sitios de 1.35 meq *n*-BTA/g_{cat}.

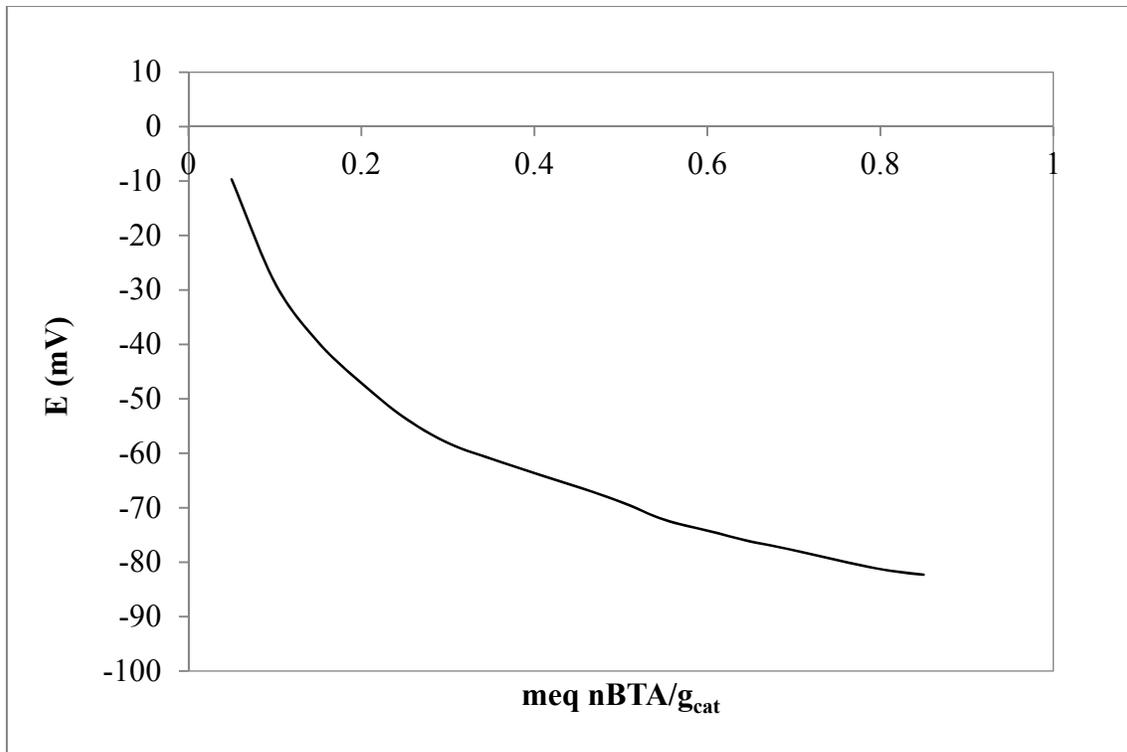


Figura 3.20 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de la SBA-15.

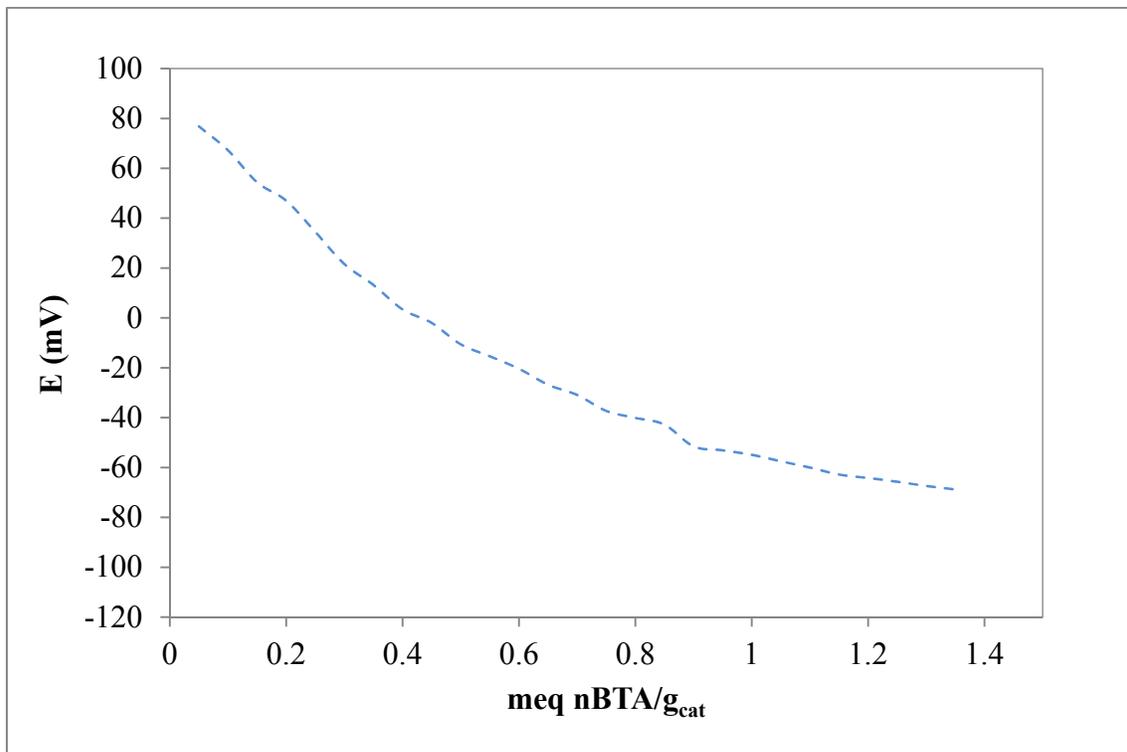


Figura 3.21 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (1)ZrO₂/SBA-15.

Las Figuras 3.22 y 3.23 presentadas a continuación, muestran la máxima fuerza ácida correspondiente a los catalizadores con contenido de 3 y 6% mol de óxido de circonio, para las cuales los valores de MFA fueron 113.5mV y 116.8 mV respectivamente. Estos valores indican que ambos catalizadores poseen sitios ácidos muy fuertes; sin embargo el material (6)ZrO₂/SBA-15 presentó mayor número de sitios ácidos totales con valor de 1.8 meq n-BTA/g_{cat} superando los 1.35 meq n-BTA/g_{cat} que presenta el material (3)ZrO₂/SBA-15.

Puede observarse el incremento secuencial en la fuerza ácida de los catalizadores conforme aumenta el contenido de circonio en la SBA-15. Además las diferencias observadas entre la concentración de sitios ácidos, pueden relacionarse con el reemplazo de los sitios OH del silicato mesoporoso por los grupos de circonio, lo cual pone en evidencia que se logra dotar de acidez al material.

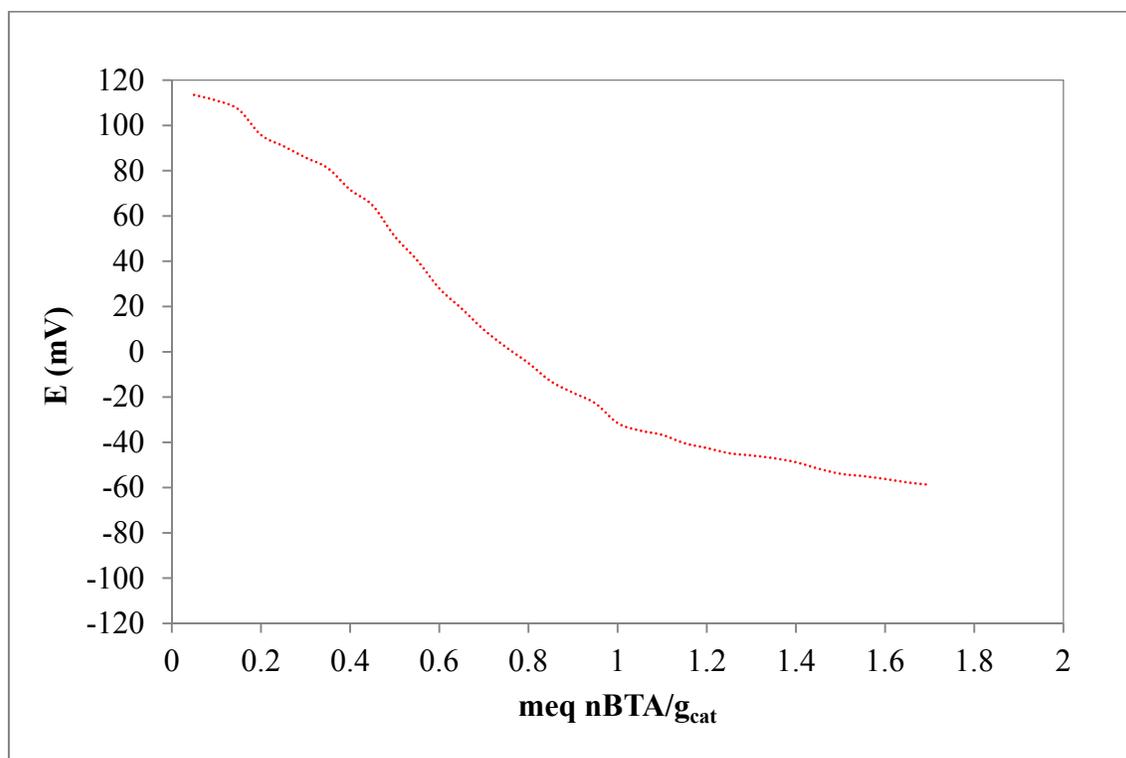


Figura 3.22 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (3)ZrO₂/SBA-15.

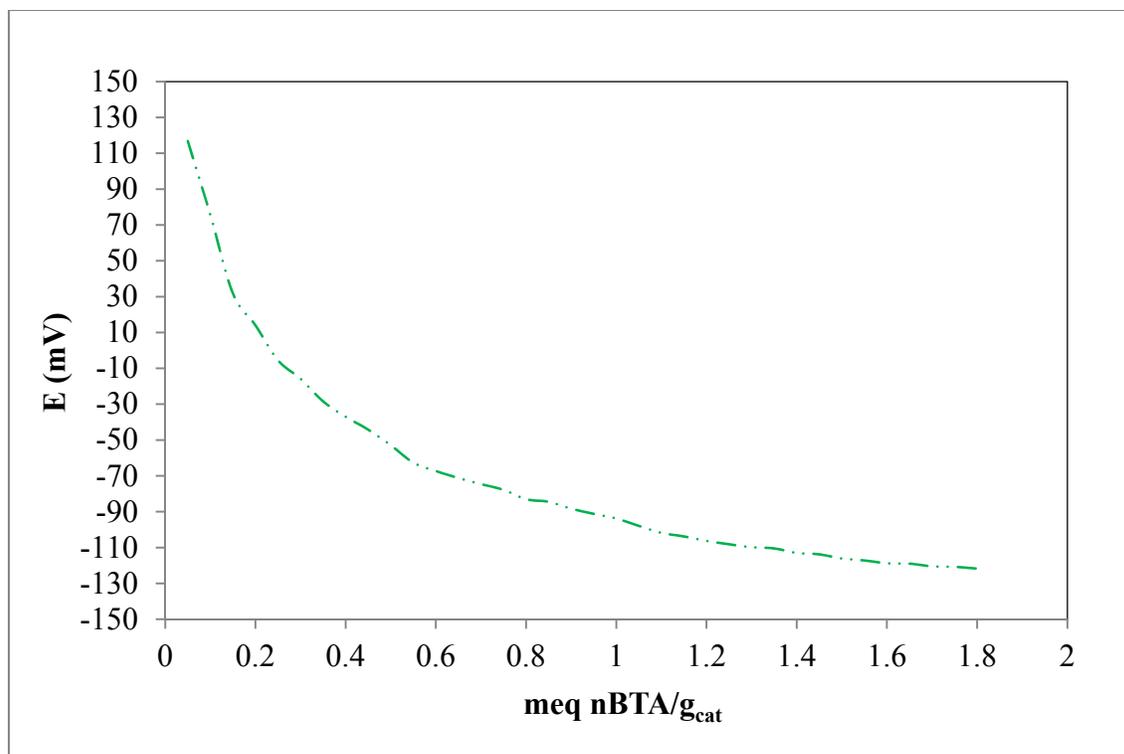


Figura 3.23 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (6)ZrO₂/SBA-15.

Con la introducción del 9% mol de fósforo en los catalizadores modificados con circonio (Figuras 3.24 y 3.25), el valor de la máxima fuerza ácida se incrementó pasando de 76.8 a 113.9 mV para el material (1)ZrO₂/SBA-15, y de 113.5 a 163.2 mV para el material (3)ZrO₂/SBA-15, siendo de esta forma favorecedora la presencia del fósforo.

Es evidente que la introducción del fósforo en los materiales ZrO₂/SBA-15 logra que se obtengan sitios ácidos muy fuertes, alcanzando un número total de sitios de 1.5 y 1.9 meq n-BTA/g_{cat} respectivamente. En base a estos resultados de esta sección, podemos interpretar que la presencia del circonio aporta acidez a la SBA-15, siendo incrementada con la introducción del fósforo.

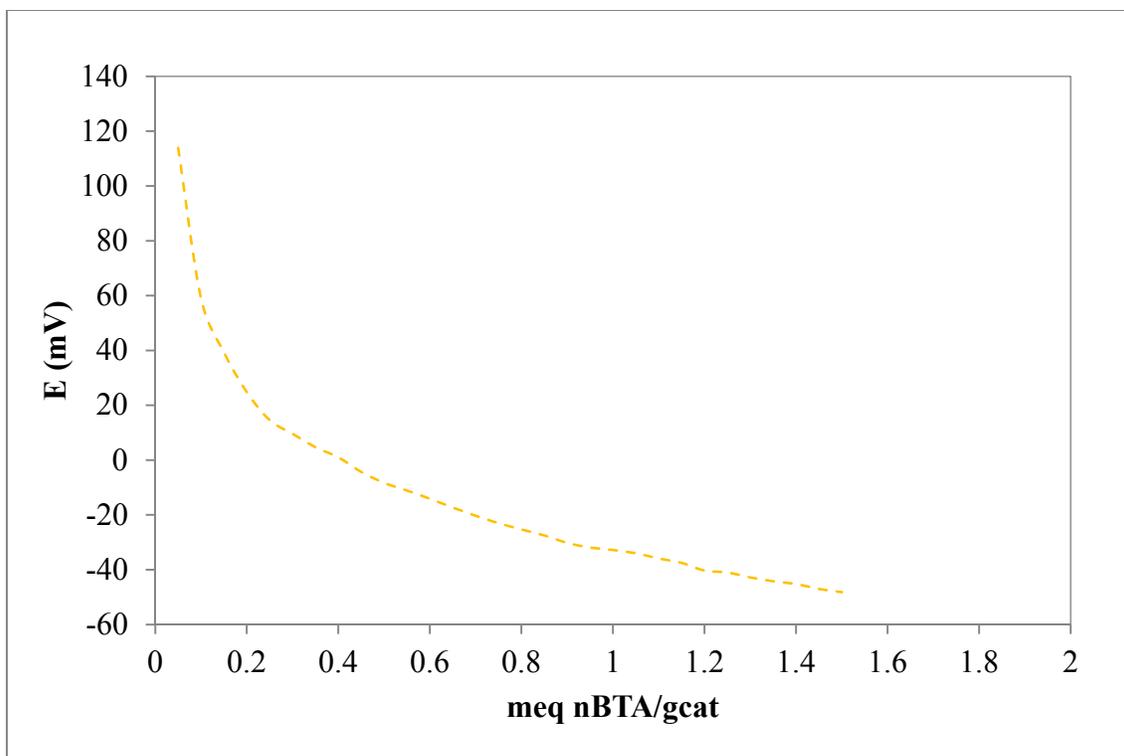


Figura 3.24 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

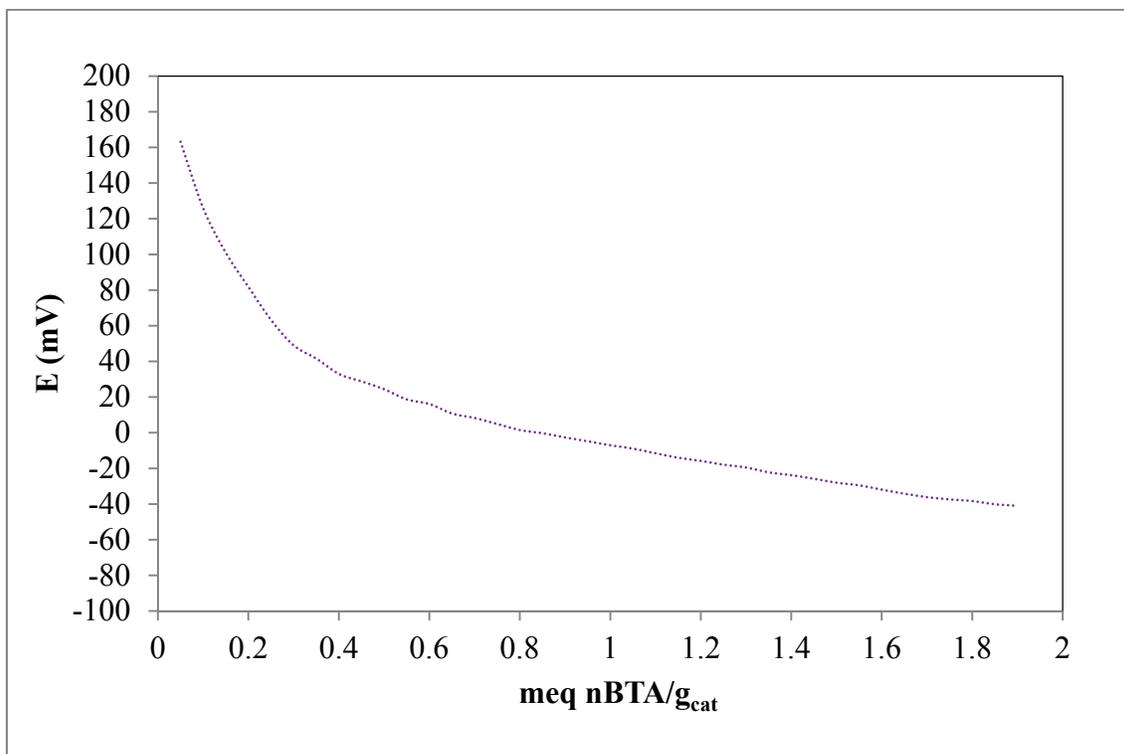


Figura 3.25 Perfil de neutralización obtenido en la titulación de (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

3.6 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina).

La evaluación de la naturaleza de los sitios ácidos de los materiales modificados con circonia y fósforo, se realizó por adsorción–desorción de piridina, la cual fue monitoreada por espectroscopía de infrarrojo, adaptando una conexión para la inyección de la piridina. En la Tabla 3.3, puede observarse la naturaleza de los sitios que presentaron cada uno de los materiales sintetizados en base a su espectro.

Tabla 3.3 Adsorción de piridina mediante FTIR.

Material	Posición (cm ⁻¹)		Banda
	T 200°C	T 400°C	
SBA-15	1450	1450	Lewis
(1)ZrO ₂ /SBA-15	1445, 1610, 1595	1445, 1610	Lewis
(3)ZrO ₂ /SBA-15	1445, 1610	1445, 1610	Lewis
(6)ZrO ₂ /SBA-15	1450, 1600	1610	Lewis
(1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1445, 1609	1445, 1610	Lewis
		1647	Brönsted
(3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1450, 1595	1610	Lewis
	--	1490	B y L
(6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1445, 1610	1440, 1605	Lewis
	1636	1540, 1647	Brönsted

De acuerdo con Du y col. en 2005¹⁸, la banda que aparece alrededor de los 1540 y 1640 cm⁻¹, es debida a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Brönsted, mientras que las bandas que aparecen alrededor de 1450 y 1610 cm⁻¹, se atribuye a piridina asociada a sitios ácidos de Lewis^{20,70}. Alrededor de los 1490 cm⁻¹ se pueden encontrar señales característica para ambos tipos de sitios; mientras la banda alrededor de los 1595 cm⁻¹ es atribuida al ion

piridinio enlazado a sitios ácidos Lewis, aunque algunos autores la asocian a piridina fisisorbida^{23, 71}.

La banda correspondiente a los sitios Lewis fue muy débil para la SBA-15 en la región de 1450 cm^{-1} (Figura 3.26a)). Con el incremento de temperatura durante el análisis, la intensidad de la señal se redujo, indicando que los sitios ácidos de Lewis son sumamente débiles para este material, acorde con los resultados obtenidos mediante titulación potenciométrica con n-BTA.

Para los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (Figura 3.26), en la Tabla 3.3 se reportan señales alrededor de los 1445 cm^{-1} asociada a sitios Lewis fuertes y a 1595 cm^{-1} relacionada con la presencia acidez tipo Lewis débil⁷². Estas señales ponen en evidencia la aportación de acidez del óxido de circonio a la SBA-15. Por otra parte, cabe mencionar que por arriba de los 400°C estas señales tienden a desaparecer sugiriendo que no existen sitios Lewis muy fuertes.

Al añadir el fósforo a los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, se reveló la presencia de algunas bandas asociadas con acidez tipo Lewis (1445 y 1609 cm^{-1}) y señales asociadas a sitios ácidos Brönsted (1647 , 1540 cm^{-1}), así como la señal correspondiente a ambos tipos de sitios a 1490 cm^{-1} (Figura 3.27). De igual forma que para los materiales con circonio, en los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ las bandas de ambos tipos de sitios por encima de los 400°C tienden a disminuir, indicando que no se encuentran sitios fuertes tipo Brönsted o Lewis.

Se ha estudiado que la carga de fosfato en óxido de circonio aumenta la acidez tipo Brönsted; sin embargo, un aumento adicional del contenido de fosfato da lugar a una disminución de la acidez de Brönsted, que puede deberse a la formación de polifosfatos, sacrificando grupos P-OH (responsables de la acidez de Brönsted)⁷³. Sin embargo, la cantidad utilizada de fósforo introducido a los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ permite conservar la acidez tipo Brönsted, sugiriendo que el fósforo está disperso uniformemente en el material y no hay formación de polifosfatos.

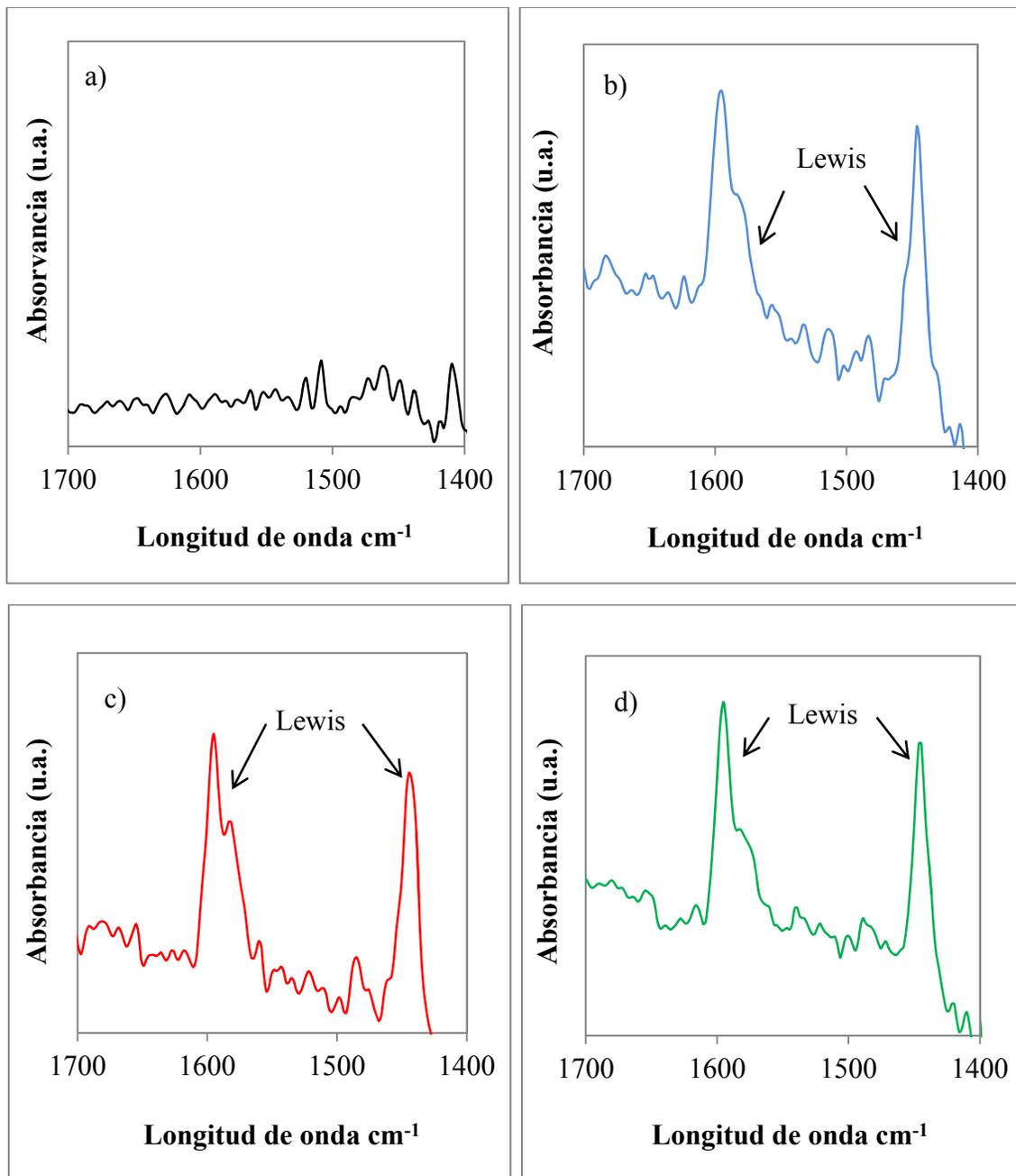


Figura 3.26 Espectro FTIR-piridina de los materiales a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15, c) (3)ZrO₂/SBA-15, d) (6)ZrO₂/SBA-15.

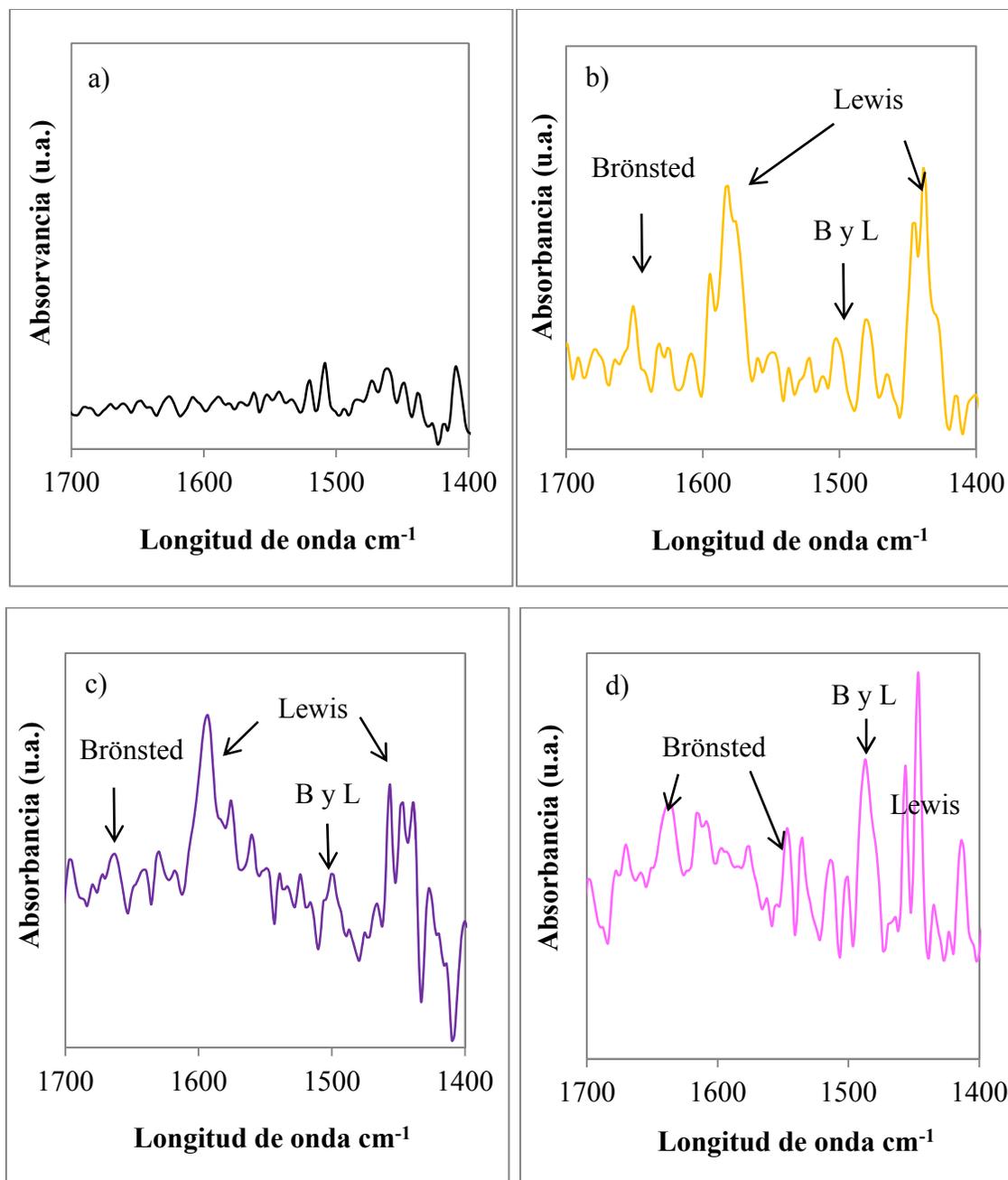


Figura 3.27 Espectro FTIR-piridina del material a) SBA-15, b) (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, d) (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

3.7 Termodesorción programada con *n*-butilamina (TPD de *n*-BTA).

Mediante la técnica de Termodesorción programada de *n*-butilamina (TPD de *n*-BTA), se determinó la fuerza de los sitios ácidos, su distribución, así como la acidez total para

cada material. Ruiz y col.⁵⁶ en 2002, reportaron la distribución de sitios ácidos de acuerdo con su fuerza de adsorción, sugiriendo la desorción de la n-BTA en cuatro etapas, como se muestra en la Tabla 3.4, mientras que las derivadas de pérdida de peso correspondientes a los catalizadores $ZrO_2/SBA-15$ y $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$ se presentan en las Figuras 3.28 y 3.29.

Tabla 3.4 Distribución de sitios de adsorción⁵⁶.

Sitio de Adsorción (mmol/g)	Rango de Temperatura (°C)
Adsorción física	26-109
Quimisorción Baja	109-209
Quimisorción Media	209-329
Quimisorción Fuerte	329-719

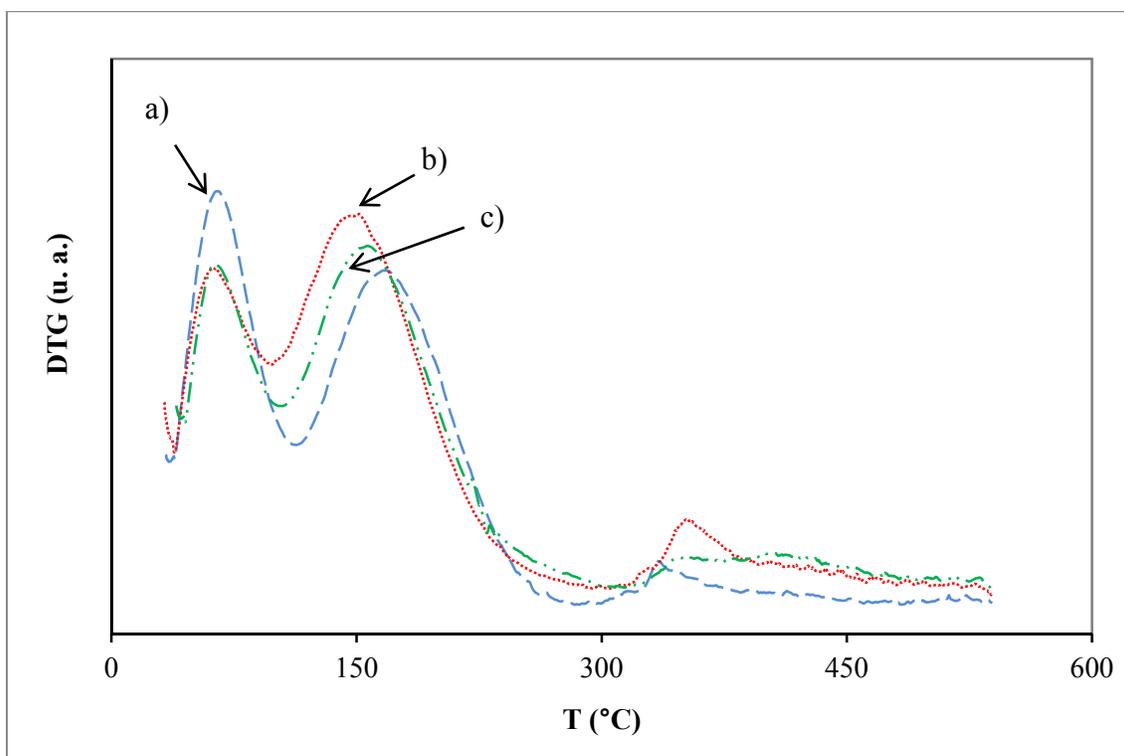


Figura 3.28 DTG de catalizadores a) (1) $ZrO_2/SBA-15$, b) (3) $ZrO_2/SBA-15$, c) (6) $ZrO_2/SBA-15$.

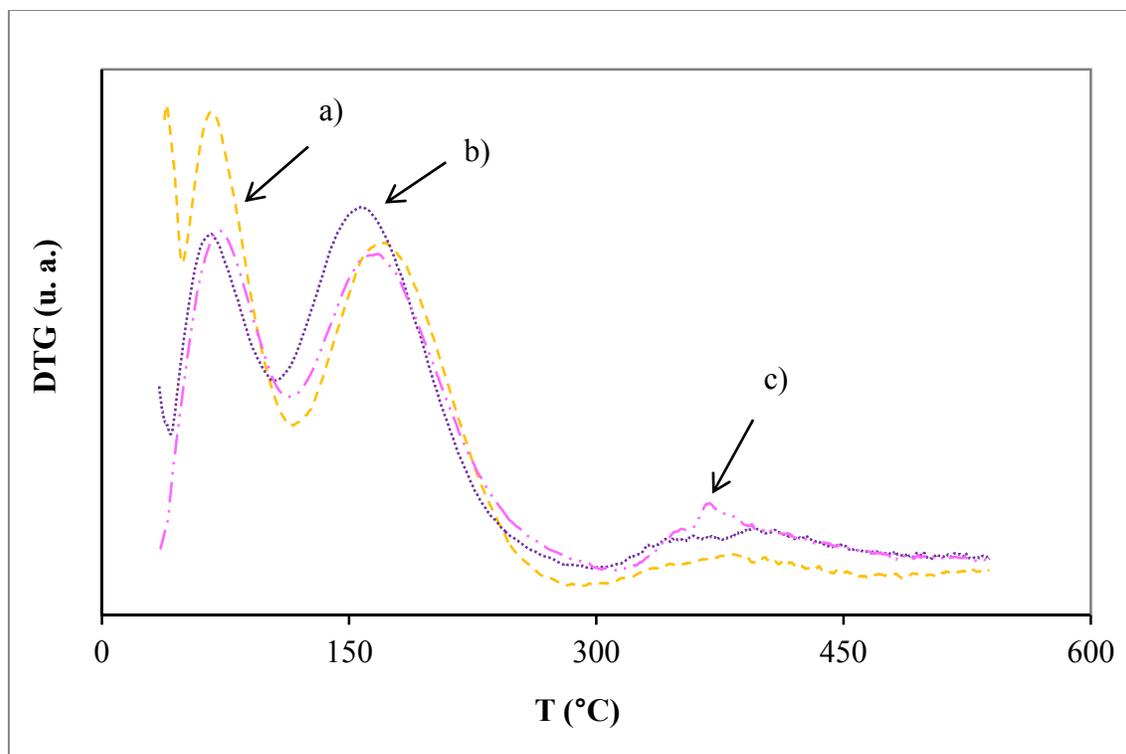


Figura 3.29 DTG de catalizadores a) (1)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, b) (3)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻, c) (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

La masa adsorbida de n-BTA por masa inicial de catalizador, se calculó en base a la diferencia en peso de cada material encontrada entre los termogramas con y sin adsorción de n-BTA. La concentración de n-BTA adsorbida en los diferentes sitios ácidos presentes en el catalizador se obtuvo de acuerdo a los rangos de temperatura reportada por Ruiz.

En base a los perfiles DTG de las figuras anteriores, la Tabla 3.5 presenta la concentración de sitios ácidos obtenida para cada material. Cabe mencionar que la SBA-15 no mostro datos de acidez detectables mediante esta técnica, por lo cual no se reporta. Los resultados reportados en la Tabla 3.5, indican que en los materiales modificados ZrO₂/SBA-15 y ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻ se logra identificar la presencia de sitios ácidos débiles, medios y fuertes, evidenciando nuevamente la aportación de acidez a la SBA-15 por parte del circonio y el fósforo. Los catalizadores modificados presentaron una mayor concentración de sitios ácidos tipo débil-medio, la cual se puede considerar como acidez suficiente para llevar a cabo la descomposición de alcoholes, ya que se ha reportado que entre mayor

cantidad de sitios ácidos medios, mayor es la actividad de un catalizador para este tipo de reacción⁷¹. La acidez total específica, fue calculada en base a la sumatoria de la masa de adsorción de n-BTA en todos los sitios de material por gramo de catalizador, y se reporta en la Tabla 3.6.

Tabla 3.5 Distribución de sitios adsorción de los catalizadores ZrO₂/SBA-15 y ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Material	Tipo de sitio de adsorción (Concentración de sitios ácidos en mmol/g)		
	Débil (109-209°C)	Medio (209-329°C)	Fuerte (329-719°C)
(1)ZrO ₂ /SBA-15	0.9637	0.1648	0.1521
(3)ZrO ₂ /SBA-15	0.6460	0.02665	0.1398
(6)ZrO ₂ /SBA-15	0.8107	0.1544	0.2931
(1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	0.8743	0.1553	0.1317
(3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	0.5894	0.1549	0.3211
(6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	0.6207	0.1591	0.3245

Tabla 3.6 Acidez total específica de los catalizadores ZrO₂/SBA-15 y ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Material	Acidez total específica (mmol/g)
(1)ZrO ₂ /SBA-15	1.2806
(3)ZrO ₂ /SBA-15	0.8126
(6)ZrO ₂ /SBA-15	1.2583
(1)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1.1614
(3)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1.0655
(6)ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄ ³⁻	1.1043

La introducción del fósforo propició un incremento en la concentración de sitios ácidos medios y fuertes de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$. Lo anterior señala que pese a que los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ mostraron menor acidez total específica, son los materiales que posee mayor cantidad de sitios ácidos medios-fuertes, los cuales conducen a la una mayor conversión y a la formación selectiva de DME^{15} . Estos resultados, combinados con los de titulación potenciométrica con n-BTA, indican que en los catalizadores modificados predominan los sitios de acidez media-fuerte; sitios de fuerza inferior a los reportados para zeolitas, que se han utilizado para la descomposición de metanol, cuyo principal problema en esta reacciones es su rápida desactivación, originando hidrocarburos intermedios que forman depósitos de coque en presencia de sitios ácidos fuertes o muy fuertes³³.

3.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La morfología de los materiales analizada mediante microscopia electrónica de barrido, permitió obtener micrografías de los materiales frescos (Figuras 3.30-3.32), los cuales revelan la morfología tipo fibrosa típica de la SBA-15, parecida a paquetes de trigo²¹ de tamaño uniforme ($\sim 1 \mu\text{m}$)¹ (Figura 3.30).

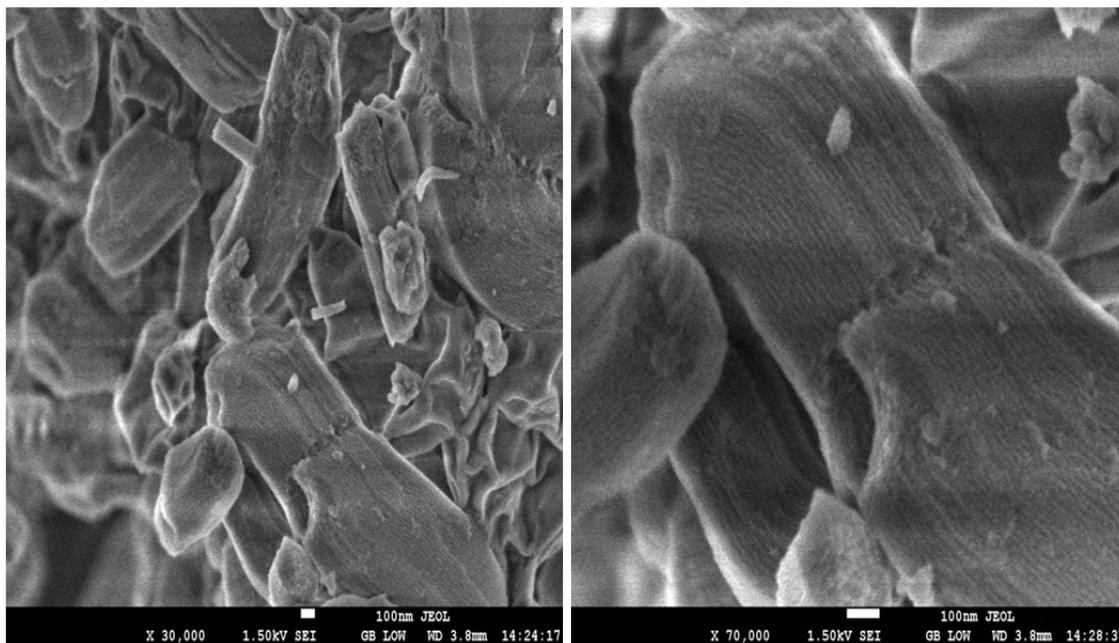


Figura 3.30 Micrografías del material SBA-15.

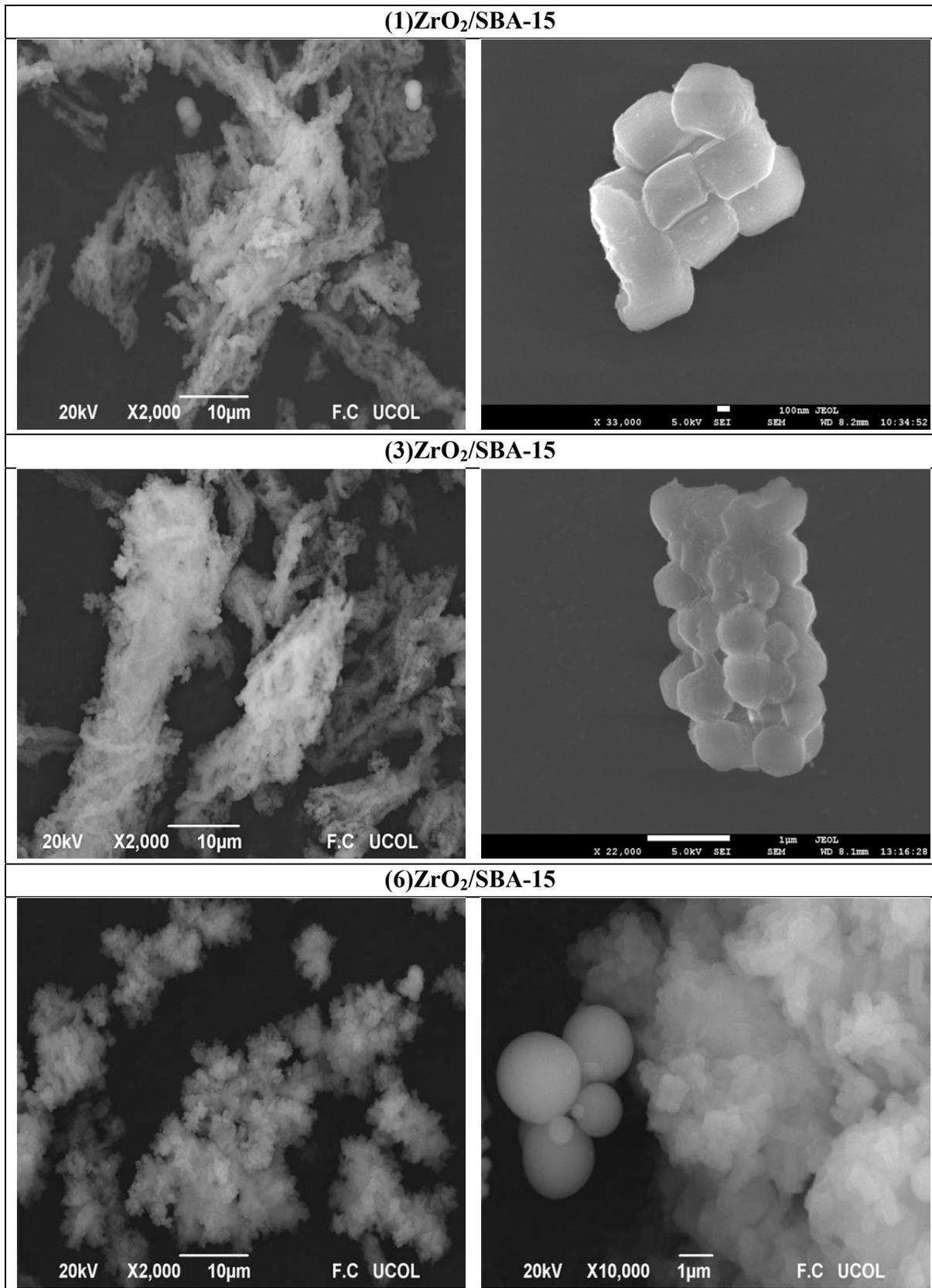


Figura 3.31 Micrografías de los materiales ZrO₂/SBA-15.

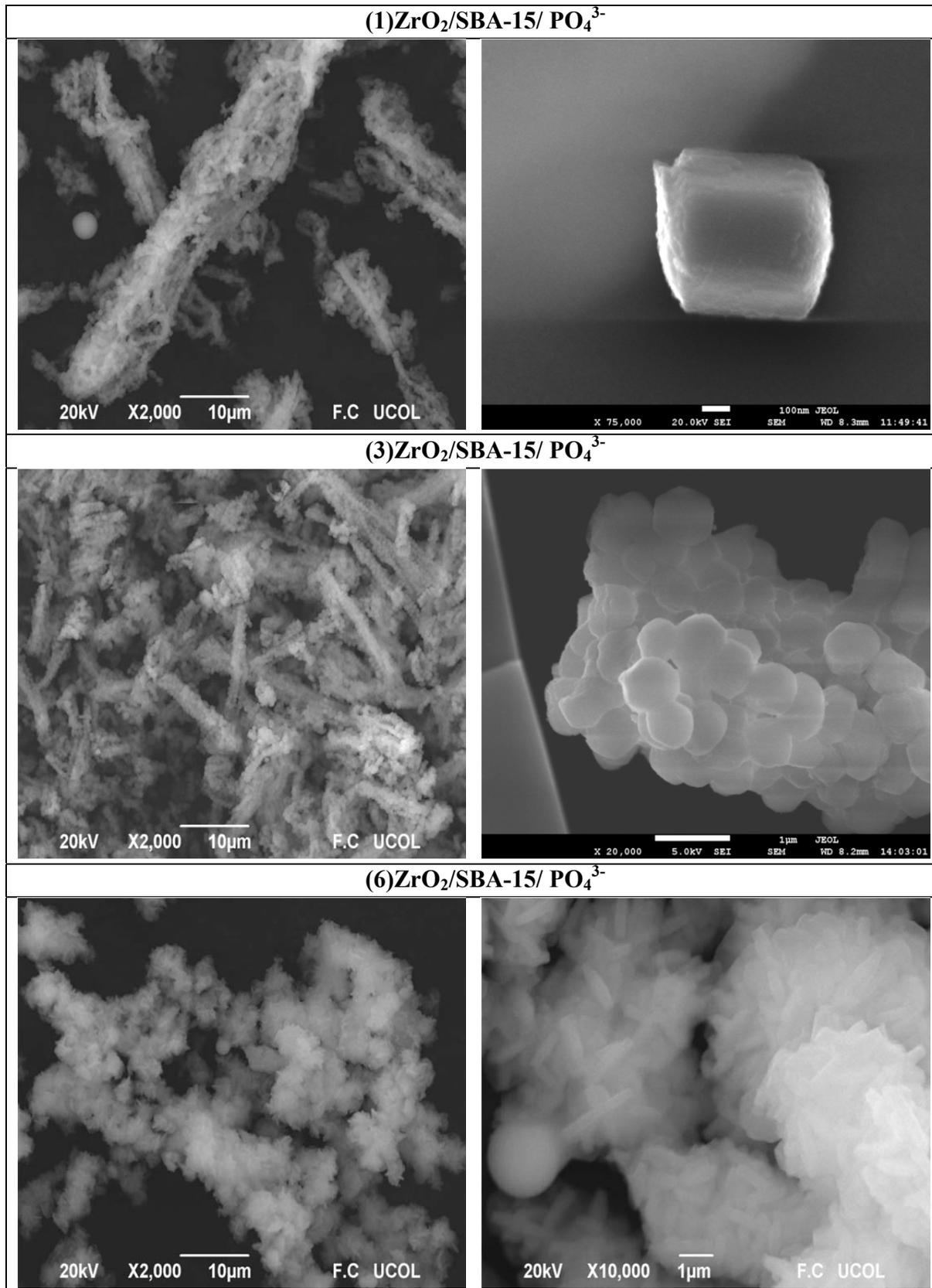


Figura 3.32 Micrografías de los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$.

En las imágenes mostradas anteriormente, puede observarse que la síntesis de los materiales modificados $ZrO_2/SBA-15$ origina partículas que asumen una morfología esférica (Figura 3.31); este comportamiento es debido a la introducción del óxido de circonio, como lo ha reportado Dong¹⁵, distinguiendo además que dichas partículas esféricas se encuentran adheridas a las fibras, y otras se encuentran de forma aisladas o llegan a formar aglomerados, en particular en los catalizadores $ZrO_2/SBA-15/ PO_4^{3-}$ (Figura 3.32), lo cual es atribuido a la formación de SiO_2-ZrO_2 amorfo.

Por otra parte, los resultados de EDS (Figuras 3.33-3.35) revelaron que el Zr, cuyas concentraciones teóricas fueron 1, 3 y 3% mol, en los materiales sintetizados realmente está presente en concentraciones de 1.04, 3.1, y 6.02 % mol respectivamente; mientras que para el caso del P, cuyo porcentaje teórico fue del 9% mol, únicamente el 1.0% mol está presente en los catalizador SBA-15 modificados. Esto sugiere que el circonio fue incorporado con éxito en la estructura mesoporosa, probablemente depositado entre la SBA-15 y el óxido de circonio.

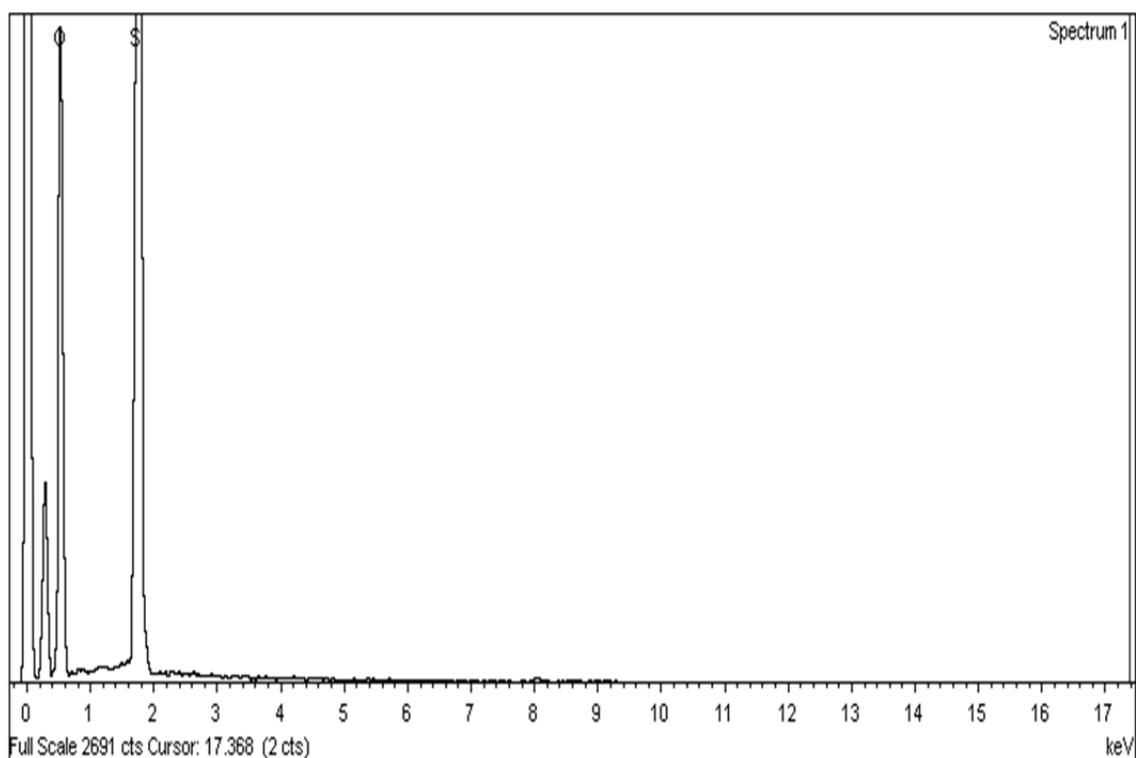


Figura 3.33 Espectro EDS del catalizador SBA-15.

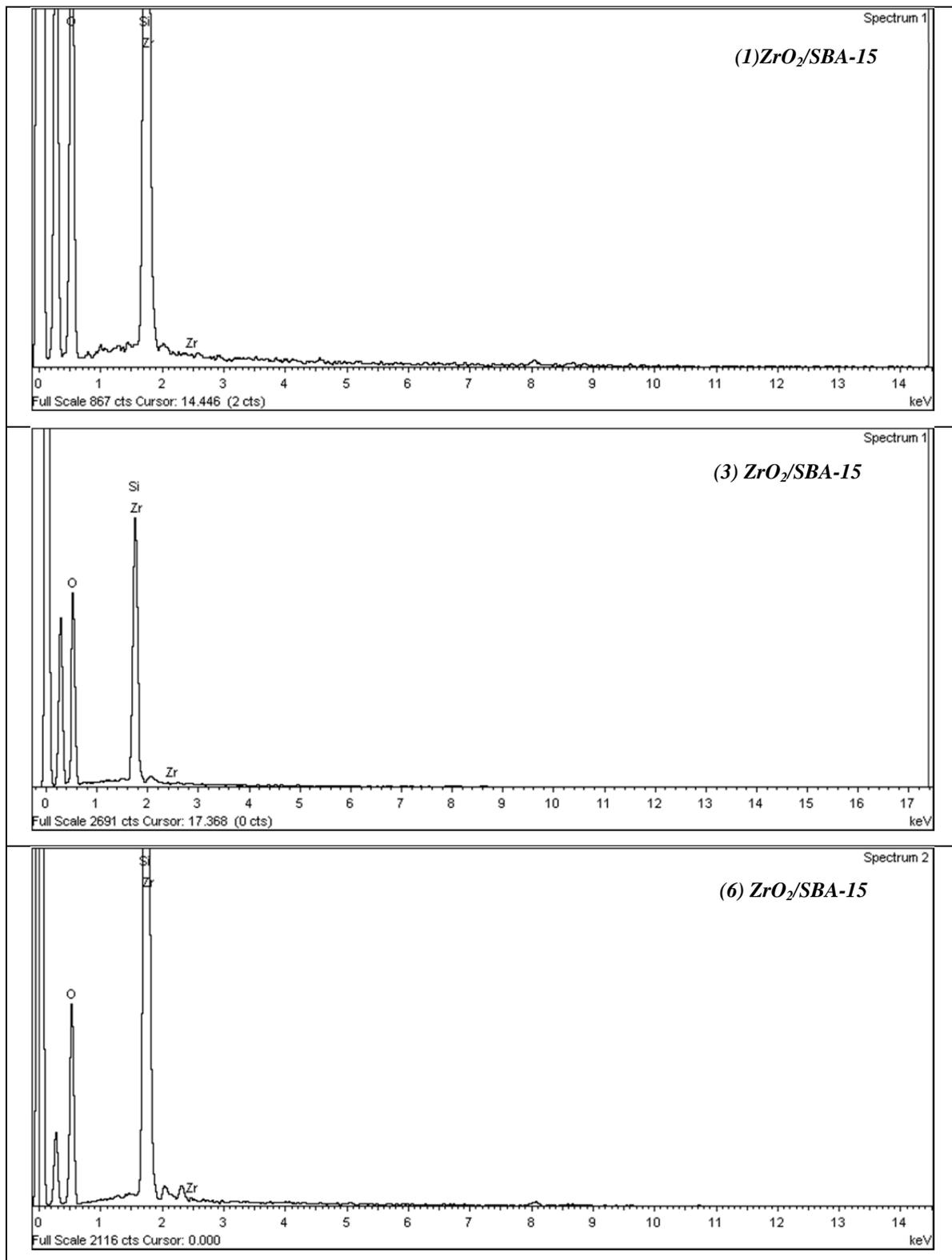


Figura. 3.34 Espectro EDS de los catalizadores ZrO₂/SBA-15.

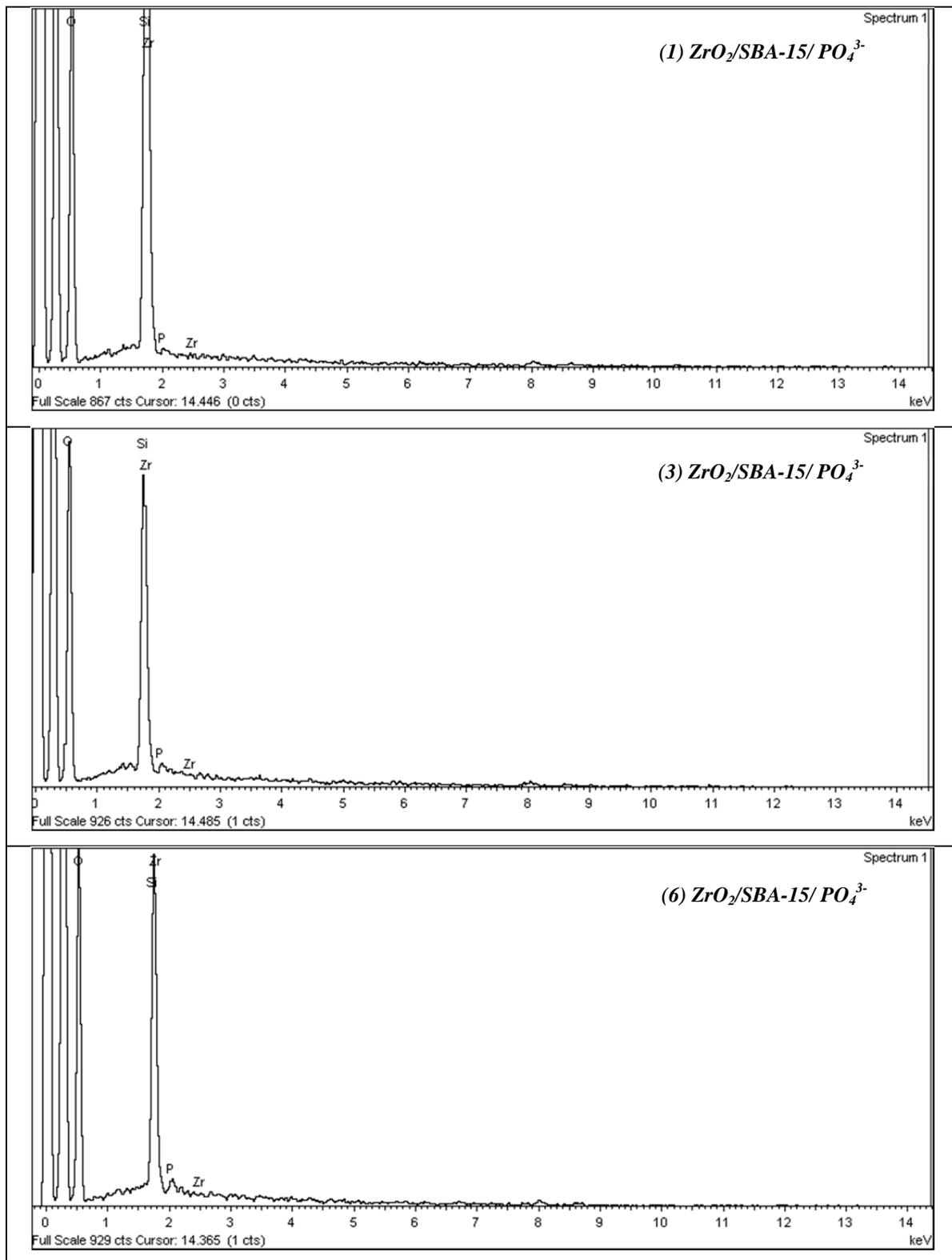


Figura. 3.35 Espectro EDS de los catalizadores $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$.

Previamente se realizó un análisis EDS de SBA-15 modificada con fósforo (Figura 3.36) en el cual se observa que la señal correspondiente al P aparece, sin embargo, esta es traslapada por la intensa señal correspondiente al Si. Lo anterior explica porque el fósforo no logra apreciarse en los espectros EDS de los materiales $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$, descartando que éste se perdiera durante los lavados, infiriendo que se encuentra disperso en la circonia y en los pocos espacios disponibles de la SBA-15, ya que de acuerdo a los resultados reportados por Cristóbal en 2014⁷⁴, la SBA-15 modificada con fósforo presenta actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol, poniendo en evidencia que el fósforo puede anclarse a la estructura mesoporosa.

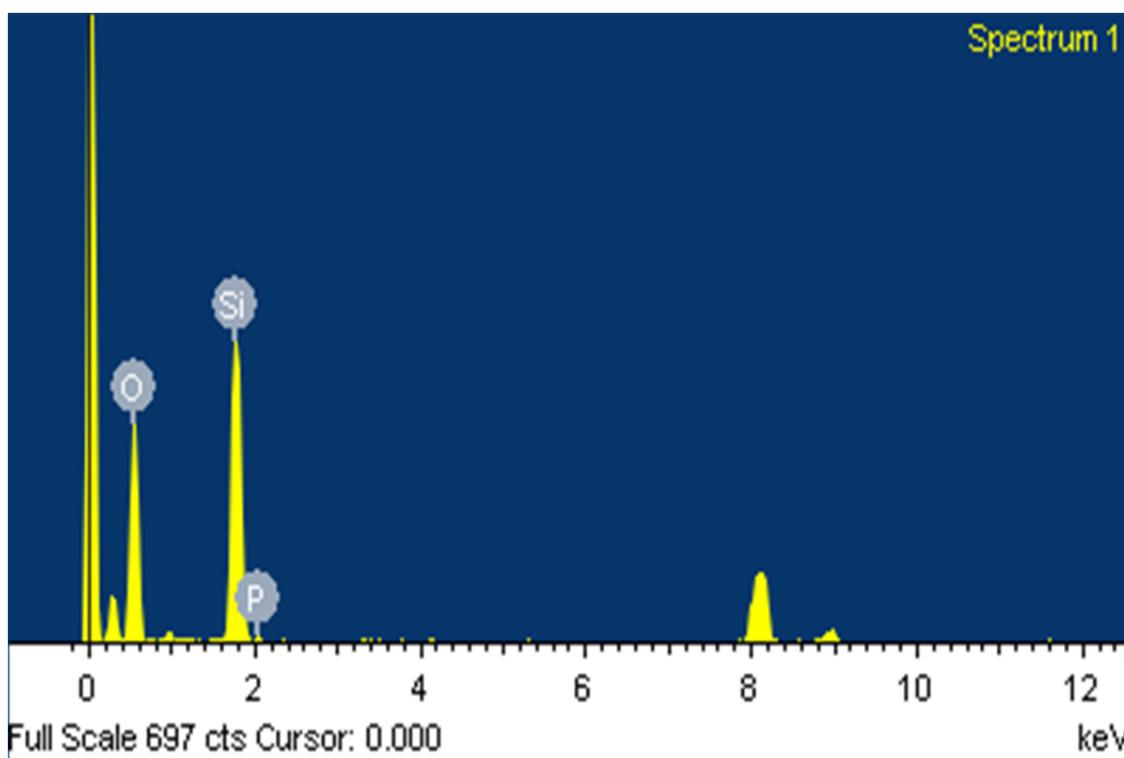


Figura 3.36 Espectro EDS del catalizador SBA-15/PO.

De acuerdo a lo anterior, se propone la estructura mostrada en la Figura 3.37, en donde se observa que en la superficie del SBA15 existen grupos hidroxilo, al agregar el cloruro octa-hidratado de circonio este se ancha en esos grupos quedando algunos OH superficiales remanentes en la superficie del SBA15, en etapa de adición del fósforo, se observa que el

fosfato se ancha en los OH ligados a la superficie de SBA-15 así como en los oxígenos u grupos OH enlazados el Zr.

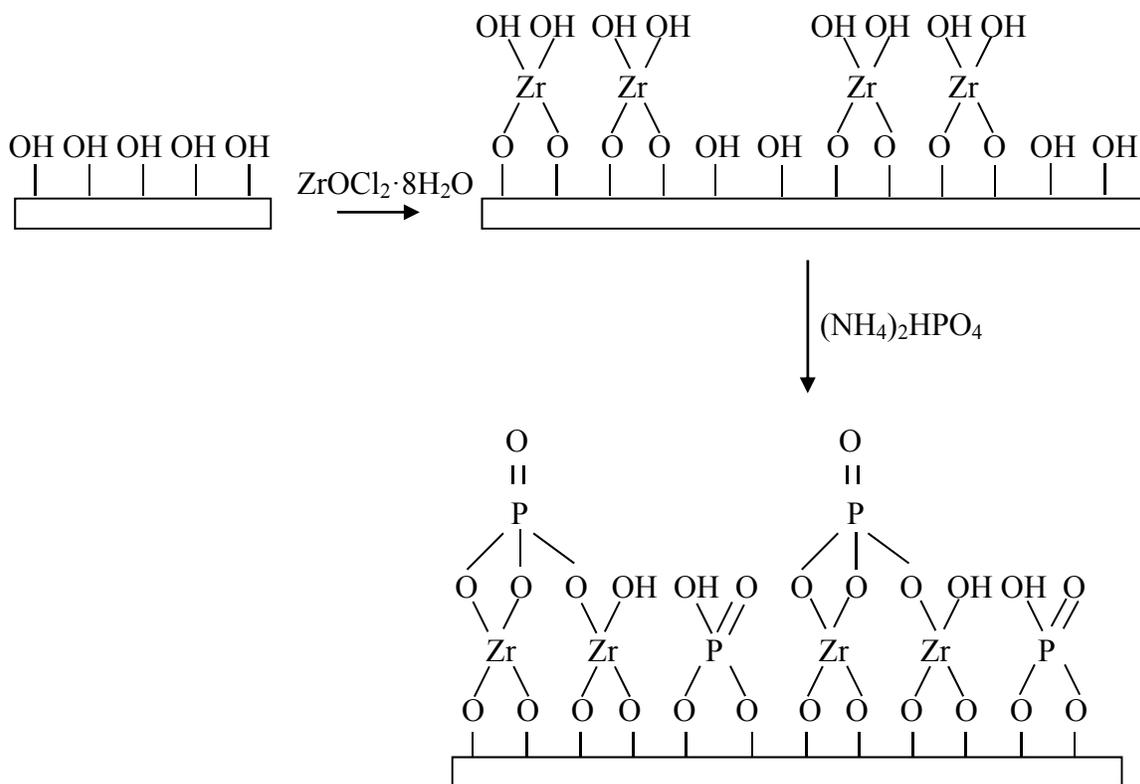


Figura 3.37 Modificación de la superficie SBA-15 con la adición de óxido de circonio y fósforo.

Zhang y col.⁴⁹ en 2010 reportaron una estructura similar, resultado de la síntesis SBA-15 modificada con circonio y fosfato de circonio; sin embargo para los materiales $ZrO_2/SBA-15$ y $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{3-}$ la introducción del circonio y el fósforo en el material mesoporoso sin estructurar, nos permite obtener un catalizador en el cual el fósforo puede encontrarse unido tanto en la superficie del circonio como en la de la SBA-15, aumentando tanto la acidez del material, como el diámetro de poro, de acuerdo a lo reportado en tabla 3.1.

3.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Esta sección presenta la morfología de los catalizadores modificados con 3 y 6 % mol de circonio, y 9% mol de fósforo (Figura 3.38), puesto que estos materiales fueron los que presentaron las mejores propiedades para su aplicación en la deshidratación de los alcoholes a evaluar (metanol y 2-propanol).

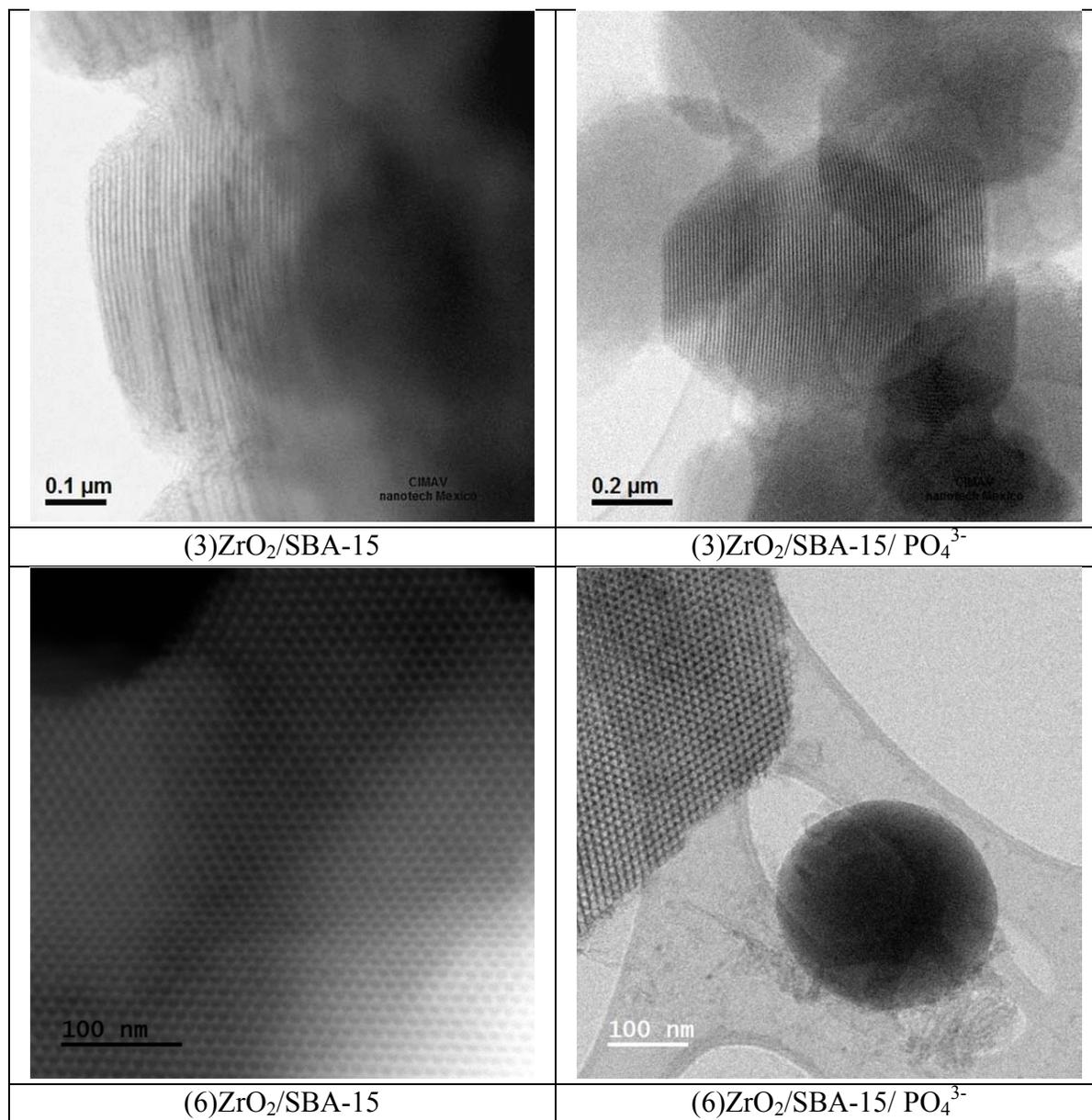


Figura. 3.38 Imágenes TEM de los catalizadores ZrO₂/SBA-15 y ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

Como se puede observar, cada uno de los catalizadores presentó el arreglo ordenado en forma hexagonal (de panal de abejas), característico del material mesoporoso SBA-15^{1,75}. Lo anterior respalda los resultados obtenidos mediante DRX y BET, comprobando que la introducción del circonio y fósforo en las cantidades empleadas en este trabajo no colapsan la estructura típica de la SBA-15, indicando que estos se encuentran finamente dispersos en la estructura de la SBA-15.

3.10 Evaluación catalítica.

3.10.1 Deshidratación de 2-propanol.

Con la finalidad de determinar el efecto de los materiales con que está construida la microplanta, se realizó una prueba con el reactor vacío, observándose que no existió transformación por efecto de temperatura ni material de construcción.

Las pruebas de actividad se realizaron con el catalizador en polvo (tamiz 100), con lo cual se minimizan los problemas de difusión interna y se realizaron pruebas preliminares modificando la relación masa-flujo de alcohol para determinar las condiciones en las cuales se limita la difusión externa.

Posteriormente se procedió a determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la deshidratación de 2-propanol, para lo cual fue necesario realizar un barrido de temperaturas y determinar la temperatura mínima a la cual se tiene actividad.

Todas las reacciones se llevaron a cabo saturando nitrógeno con 0.5 g/h de 2-propanol, en una microplanta de flujo continuo, conectada a un cromatógrafo de gases FID Varian 3300, equipada con una columna de porapak Q de 2.5 metros de longitud, posteriormente alimentando un pequeño reactor de cuarzo.

La SBA-15 se probó en la reacción de descomposición de 2-propanol a 180°C de temperatura, utilizando 100 mg de catalizador, manteniendo una temperatura de 10°C en el

saturador, durante un periodo de 60 min de reacción, obteniéndose 0% de conversión del alcohol, lo cual manifiesta que el material puro presenta sitios ácidos muy débiles y en muy baja concentración, que no permitieron efectuar la reacción a esta temperatura. La conversión obtenida en esta reacción para cada material modificado se muestra en las Tablas 3.7 y 3.8.

Tabla 3.7 Deshidratación de 2-propanol a 180°C con catalizadores SBA-15 y ZrO₂/SBA-15.

t (min)	Conversión de 2-propanol (%)			
	SBA-15	(1)ZrO ₂ /SBA-15	(3) ZrO ₂ /SBA-15	(6) ZrO ₂ /SBA-15
5	0	31.55	68.24	67.20
10	0	29.06	58.84	63.35
20	0	27.23	56.01	61.57
40	0	23.68	54.29	60.71
60	0	23.23	53.52	57.22

Tabla 3.8 Deshidratación de 2-propanol a 180°C con catalizadores ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

t (min)	Conversión de 2-propanol (%)		
	(1) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄	(3) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄	(6) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄
5	52.69	56.89	78.17
10	21.42	41.53	48.94
20	20.83	32.89	45.14
40	19.94	29.63	45.14
60	20.97	29.40	45.84

Esta reacción fue utilizada principalmente como caracterización complementaria para corroborar si los materiales presentaban carácter ácido. Los productos obtenidos señalan que los sitios activos de los materiales modificados son predominantemente ácidos, ya que el producto principal de cada reacción fue propileno (mecanismo E1³²), obteniendo una

selectividad del 99%. En ningún caso se observó la formación de acetona, lo que indica que no existen sitios básicos o éstos son apreciables.

La selectividad a propileno no cambió con el tiempo de reacción, lo que sugiere que el catalizador no sufre desactivación durante la prueba de actividad, en las condiciones analizadas en este trabajo. Pattnayak y col. (2000)⁷, reportaron la deshidratación de 2-propanol llevando a cabo la reacción a 250°C, utilizando $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ calcinada a 500°C, obteniendo conversiones del 5-33%.

En comparación con lo anterior, la temperatura empleada en el presente trabajo es menor comparada con el trabajo de Parnayak, logrando obtener conversiones en el rango de 45% a menor temperatura de reacción (180°C), en materiales que contienen el óxido de circonio y fósforo, lo cual indica buenas características ácidas de los catalizadores. Los autores concluyen que a medida que la concentración de fosfato aumenta la conversión total de 2-propanol aumenta, solo hasta la concentración de 4% peso de fosfato, a partir de la cual disminuye hasta 19%.

Para los materiales aquí presentados, la tendencia en el aumento de conversión solamente se relaciona con el aumento en la concentración del óxido de circonio, pues la carga de fósforo fue constante en cada material (9% mol). Cabe mencionar que después de cada evaluación, en ninguno de los materiales se observó algún cambio de coloración, lo que significa que no hubo formación aparente de coque.

3.10.2 Deshidratación de metanol.

La descomposición del alcohol metílico (metanol) se llevó a cabo a 390°C durante 60 minutos en cada prueba, manteniendo la misma carga de alimentación que la utilizada para el caso de la descomposición del 2-propanol. Los resultados de conversión obtenidos se concentran a continuación en las Tablas 3.9, y 3.10.

Tabla 3.9 Deshidratación de metanol con catalizadores SBA-15 y ZrO₂/SBA-15.

t(min)	Conversión de metanol (%)			
	SBA-15	(1)ZrO ₂ /SBA-15	(3) ZrO ₂ /SBA-15	(6) ZrO ₂ /SBA-15
5	0.7	31.43	54.35	25.10
10	0.8	32.58	22.21	20.74
20	0.94	34.17	20.53	22.17
40	1.1	34.28	19.90	22.97
60	1.2	34.25	18.30	23.09

Tanto los sitios ácidos Lewis como los Brönsted juegan un papel importante en la reacción de descomposición de metanol. De acuerdo con algunos investigadores, la formación de DME depende principalmente de la presencia de sitios ácidos débiles o medios en catalizadores sólidos ácidos⁶⁰.

Tabla 3.10 Deshidratación de metanol con catalizadores ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻.

t(min)	Conversión de metanol (%)		
	(1) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄	(3) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄	(6) ZrO ₂ /SBA-15/PO ₄
5	22.64	61.87	67.97
10	26.82	66.93	63.66
20	27.24	65.38	65.5
40	27.82	66.06	68.80
60	28.08	67.09	66.80

La evaluación de la SBA-15 mostró únicamente 0.7% de conversión del alcohol, lo cual manifiesta que el material puro presenta sitios ácidos débiles o nulos, característicos de este tipo de material y acorde a los resultados obtenidos por FTIR-piridina y TPD n-BTA. Dong y col.¹⁵ estudiaron la influencia de la acidez en la deshidratación de esta misma reacción a 350°C, variando el contenido de circonio en catalizadores Zr-SBA-15. Su mejor resultado fue con una relación molar de 0.5 de Zr/Si calcinado a 550°C, que presentó la mínima

relación de sitios ácidos Lewis/Brønsted (38%) y originó una conversión del 70%, donde señalan que los sitios ácidos Brønsted fueron adecuados para la conversión de metanol, mientras los sitios ácidos Lewis fueron apropiados para selectividad a DME.

La introducción de iones fosfato en los catalizadores modificados con circonio, aumenta los porcentajes de conversión de metanol y la estabilizan, de acuerdo a los resultados de las Tablas 3.9 y 3.10. Se observó que los valores de conversión se mantuvieron estables durante los 60 minutos de reacción y la selectividad a DME para todos los materiales fue del 99%.

La conversión disminuye únicamente entre 0.5 y 1.7% respecto al estado inicial y final de la reacción para los materiales reportados; en comparación con las zeolitas que se coquizan seriamente después de 1 h de reacción debido a la fuerte acidez superficial característica de estos materiales³⁹, los catalizadores sintetizados mediante el método reportado y en las concentraciones de circonio y fósforo elegidas, sugieren ser adecuados para no causar coquización en la deshidratación con metanol.

Adicionalmente, a los materiales más activos se les realizaron microscopias al término de la evaluación catalítica (Figura 3.39). Las imágenes TEM de los catalizadores evaluados en la deshidratación con metanol muestran una textura similar a los materiales frescos presentados anteriormente en la Figura 3.38.

Ninguna de las micrografías mostró evidencia de obstrucción aparente de los canales de los materiales por deposición de carbono; así como ninguno de los catalizadores mostró un cambio de color después de reacción, implicando que no hay aparente deposición de coque después de la evaluación catalítica. De igual forma, se observa la morfología tipo panal de abeja característica del material mesoporoso, lo cual indica que los materiales y $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ y $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ conservan su estructura hexagonal después de reacción.

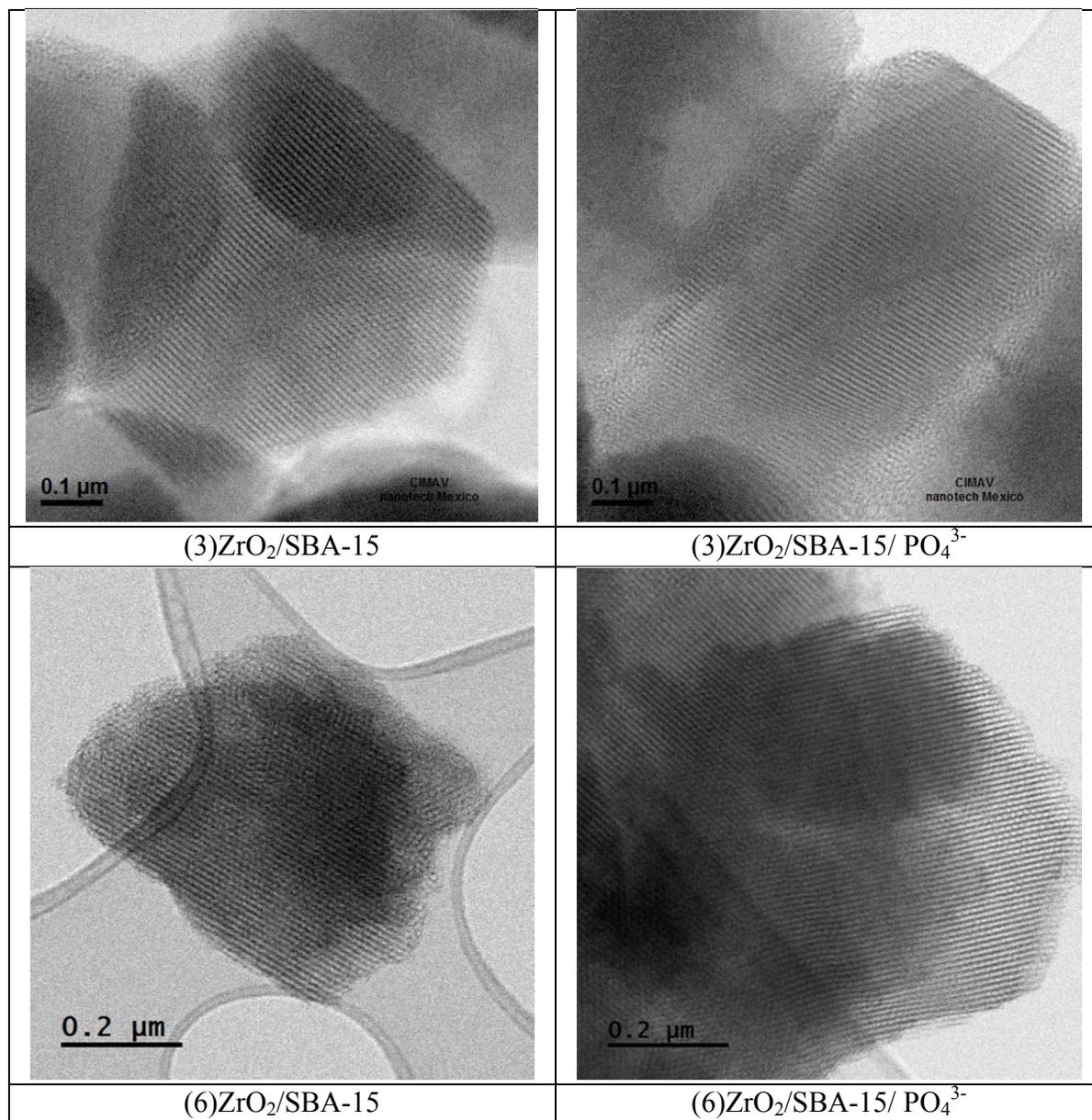


Figura. 3.39 Imágenes TEM de catalizadores evaluados en la deshidratación de metanol $ZrO_2/SBA-15$ y $ZrO_2/SBA-15/ PO_4^{3-}$.

Conclusiones

La síntesis de $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ modificada con PO_4^{3-} se llevó a cabo con éxito. Los resultados de propiedades texturales corroboran que la principal propiedad de los materiales SBA-15, que es su alta área específica, se mantiene por encima de los 700 m^2 , indicando que mediante este método de síntesis los catalizadores modificados con 1, 3 y 6 % mol de circonio y 9% mol fósforo preservan dicha propiedad; no obstante, esta no era una prioridad en este trabajo para su aplicación, sin embargo es una aportación.

De igual forma, la estructura hexagonal de la SBA-15 se preserva en todos los materiales modificados puros y después de la evaluación catalítica, de acuerdo a las micrografías TEM, confirmando la estabilidad estructural de los catalizadores.

Tanto la Espectroscopia Infrarroja, como la Difracción de Rayos X, presentaron señales características de los grupos Si-O-Si, propios de una SBA-15, sin embargo, la baja concentración de circonio y fósforo limitan la identificación de las señales características de estos. Lo anterior puede poner en duda la presencia de estos materiales, no obstante, las pruebas de acidez lograron revelar la presencia de estos grupos, mostrando un aumento en la fuerza ácida de la SBA-15 al ser modificada.

Los resultados de titulación potenciométrica con n-butilamina indicaron que la introducción del circonio en la SBA-15 promueve la acidez del material, obteniendo para el material con 6% mol de ZrO_2 sitios ácidos muy fuertes.

La introducción del fosforo, promovió aún más la acidez de los materiales, siendo el catalizador $(6)\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}/\text{PO}_4^{3-}$ quien presentó sitios ácidos muy fuertes, logrando un efecto positivo en la descomposición de metanol, aumentando la conversión hasta un 68% en comparación con el material puro que únicamente presentó un 1.2%.

Adicionalmente, la técnica de termodesorción programada de n-butilamina, logró complementar la clasificación de los catalizadores en cuanto a su fuerza ácida, mostrando que el material (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻ es el que posee las mejores características de acidez.

Los resultados de las reacciones de deshidratación de metanol revelaron que la concentración de sitios ácidos de los materiales modificados fue la adecuada para llevar a cabo esta reacción, ya que en ninguna de las evaluaciones se obtuvieron intermediarios. Si la acidez de los materiales hubiese sido superior a la obtenida, esto hubiera llevado a la producción de olefinas, provocando depósitos de materia orgánica en los catalizadores y su pronta desactivación.

La generación de sitios ácidos Lewis con la introducción del circonio, de acuerdo a los resultados de FTIR-py, logra la conversión en la deshidratación del 2-propanol, así como dirigir la selectividad a DME en la conversión de metanol; mientras que la introducción del fósforo genera sitios ácidos tipo Brønsted, los cuales permiten incrementar la conversión del metanol, manteniendo la selectividad del 99% a DME.

En base a estos resultados, se propone para futuros trabajos, realizar una reacción con el material (6)ZrO₂/SBA-15/PO₄³⁻ por un periodo de tiempo más largo, para verificar su estabilidad, pudiendo sintetizarse los mismo catalizadores con diferentes porcentajes de fósforo, para estudiar la influencia de dicha modificación en su estructura y en la actividad catalítica del metanol.

Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, Vol. 279, No. 5350, pp. 548–52, 1998.
- [2] D. R. Burri, K. M. Choi, J. H. Lee, D. S. Han, S. E. Park, *Influence of SBA-15 support on CeO₂-ZrO₂ catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂*, Catal. Commun., Vol. 8, No. 1, pp. 43–48, 2007.
- [3] D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Spectroscopic and catalytic properties of SBA-15 molecular sieves functionalized with acidic and basic moieties*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 105, No. 1–2, pp. 170–180, 2007.
- [4] T. Tsoncheva, L. Ivanova, D. Paneva, I. Mitov, C. Minchev, M. Fröba, *Cobalt and iron oxide modified mesoporous zirconia: Preparation, characterization and catalytic behaviour in methanol conversion*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 120, No. 3, pp. 389–396, 2009.
- [5] R. García-Alamilla, J. M. Hernández-Enríquez, L. A. Cortez-Lajas, M. R. Aragón-Silva, P. García-Alamilla, S. Robles-Andrade, *Evaluación de la acidez superficial de óxidos de circonio modificados con tungsteno y molibdeno*, No. 1, pp. 8–13, 2010.
- [6] G. A. H. Mekhemer, H. M. Ismail, *Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., Vol. 164, No. 2–3, pp. 227–235, 2000.
- [7] P. K. Pattnayak, K. M. Parida, *Studies on PO₄³⁻/ZrO₂*, J. Colloid Interface Sci., Vol. 226, No. 2, pp. 340–345, 2000.
- [8] A. M. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes*, J. Catal., Vol. 838, No. 246, pp. 829–838, 1996.
- [9] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*, Nature, Vol. 396, No. November, pp. 6–9, 1998.
- [10] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Characterization of the porous structure of SBA-15*, Chem. Mater., Vol. 12, No. 7, pp. 1961–1968, 2000.

- [11] A. Corma, *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*, 1997.
- [12] G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*, Chem. Rev., Vol. 102, No. 11, pp. 4093–4138, 2002.
- [13] N. Arellano, M. J. P. Zurita, V. Sazo, C. Urbina, D. Navarro, C. M. López, *Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela*, Ciencia, Vol. 16, No. 2, pp. 226–233, 2008.
- [14] J. L. Narváez-Semanate, J. J. Cabrera, R. A. Vargas-Zapata, J. E. Rodríguez-Páez, *OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZrO₂ DOPADO CON Y₂O₃ UTILIZANDO RUTAS QUÍMICAS*, Rev. Latinoam. Metalurgia y Mater., Vol. 27, No. 2, pp. 124–134, 2007.
- [15] L. Dong, Q. Bo, W. Yan, L. Jian-hong, L. Rui-feng, *Direct preparation of Zr-SBA-15 microspheres and their catalytic performance on methanol dehydration*, J. fuel chemistry Technol., Vol. 38, No. 5, pp. 582–587, 2010.
- [16] V. Degirmenci, Ö. F. Erdem, A. Yilmaz, D. Michel, D. Uner, *Sulfated zirconia in SBA-15 structures with strong Brønsted acidity as observed by 1H MAS NMR spectroscopy*, Catal. Letters, Vol. 115, No. 1–2, pp. 79–85, 2007.
- [17] C. L. Chen, T. Li, S. Cheng, N. Xu, C. Y. Mou, *Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isomerization*, Catal. Letters, Vol. 78, No. 1–4, pp. 223–229, 2002.
- [18] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, D. Zhao, *Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M = Al, Zn) catalysts*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 296, No. 2, pp. 186–193, 2005.
- [19] J. Zhang, Z. Ma, J. Jiao, H. Yin, W. Yan, E. W. Hagaman, J. Yu, S. Dai, *Layer-by-layer grafting of titanium phosphate onto mesoporous silica SBA-15 surfaces: synthesis, characterization, and applications*, Langmuir, Vol. 25, No. 21, pp. 12541–12549, 2009.
- [20] W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with SO₄²⁻/ZrO₂*, J. Mol. Catal. A Chem., Vol. 170, No. 1–2, pp.

- 195–202, 2001.
- [21] L. Yang, X. Yang, E. Tian, V. Vattipalli, W. Fan, H. Lin, *Mechanistic insights into the production of methyl lactate by catalytic conversion of carbohydrates on mesoporous Zr-SBA-15*, *J. Catal.*, Vol. 333, pp. 207–216, 2016.
- [22] G. A. H. Mekheimer, *Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 141, No. 2, pp. 227–235, 1998.
- [23] Y. Q. Zhang, S. J. Wang, J. W. Wang, L. L. Lou, C. Zhang, S. Liu, *Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid*, *Solid State Sci.*, Vol. 11, No. 8, pp. 1412–1418, 2009.
- [24] K. Gishti, A. Iannibello, S. Marengo, G. Morelli, P. Tittarelli, *On the role of phosphate anion in the MoO₃-Al₂O₃ based catalysts*, *Appl. Catal.*, Vol. 12, No. 4, pp. 381–393, 1984.
- [25] F. Abbattista, A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, *Effect of phosphate ions on the surface chemistry and microstructure of amorphous alumina*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 86, No. 21, p. 3653, 1990.
- [26] P. K. P. K. M. Parida, *Studies on PO₃*, *J. coll.*, Vol. 182, pp. 381–387, 1996.
- [27] Z. Sun, Z. Liu, L. Xu, Y. Yang, Y. He, *Hydrothermal synthesis and characterization of two organically templated trivalent metal-containing zirconium phosphates*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 154 A, pp. 1060–1064, 2004.
- [28] F. Zhang, Y. Xie, W. Lu, X. Wang, S. Xu, X. Lei, *Preparation of microspherical zirconium phosphate catalysts for conversion of fatty acid methyl esters to monoethanolamides*, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 349, No. 2, pp. 571–577, 2010.
- [29] J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, *Phosphate as promoter of zirconia for alkane isomerization reactions*, Vol. 52, pp. 227–229, 1998.
- [30] A. Tarafdar, A. B. Panda, N. C. Pradhan, P. Pramanik, *Synthesis of spherical mesostructured zirconium phosphate with acidic properties*, Vol. 95, pp. 360–365, 2006.
- [31] J. I. Martínez-Martínez, *Estudio de actividad catalítica y regeneración de óxidos de circonio puro y modificados*, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2012.
- [32] M. Stocker, *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*,

- Microporous Mesoporous Mater., Vol. 29, pp. 3–48, 1999.
- [33] K. W. Jun, H. S. Lee, H. S. Roh, S. E. Park, *Highly water-enhanced H-ZSM-5 catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether*, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 24, No. 1, pp. 106–108, 2003.
- [34] F. Yaripour, M. Mollavali, S. M. Jam, H. Atashi, *Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by aluminum phosphate catalysts*, Energy and Fuels, Vol. 23, No. 4, pp. 1896–1900, 2009.
- [35] G. J. Hutchings, R. Hunter, *Hydrocarbon formation from methanol and dimethyl ether: a review of the experimental observations concerning the mechanism of formation of the primary products*, Catal. Today, Vol. 6, No. 3, pp. 279–306, 1990.
- [36] S. H. Park, C. S. Lee, *Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel*, Energy Convers. Manag., Vol. 86, pp. 848–863, 2014.
- [37] M. C. Lee, S. Bin Seo, J. H. Chung, Y. J. Joo, D. H. Ahn, *Combustion performance test of a new fuel DME to adapt to a gas turbine for power generation*, Fuel, Vol. 87, No. 10–11, pp. 2162–2167, 2008.
- [38] M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts*, Vol. 149, pp. 289–301, 1997.
- [39] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether*, Thermochim. Acta, Vol. 434, No. 1–2, pp. 22–26, 2005.
- [40] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts*, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, pp. 222–227, 2014.
- [41] J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 304, No. 1–2, pp. 49–54, 2006.
- [42] J. E. Herrera, J. H. Kwak, J. Z. Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Effects of novel supports on the physical and catalytic properties of tungstophosphoric acid for alcohol dehydration reactions*, Top. Catal., Vol. 49, No. 3–4, pp. 259–267, 2008.
- [43] S. P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, W. Zmierzak, *Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 381, No. 1–2, pp. 183–190, 2010.

- [44] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts*, J. Catal., Vol. 271, No. 1, pp. 33–42, 2010.
- [45] W. Turek, J. Haber, A. Krowiak, *Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres*, Appl. Surf. Sci., Vol. 252, No. 3, pp. 823–827, 2005.
- [46] J. Ma, J. Bedia, J. Mari, *Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol*, Vol. 7, pp. 0–8, 2008.
- [47] L. . Pizzio, C. . Cáceres, M. . Blanco, *Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 167, pp. 283–294, 1998.
- [48] W. Turek, A. Krowiak, *Evaluation of oxide catalysts' properties based on isopropyl alcohol conversion*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 417–418, pp. 102–110, 2012.
- [49] J. Zhang, Z. Ma, J. Jiao, H. Yin, W. Yan, E. W. Hagaman, J. Yu, S. Dai, *Surface functionalization of mesoporous silica SBA-15 by liquid-phase grafting of zirconium phosphate*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 129, No. 1–2, pp. 200–209, 2010.
- [50] M. E. Brown, *Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice*. Elsevier Science, 1998.
- [51] S. Gómez-Ruiz, M. Sierra-Alonso, D. Pérez-Quintanilla, *Análisis instrumental*. España: Netbiblo, 2010.
- [52] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ta Ed. Madrid: McGraw Hill, 2001.
- [53] S. J. Gregg, K. S. w. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2da. Ed. London: Academic Press Inc.
- [54] D. C. Harris, *Análisis química cuantitativo*. España: Editorial Reverté, 2007.
- [55] R. Cid, G. Pecci, *Potenciometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored*, Appl. Catal., Vol. 14, pp. 15–21, 1985.
- [56] J. A. C. Ruiz, D. M. A. Melo, J. R. Souza, L. O. Alcazar, *Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption*, Mater. Res., Vol. 5, No. 2, pp. 173–178, 2002.
- [57] A. J. Vázquez-Vaamonde, J. J. De Damborenea-González, *Ciencia e ingeniería de la*

- superficie de los materiales metálicos*. Madrid: CSIC, 2000.
- [58] G. Vázquez-Nin, O. Echeverría, *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, 1a. Ed. México: Fondo de cultura económica, 2000.
- [59] S. A. Mirji, S. B. Halligudi, N. Mathew, N. E. Jacob, K. R. Patil, A. B. Gaikwad, *Adsorption of methanol on mesoporous SBA-15*, Mater. Lett., Vol. 61, No. 1, pp. 88–92, 2007.
- [60] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 89, No. 1–3, pp. 58–68, 2006.
- [61] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, R. G. Alamilla, L. A. C. Lajas, *Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica*, Soc. Mex. Cienc. y Tecnol. Superf. y Mater., Vol. 22, No. 2, pp. 1–9, 2009.
- [62] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. a Somorjai, *High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica.*, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 6, pp. 2192–2202, 2005.
- [63] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Azioune, J. J. Pireaux, B. L. Su, *Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability*, Catal. Today, Vol. 105, No. 3–4, pp. 647–654, 2005.
- [64] Y. Tang, E. Zong, H. Wan, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, *Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 155, pp. 192–200, 2012.
- [65] L. Hermida, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Post synthetically functionalized SBA-15 with organosulfonic acid and sulfated zirconia for esterification of glycerol to monoglyceride*, Journal of Applied Sciences, Vol. 10, No. 24. pp. 3199–3206, 2010.
- [66] L. Saikia, J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Activation and reactivity of epoxides on solid acid catalysts*, J. Catal., Vol. 252, No. 2, pp. 148–160, 2007.
- [67] A. S. Cattaneo, C. Ferrara, D. C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough*

- physico-chemical characterization*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 219, pp. 219–229, 2016.
- [68] J. M. Hernández Enríquez, L. A. Cortez Lajas, R. García Alamilla, A. Castillo Mares, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano, *Synthesis and characterization of mesoporous and nano-crystalline phosphate zirconium oxides*, J. Alloys Compd., Vol. 483, No. 1–2, pp. 425–428, 2009.
- [69] B. B. Dong, B. B. Zhang, H. Y. Wu, S. D. Li, K. Zhang, X. C. Zheng, *Direct synthesis, characterization and application in benzaldehyde oxidation of HPWA-SBA-15 mesoporous catalysts*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 176, pp. 186–193, 2013.
- [70] Z. Luan, J. A. Fournier, *In situ FTIR spectroscopic investigation of active sites and adsorbate interactions in mesoporous aluminosilicate SBA-15 molecular sieves*, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 79, No. 1–3, pp. 235–240, 2005.
- [71] F. S. Ramos, A. M. D. D. Farias, L. E. P. Borges, J. L. Monteiro, M. A. Fraga, E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel, *Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures*, Catal. Today, Vol. 101, No. 1, pp. 39–44, 2005.
- [72] J. M. R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. O. Pastore, *Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis*, Langmuir, Vol. 26, No. 8, pp. 5791–5800, 2010.
- [73] A. Sinhamahapatra, N. Sutradhar, B. Roy, A. Tarafdar, H. C. Bajaj, A. B. Panda, *Mesoporous zirconium phosphate catalyzed reactions: Synthesis of industrially important chemicals in solvent-free conditions*, Appl. Catal. A Gen., Vol. 385, No. 1–2, pp. 22–30, 2010.
- [74] J. D. Cristóbal-García, *Síntesis y caracterización de SBA-15 modificado con ZrO₂-PO₄ empleada como catalizador para la obtención de olefinas ligeras.*, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Cd. Madero, Tamps., 2014.
- [75] I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, *A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd-Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 6, pp. 2580–2590, 2009.

APENDICES

En este apéndice se incluye el producto científico resultado de la investigación del trabajo de doctorado, publicado en la revista Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, indexada al Journal Citation Reports (JCR), con factor de impacto de 1.265

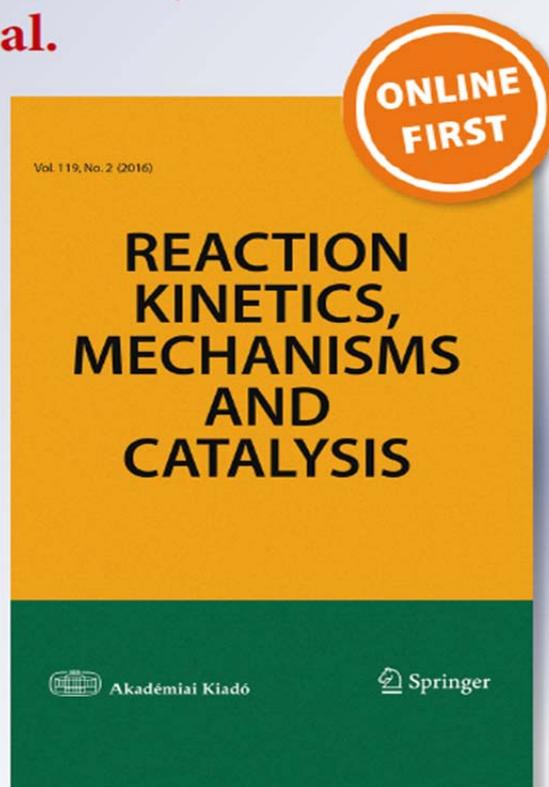
*Zirconium and phosphorous modified
SBA-15: texture, enhanced acidity and
methanol dehydration activity*

**Karina Cruz-Rodríguez, Ricardo García-
Alamilla, Claudia E. Ramos-Galván,
Francisco Paraguay-Delgado, Rebeca
Silva-Rodrigo, et al.**

**Reaction Kinetics, Mechanisms and
Catalysis**

ISSN 1878-5190

Reac Kinet Mech Cat
DOI 10.1007/s11144-016-1108-4



 Springer



Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity

Karina Cruz-Rodríguez¹ · Ricardo García-Alamilla¹  ·
Claudia E. Ramos-Galván¹ · Francisco Paraguay-Delgado² ·
Rebeca Silva-Rodrigo¹ · Brent E. Handy³ ·
Sergio Robles-Andrade¹

Received: 19 August 2016 / Accepted: 7 November 2016
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2016

Abstract Using an alternative synthesis technique, SBA-15 was modified with zirconium ($Zr/Si = 0.03$) and phosphorus ($P/Si = 0.09$). The materials were characterized by thermogravimetry (TGA-DTG), N_2 physisorption (BET method), X-ray diffraction (XRD), scanning electron and transmission electron microscopy (SEM, TEM), and the potentiometric titration with n-butylamine (n-BTA) technique. Catalyst evaluation was performed for methanol decomposition in the temperature range of 653–663 K. The introduction of zirconium and phosphorus in the SBA-15 in the amount studied does not modify the textural and structural properties of the SBA-15, but promotes the creation of weak-medium acid sites, which direct the activity towards dimethyl ether (DME) formation from the methanol dehydration, as well as traces of other products of the reaction.

Keywords SBA-15 · Zirconium · Phosphorous · Methanol dehydration · DME

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11144-016-1108-4) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Ricardo García-Alamilla
ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx

¹ Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía de Aldair, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ave. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600 Altamira, Tamps., Mexico

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, Chih., Mexico

³ Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Ave. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, 78210 San Luis Potosí, Slp., Mexico

Introduction

Ever since their appearance in the 1990s, the mesoporous silicas MCM-41, SBA-15, and SBA-16 have received attention for their large and very regular tubular structure [1, 2]. The SBA-15 and SBA-16 materials have significant advantages over MCM-41, due to their larger pore diameter (4.6–30 nm vs. 1.5–10 nm) and thicker wall structure (6.4 vs. 3.1 nm), thus imparting higher hydrothermal stability. These materials exhibit very high mesopore surface area (500–1500 m²/g) and pore volume (2.5 cm³/g) [3–5]. The main disadvantage for the application of these materials as support or catalyst is their lack of acidity. This issue has opened the search for methods or compounds targeted to impart acidic properties to the SBA-15 structure. In this regard, the synthesis of SBA-15 with incorporation of Al was successful in obtaining materials with Brønsted acid sites of medium and strong acid strength [6]. The SBA-15 has been modified with additions of 9–47 mol% Zr, which have generated surface acidity in the form of both Brønsted and Lewis acid sites. The evaluation of these catalysts for methanol dehydration at 623 K showed that they are highly selective to dimethyl ether (DME) [7].

Moreover, metal phosphates are acidic materials, thermally stable, and active in a multitude of reactions such as n-heptane isomerization, ester acylation and hydrolysis, alcohol dehydration among others [8–10]. Taking advantage of this, Zhang et al. prepared SBA-15 modified with zirconium and titanium phosphate [2, 11], using a grafting method. They demonstrated that these catalysts are active for isopropanol dehydration below 473 K, obtaining isopropene as the unique reaction product, due to a distribution of medium and strong acid sites. Xu et al. reported that Al-SBA-15, W-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalyze methanol dehydration in the temperature range of 503–623 K. The Al-SBA-15 prepared with 8% alumina and calcined at 873 K, was the most active material and demonstrated a selectivity of 99.8%, attributed to coexisting Brønsted and Lewis acid sites [12]. The γ -alumina has been shown to promote the methanol dehydration to DME at 573 K, due to the presence of weak, medium and strong acids sites, with weak and medium acid sites in higher concentration [13]. These studies show the importance of the acid sites for methanol dehydration.

In this contribution, the textural properties and activity/selectivity behavior are compared for SBA-15 prepared in pure form and in forms modified with zirconium and subsequently with phosphorous. Zirconium is introduced during the initial stage by mixing the Zr precursor with tetraethyl orthosilicate in the acidified solution of Pluronic 123 (P123). Phosphorous is added in following stage. This synthesis approach differs from those reported in the literature where the zirconium and phosphorous addition to SBA-15 occurs simultaneously. Also, in the case of phosphorous addition, it involves a different precursor compound and calcination step.

Experimental

Synthesis of SBA-15 and modifications

SBA-15 was prepared using the procedure exactly as that reported in the literature [3], whereupon a mixture of 1.5 M hydrochloric acid, Pluronic 123 (P123), and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were stirred constantly at 313 K for 24 h, and subsequently subjected to hydrothermal treatment at 373 K for 24 h. The solid obtained was filtered and washed with deionized water to remove residual chloride. The solid was then dried at room temperature for 12 h, and finally calcined for 6 h at 823 K in dry air flow.

For zirconium addition to the SBA-15, rather than the standard method of impregnating calcined SBA-15 with zirconium-containing solution, it was decided to add zirconyl chloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) together with TEOS in the acidified mixture of P123 [14], to give a $\text{Zr/Si} = 0.03$ mol ratio, followed by the same steps as used with the pure SBA-15 synthesis. The Zr-modified sample is designated ZrS. For the phosphorus-containing catalyst, a portion of uncalcined ZrS sample was slurried with a solution of diammonium hydrogenphosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) in an amount necessary to achieve $\text{P/Si} = 0.09$ mol ratio. The solid obtained was dried at 393 K for 24 h and finally calcined at 823 K for 6 h in dry air flow. This sample is designated ZrSP.

Characterization

Catalysts were analyzed by thermogravimetry (TA-Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA) in the range from room temperature to 1073 K, with a heating rate of 10 K/min using an air flow of 40 ml/min. Functional groups present in the materials were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Perkin-Elmer Spectrum 100), analyzing the powder directly placed in an ATR equipped with a diamond crystal. Textural properties were determined by nitrogen isotherms at 77 K (Quantachrome Autosorb-iQ), and the specific surface areas (S_{BET}) of the samples were calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method [15], for adsorption data in a relative pressure range from 0.05 to 0.2. The total pore volume was estimated from the amount adsorbed at a relative pressure of about 0.99. The micropore volume (V_{mi}) and external surface areas (S_{ext}) were determined by the t-plot method. The mesopore volumes (V_{m}) were determined by the Barrett–Joiner–Halenda (BJH) method.

The X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded in the range of 0.5° – 3° and 10° – 70° (2θ) (PANalytical X'PertPRO Siemens D5000). Particle size and morphology were determined with scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-7401F) and transmission electron microscopy (TEM) (JEOL JEM-2200FS) operating at 20 kV. Potentiometric titration tests for acidity were conducted using a Hanna ion-selective electrode to quantify n-Butylamine (n-BTA) association with surface acid sites. The criterion to interpret the obtained results was that the initial electrode potential (E) indicates the maximum acid strength of the sites (MAS), and

the value of $\text{meq n-BTA/g}_{\text{cat}}$ where the plateau is reached, indicates the total number of acid sites. The acid strength of these sites may be classified according to the following scale [16, 17]: $E > 100$ mV (very strong sites), $0 < E < 100$ mV (strong sites), $-100 < E < 0$ (weak sites) and $E < -100$ mV (very weak sites).

The catalytic activity of materials was measured in a microplant, consisting of a continuous flow quartz “U”-tube micro-reactor, in an electric tube furnace equipped with a temperature controller (Cole-Parmer). The reactor was fed with saturated methanol (0.825 g/h) in a nitrogen carrier gas stream and analyzed online with a gas chromatograph (Shimadzu GC-17A, Supelco SPB-1 column at 308 K, FID detector at 473 K). All catalytic tests were conducted with a charge of 100 mg catalyst previously dried for 24 h at 393 K. Prior to testing, the catalyst was heated in pure nitrogen flow to the reaction temperature of 663 K and stabilized for 60 min before switching to methanol-saturated flow.

Results and discussion

TG thermograms revealed a total weight loss of 60% for pure SBA-15, 55% for the ZrS material, and 40% for ZrSP material, in the range from room temperature to 1073 K (Fig. 1). The first weight loss event occurs between 298 and 313 K for SBA-15, while for ZrS and ZrSP materials this event occurs between 298 and 308 K. The weight loss is 5% for each sample, and corresponds to the evacuation of physisorbed water from the pore structure of the materials [18, 19]. In all materials, this phenomenon occurs smoothly, observing very small changes in weight relative to the temperature increase as seen in the TG profile. The next thermal event commences with onset temperatures of 418, 427 and 457 K in the three samples. The corresponding weight losses are 55, 50 and 35%, which results from the organic matter decomposition from P123, the dehydroxylation of silanol groups (Si–OH), and the release of ammonia (NH_3) from the precursor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ for the ZrSP sample [20, 21]. DTG profiles of modified zirconium and phosphorus materials are

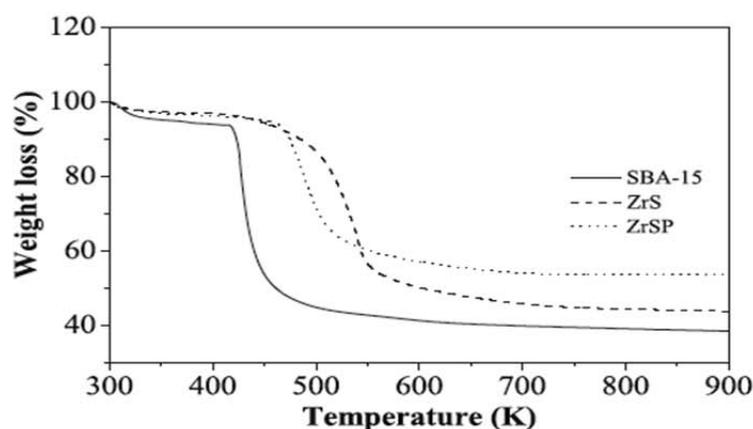


Fig. 1 TG profile of SBA-15, ZrS and ZrSP catalysts

similar to the pure material from 573 K (see Supplementary Information). The absence of further weight loss events suggests that these materials are thermally stable up to 1073 K. This shows a clear advantage of using the phosphate material over sulfated zirconia SBA-15, where typically the sulfate groups will be removed by thermal treatments at 873 K that are necessary to re-activate a coked catalyst [20, 22]. The organic matter weight loss in ZrSP occurs at a lower temperature than in ZrS, yet this weight loss event in both samples refers to the same loss of organic material from Pluronic P123. The removal of organic matter appears to be facilitated by the larger pore size (see Table 1) in ZrSP than in ZrS, facilitating the mass transfer of reactant and combustion products from the mesopores.

Fig. 2 shows the FTIR spectra of the SBA-15, ZrS, ZrSP, ZrO₂, and ZrP materials. The spectrum of SBA-15 exhibits strong bands in the region of 1400–380 cm⁻¹, where the bands 1230, 1076, 1038, and 460–440 cm⁻¹ are identified as Si–O–Si groups, consistent with the literature identifying these functional groups [3, 23]. Furthermore, some authors who report the microsphere spectra of Zr-SBA-15 show identical bands at 1220, 1083 and 802 cm⁻¹ associating the first two bands to the Si–O–Si group and the last signal to Si–O tetrahedral stretch [7]. A weak signal around 3760 cm⁻¹ (not shown) is characteristic of isolated –OH groups which, taken together with a band around 1600 cm⁻¹ assigned to the scissor deformation of physisorbed water, is attributed to residual moisture in the sample. The FTIR spectra of ZrS and ZrSP show stretching vibrations identical to those of SBA-15 material. Pure zirconia exhibits strong absorption bands around 780, 580 and 500 cm⁻¹ [24], yet the zirconia content in ZrS is low enough that these bands are masked by the SBA-15. The same phenomenon occurs in the case of ZrSP material. The FTIR spectrum of phosphated zirconia (prepared by sol–gel and calcined at 873 K) is shown for comparison in Fig. 2. The wide band between 1100–900 cm⁻¹ (asymmetric stretching) and the weaker band at 560 cm⁻¹ (deformation) identify PO₄³⁻ groups [25]. Zirconium introduction in the SBA-15 structure reduces the intensity of the Si–O–Si bands, and this is further accentuated by introducing phosphorus.

The low-angle X-ray diffraction pattern of SBA-15 is reported in Fig. 3, in which the three characteristic diffraction peaks of this material, corresponding to

Table 1 Textural properties of catalysts

Catalyst	S _{BET} (m ² /g) ^a	S _{ext} (m ² /g) ^b	Pore volume v (cc/g) ^c	V _{mi} (cc/g) ^b	V _m (cc/g) ^d	Pore diameter d (Å)
SBA-15	819	66	0.93	0.067	0.863	45
ZrS	737	67	1.03	0	1.03	57
ZrSP	813	92	1.24	0	1.24	61

^a S_{BET} (total surface area) calculated by BET method

^b S_{ext}(external surface area) and V_{mi} (micropore volume) calculated by t-plot method

^c v is the total pore volume at P/P₀ = 0.99

^d V_m (mesopore volume) calculated by BJH method (from desorption)

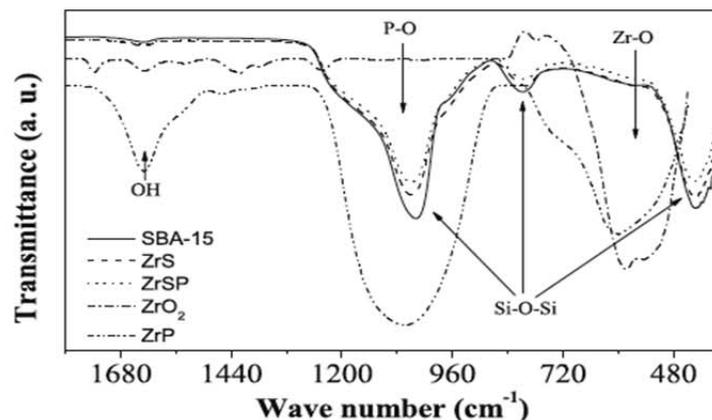


Fig. 2 FTIR spectra of SBA-15, ZrS, ZrSP, ZrO₂, and ZrP

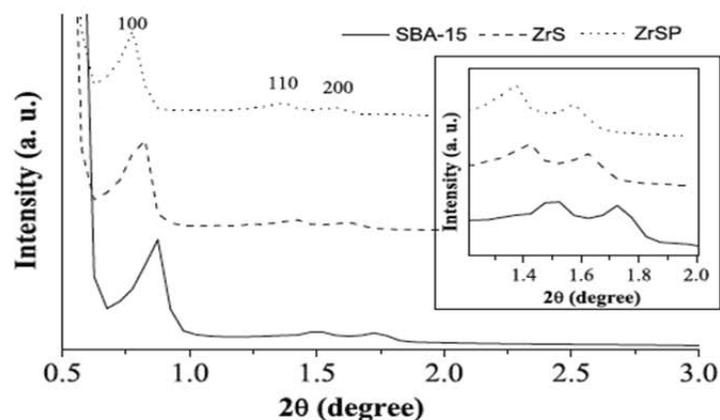


Fig. 3 Small-angle XRD patterns of SBA-15, ZrS, and ZrSP catalysts

diffraction from (100), (110) and (200) planes are observed, confirming an ordered structure and hexagonal symmetry [26]. In the ZrS material, a slight decrease in diffraction intensity is observed in relation to SBA-15, and attributed to the introduction of zirconium in the network of the mesoporous structure [2]. The subsequent introduction of phosphorus on ZrS does not considerably affect the SBA-15 structure. Fig. S2 shows wide-angle X-ray patterns of the modified materials ZrSP and ZrS, and of pure ZrO₂ (tetragonal phase) and phosphated ZrO₂ for comparison (see Supplementary Information). The diffractograms for ZrS and ZrSP are characterized by a single broad peak for amorphous SiO₂ [2, 27, 28]. Clearly absent are peaks for crystalline phases of zirconia, indicating high dispersion of zirconia and corresponding phosphate [14]. In this work, the area of the modified materials is maintained after the introduction of zirconium and phosphorus species in the SBA-15 structure. By contrast, it has been reported that in

SBA-15 modified with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (10–40% weight), the increased sulfur and zirconium content typically causes a reduction in surface area [14, 20, 26].

The SEM micrographs of fresh materials (Fig. S3) reveal the fibrous-type morphology that is typical of SBA-15, resembling bundles of wheat [4, 29] of uniform size ($\sim 1 \mu\text{m}$) [3]. In the same figure, it can be observed that with the zirconium introduction, the particles assumed a more spherical morphology [7]. EDS results (Fig. S4) reveal that Zr (3.1 mol%) and P (1.0 mol%) are both present in the SBA-15 composite catalyst. This suggests that Zr was successfully incorporated into the mesoporous structure. However, most of P was lost to the wash liquid or only bonded to zirconia structure. SEM images of catalysts run for 24 h in the methanol dehydration (Fig. 4), show similar texture to fresh materials (Supplementary Information). None of the catalysts showed a color change after reaction, implying that no coke deposition had occurred during the reaction evaluation. TEM images (Fig. 5), did not show evidence of apparent obstruction of

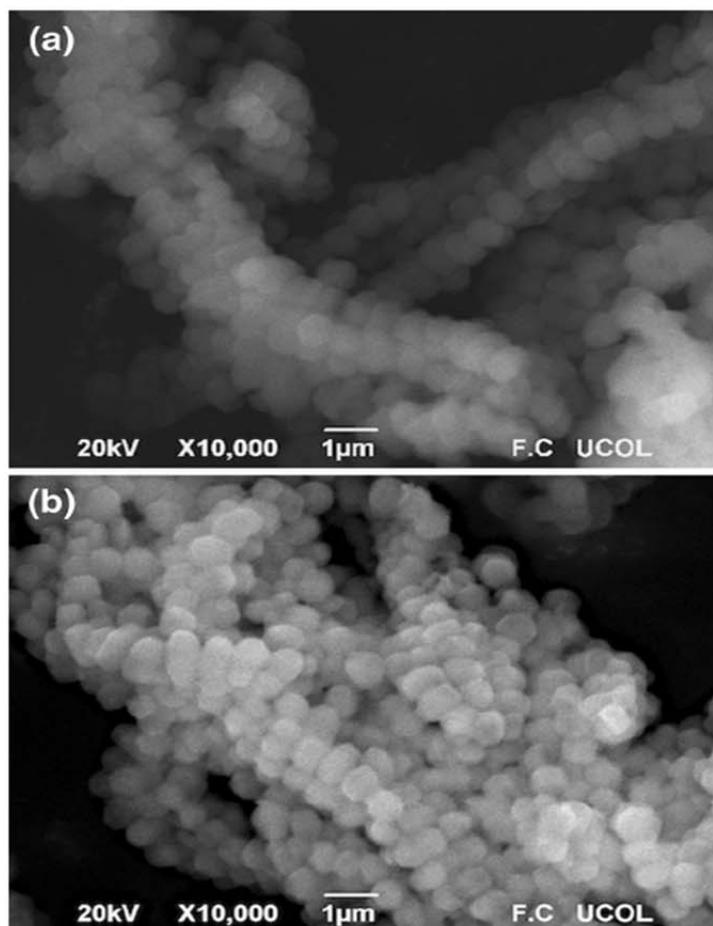


Fig. 4 SEM images of catalysts used in methanol dehydration at 663 K for 24 h: a ZrS, b ZrSP

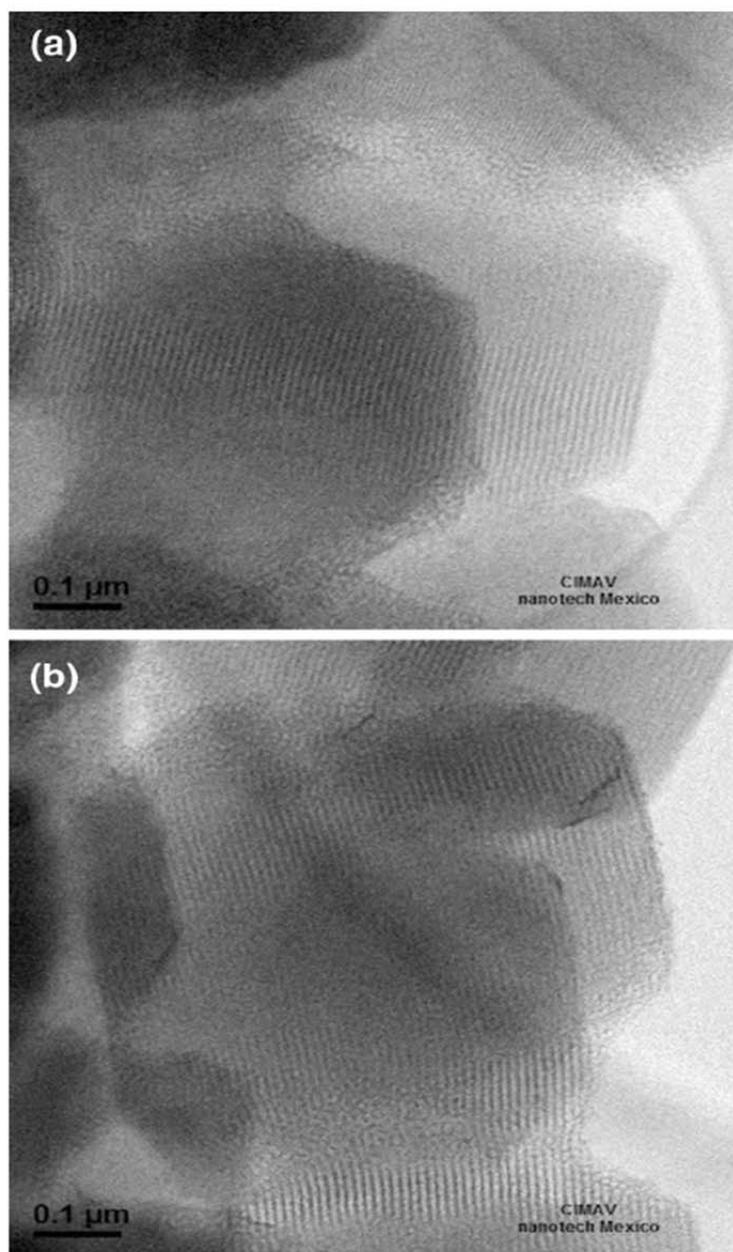


Fig. 5 TEM images of catalysts used in methanol dehydration at 663 K for 24 h: a ZrS, b ZrSP

the pore channels by carbon deposition, and it is thus concluded that ZrS and ZrSP retain their hexagonal structure after reaction [3, 4, 29].

The nitrogen adsorption–desorption isotherms for all samples show type IV with H1 hysteresis behavior, according to the classification of IUPAC, and characteristic

of mesoporous materials [2, 30]. Pores range in size from 4 to 10 nm (see Table 1), and the distributions are normal, indicative of the uniformity in pore geometry expected of SBA-15. The average pore size increases as the SBA-15 is modified, the most frequent pore diameter changing from 5.5 nm in SBA-15 to 6.5 nm in ZrS, and to 7.8 nm in ZrSP (see Fig. S5). There is a minor amount of smaller pores (most frequent diameter = 3.8 nm) in the SBA-15 [3, 20], although these pores are absent with the introduction of zirconium and phosphorus, yielding essentially a monomodal pore size distribution for ZrS and ZrSP. The disappearance of the smaller pores may be attributed to blockage of these pores when zirconium and phosphorus were introduced.

The textural properties are summarized in Table 1. The specific surface areas of SBA-15 and modified forms vary between 819 and 737 m²/g. This 9% variation is slight, considering that there are significant variations in pore diameter and pore volume, and the direct evidence from electron micrograph images show that the SBA-15 pore geometry is retained in all samples. Other studies have reported even larger differences, and that usually surface area diminishes with increasing ZrO₂ content. For example, an increase in ZrO₂ content from 2.1 to 80 wt% showed a reduction in surface area from 21% to as much as 75% [14, 26, 31]. Moreover, it has also been reported that the presence of PO₄³⁻ groups promotes stability and increases the zirconium oxide surface area [9, 32]. Consistent with this view, the area increase of catalyst ZrSP can be explained by the preferential association of the phosphate on the surface of the highly dispersed zirconium oxide phase, and not with the SBA-15. This also clarifies why the phosphate content is considerably lower than the amount used during synthesis.

Fig. 6 illustrates the acid site distributions for each of the samples, using the acid site neutralization titration technique with n-BTA. According to the scale adopted in this technique, it is possible to assess the relative strength of the acid sites being titrated [16, 17]. In the case of SBA-15 materials, the initial electrode potential (E) corresponds to -9 mV, weak acid sites, while the endpoint electrode potential

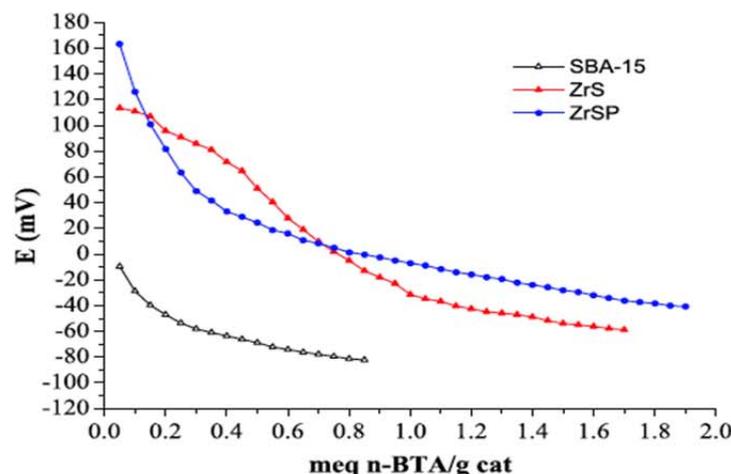


Fig. 6 Potentiometric titration curves of SBA-15, ZrS, and ZrSP catalysts

was reduced approximately to -80 mV; the total number of acid sites being 0.85 meq n-BTA/g_{cat}, corresponds to very weak acid sites. The introduction of zirconium in SBA-15 promoted the generation of new acid sites, corresponding to $E = +113$ mV, which can be identified with very strong acid sites for catalyst ZrS. The total acid sites density (1.7 meq n-BTA/g_{cat}) was considerably higher than that of SBA-15.

The subsequent addition of phosphorus to the ZrS material caused a slight increase in the MAS, attaining $E = +163$ mV, which corresponds to very strong acid sites and a total number of acid sites of 1.9 meq n-BTA/g_{cat}. Thus ZrSP possesses the strongest acid sites of the three catalysts studies. Pecchi et al. have reported for a zeolite $\text{NH}_4(71)\text{NaY}$ a maximum acid strength corresponding ranging from $+350$ to $+360$ mV, and a total site density of 2.9 meq n-BTA/g_{cat} [16], which, in comparison with the materials reported in this work, are stronger and have a higher concentration of acid sites.

Additionally, n-butylamine adsorption/desorption analysis (TPD n-BTA) was performed, the results indicated that the weak-medium acid sites are at higher concentration for ZrS and ZrSP materials with values of 0.672 and 0.744 mmol/g, and strong acid sites are 0.139 and 0.321 mmol/g. The SBA-15 did not show detectable acid density by this technique. These results, combined with those of potentiometric titration with n-BTA, indicate that the weak-medium acidity sites predominate in the ZrS and ZrSP catalysts. It has been reported that the main problem of using zeolites for methanol decomposition reactions is their fast deactivation by forming hydrocarbon intermediates that form coke deposits in the presence of strong acid sites. The ZrS and ZrSP catalysts apparently possess acid sites of at least medium strength, yet lower than those reported for zeolites that have been used for methanol decomposition [33, 34].

Figs. 7 and 8 show the conversion for methanol dehydration reaction as a function of time on-stream for SBA-15, ZrS and ZrSP catalysts, evaluated over 6

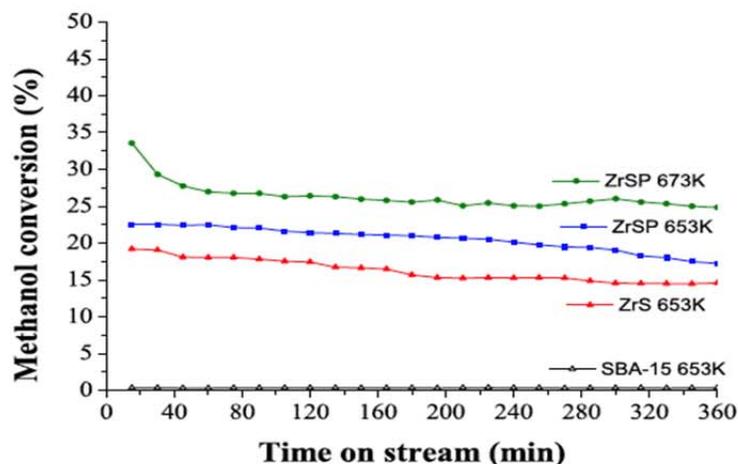


Fig. 7 Methanol dehydration conversion of SBA-15, ZrS, and ZrSP catalysts. Reaction conditions: $P = 1$ atm; $T = 653$ K; $W/F = 0.00281$ g s/ μmol

Reac Kinet Mech Cat

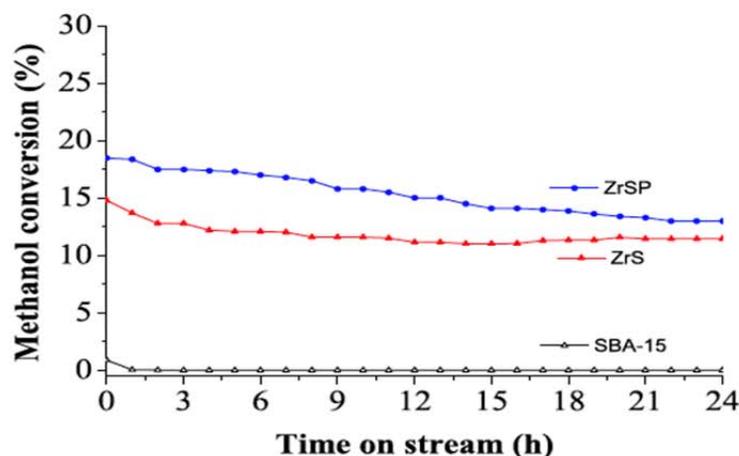


Fig. 8 Methanol dehydration conversion of SBA-15, ZrS, and ZrSP catalysts. Reaction conditions: P = 1 atm; T = 663 K; W/F = 0.0144 g s/ μ mol

and 24 h time periods. Fig. 7 shows the catalytic activity for methanol dehydration at 653 K with a W/F = 0.00281 g s/ μ mol. With SBA-15 only 0.3% conversion was obtained, this level have been maintained over 6 h test period; this is consistent with the n-BTA potentiometric titration results, which showed only weakly acidic sites. The ZrS catalyst, of 3 mol% Zr content, initially attained a maximum conversion of 19% before stabilizing at 14.6% after 300 min of reaction, maintaining this level thereafter. The ZrSP catalyst registered an initial conversion of 22.5% and stabilized to 17.2% after 6 h of reaction. The ZrSP catalysts was also tested at 673 K, which initially attained 34% conversion at 50 min into the run, before decreasing and stabilizing at 25% conversion at 80 min, which it maintained for the remainder of the test. The main product of the all reactions was DME in a 98% yield, with 2% of light products formed which are likely precursors to forming carbonaceous residues.

At 663 K with a W/F of 0.0144 g s/mol, similar results to 653 K were obtained. The alcohol conversion at steady state was 0.012, 11 and 13% for SBA-15, ZrS and ZrSP catalyst respectively (Fig. 8). All reactions in duplicate with an error of $\pm 1\%$ were performed. The selectivity to DME in these reactions was 98%, which is attributed to weak-medium acidity; according to many researchers, DME formation depends of weak or medium acid sites on solid acid catalyst, as long as the strong acid sites may convert formed DME to light hydrocarbons [35, 36]. Importantly, the TEM analysis of spent catalysts after the reaction at 663 K for 24 h, showed no evidence of the SBA-15 channels being obstructed; therefore, the reduction of activity probably should be caused by the water generation, consequence of the dehydration process. Perhaps the conversion results of ZrS and ZrSP materials were relatively low compared to HZSM-5 (90%) [33] or γ -alumina (86.4%) [36]. However, compared to zeolites, which are seriously coked after 1 h of reaction due to the strong surface acidity of H-ZSM-5; weak-medium acidity of the ZrS and ZrSP materials was suitable to not cause serious coking in the methanol dehydration. Besides the introduction of Zr and P in the SBA-15 by the synthesis presented,

allowed their textural properties conservation, compared to other methods of synthesis to SBA-15 modified with Al, Ti, W and Zr used for reaction dehydration of methanol, where the area is reduced by up to 30% [7, 30].

Conclusion

A synthesis that incorporates sub-monolayer amounts of zirconium in the SBA-15 mesopore structure was successful at generating sufficient acidity without compromising the resistance of this material to pore collapse (and surface area reduction) to temperatures as high as 663 K. Furthermore, the acidity of the zirconium layer could be enhanced by treatment with ammonium phosphate, in a manner that does not render the material more susceptible to pore collapse at high temperatures, which is a common problem in highly acidic sulfated zirconia catalysts. Concentrations of 3 mol% Zr and 9 mol% P impart sufficient acidity to SBA-15 to carry out the methanol dehydration, with ZrSP being more active than only Zr addition, and the very high DME selectivity (98%) can be attributed to the presence of weak and medium acid sites. Post-reaction analysis by SEM and TEM clearly shows that there is no obstruction of the SBA-15 channels. This explains how catalytic activity can be maintained through the reaction period studied.

Acknowledgements The authors thank the National Council for Science and Technology (CONACYT) for doctoral scholarship awarded with number 237578. We also appreciate the support of Dr. Juan Reyes Gómez and Darío Pozas Zepeda for assistance with electron microscopy. Support from PROFOCIE-2014-24MSU0011E-07 (UASLP) is gratefully acknowledged.

References

1. Szczodrowski K, Prélot B, Lantenois S, Zajac J, Lindheimer M, Jones D, Julbe A, Van der Lee A (2008) Effect of synthesis conditions on the pore structure and degree of heteroatom insertion in Zr-doped SBA-15 silica-based materials prepared by classical or microwave-assisted hydrothermal treatment. *Microporous Mesoporous Mater* 110:111–118
2. Zhang J, Ma Z, Jiao J, Yin H, Yan W, Hagaman EW, Yu J, Dai S (2010) Surface functionalization of mesoporous silica SBA-15 by liquid-phase grafting of zirconium phosphate. *Microporous Mesoporous Mater* 129:200–209
3. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD (1998) Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50–300 Å pores. *Science* 279:548–552
4. Hermida L, Zuhairi A, Rahman A (2010) Post synthetically functionalized SBA-15 with organosulfonic acid and sulfated zirconia for esterification of glycerol to monoglyceride. *J Appl Sci* 10:3199–3206
5. Raju D, Choi KM, Lee JH, Han DS, Park SE (2007) Influence of SBA-15 support on CeO₂-ZrO₂ catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂. *Catal Commun* 8:43–48
6. Gallo JMR, Bisio C, Gatti G, Marchese L, Pastore HO (2010) Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. *Langmuir* 26:5791–5800
7. Dong L, Bo Q, Yan W, Jian-hong L, Rui-feng L (2010) Direct preparation of Zr-SBA-15 microspheres and their catalytic performance on methanol dehydration. *J Fuel Chem Technol* 38:582–587
8. Yori JC, Pieck CL, Parera JM (1998) Phosphate as promoter of zirconia for alkane isomerization reactions. *Catal Lett* 52:227–229

9. Pattnayak PK, Parida KM (2000) Effect of phosphate concentration and activation temperature on the catalytic properties of zirconia. *J Colloid Interface Sci* 226:340–345
10. Lee YJ, Kim JM, Bae JW, Shin CH, Jun KW (2009) Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion. *Fuel* 88:1915–1921
11. Zhang J, Ma Z, Jiao J, Yin H, Yan W, Hagaman EW, Yu J, Dai S (2009) Layer-by-layer grafting of titanium phosphate onto mesoporous silica SBA-15 surfaces: synthesis, characterization, and applications. *Langmuir* 25:12541–12549
12. Xu Y, Yang P, Zhang H, Deng Z (2011) Atomic layer deposition synthesis of alumina-modified SBA-15 and its catalytic reactivity toward methanol dehydration. *Synth React Inorg Met* 41:1033–1038
13. Hosseini Z, Taghizadeh M, Yari pour F (2011) Synthesis of nanocrystalline γ - Al_2O_3 by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. *J Nat Gas Chem* 20:128–134
14. Degirmenci V, Erdem OF, Yilmaz A, Michel D, Uner D (2007) Sulfated zirconia in SBA-15 structures with strong Brønsted acidity as observed by H MAS NMR spectroscopy. *Catal Lett* 115:79–85
15. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319
16. Cid R, Pecchi G (1985) Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Appl Catal* 14:15–21
17. Pizzio L, Blanco M (2003) Isoamyl acetate production catalyzed by H3PW12O40 on their partially substituted Cs or K salts. *Appl Catal C* 255:265–277
18. Mirji SA, Halligudi SB, Mathew N, Jacob NE, Patil KR, Gaikwad AB (2007) Adsorption of methanol on mesoporous SBA-15. *Mater Lett* 61:88–92
19. Pérez D, Del Hierro I, Fajardo M, Sierra I (2006) Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 89:58–68
20. Hua W, Yue Y, Gao Z (2001) Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *J Mol Catal A* 170:195–202
21. Mekhemer GAH, Ismail HM (2000) Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods. *Colloid Surf A* 164:227–235
22. Chen CL, Li T, Chen S, Xu N, Mou CY (2002) Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isomerization. *Catal Lett* 78:223–229
23. Saikia L, Satyarthi JK, Srinivas D, Ratnasamy P (2007) Activation and reactivity of epoxides on solid acid catalysts. *J Catal* 252:148–160
24. Hernández JM, Cortez LA, García R, Castillo A, Sandoval G, García LA (2009) Synthesis and characterization of mesoporous and nano-crystalline phosphate zirconium oxides. *J Alloy Compd* 483:425–428
25. Sun Z, Liu Z, Xu L, He Y (2004) Hydrothermal synthesis and characterization of two organically template trivalent metal-containing zirconium phosphates. *Stud Surf Sci Catal* 154:1060–1064
26. Arellano N, Pérez MJ, Sazo V (2008) Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela. *Ciencia* 16:226–233
27. Stenina IA, Il'in AB, Kirik D, Zhilyaeva NA, Yurkov GY, Yaroslavtsev AB (2014) Catalytic properties of composite materials based on mesoporous silica and zirconium hydrogen phosphate. *Inorg Mater* 50:586–591
28. Tang Y, Zong E, Wan H, Xu Z, Zheng S, Zhu D (2012) Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal. *Microporous Mesoporous Mater* 155:192–200
29. Eswaramoorthi I, Dalai AK (2009) A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd–Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 34:2580–2590
30. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 41:207–219
31. Fuxiang L, Feng Y, Yongli L, Ruifeng L, Kechang X (2007) Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: characterization and catalytic performance after sulfated. *Microporous Mesoporous Mater* 101:250–255
32. Mekhemer GAH (1998) Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy. *Colloid Surf A* 141:227–235
33. Fu Y, Hong T, Chen J, Auroux A, Shen J (2005) Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochim Acta* 434:22–26

34. Jun KW, Lee HS, Roh HS, Park SE (2003) Highly water-enhanced H-ZSM5 catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether. *Bull Korean Chem Soc* 24:106–108
35. Wang Y, Liu H, Zhang H (2016) Ta₂O₅ modifies γ -Al₂O₃ as a metanol dehydration component in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Reac Kinet Mech Cat*. doi:[10.1007/s11144-016-1063-0](https://doi.org/10.1007/s11144-016-1063-0)
36. Yaripour F, Baghaei F, Schmidt I, Perregaard J (2005) Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catal Commun* 6:147–152

En este apéndice se presentan las constancias de la participación en los congresos internacionales y nacionales, en los cuales se presentaron los resultados del proyecto de investigación en la modalidad exposición oral y poster.



La Academia de Catálisis y la Facultad de Química de la UAEMéx
Otorgan la presente

Constancia

**A: Karina Cruz-Rodríguez, Ricardo García-Alamilla,
Claudia E. Ramos-Galván, Francisco Paraguay-Delgado,
José Ignacio Martínez Martínez and Guillermo Sandoval-Ro**

por la presentación del trabajo:

Evaluación Catalítica de SBA-15 y
(1)ZrO₂/SBA-15 en la Descomposición de Metanol.

durante el XIV Congreso Mexicano y V Congreso Internacional de Catálisis,
que se llevó a cabo del 19 al 24 de abril de 2015 en Valle de Bravo, Estado de México

Dr. Luis Cedeño Caero
Presidente de la Academia de Catálisis

Dra. Reyna Natividad Rangel
Presidente del Comité Organizador



24th North American Catalysis Society Meeting
Pittsburgh, PA
June 14-19, 2015

February 15, 2017

Karina Cruz-Rodriguez
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
E 611
Tampico Tamaulipas, 89309
Mexico

Dear Karina Cruz-Rodriguez,

The North American Catalysis Society Meeting is a premier scientific event in the field of catalysis. It is a forum for the discussion of relevant technological issues and state of the art research.

As Chairman, I certify that you attended the North American Catalysis Society Meeting, held in Pittsburgh, PA, U.S.A. from June 14-19, 2015. We appreciate your poster session "Abstract #10902, "Catalytic Evaluation and Synthesis of ZrO₂/SBA-15/PO4³⁻ in the Methanol Decomposition".

Additional information regarding the 24th North American Meeting is available on the North American Catalysis Society Meeting's website: <http://nam24.org/>.

Sincerely,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Götz Vesper".

Götz Vesper, Chair, 24th North American Catalysis Society Meeting



Encuentro de Jóvenes Investigadores de Tamaulipas

innovación, creatividad, posgrado e investigación

La Secretaría de Educación de Tamaulipas, el Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la Universidad Autónoma de Tamaulipas

Otorgan el Presente

Reconocimiento

A:

Karina Cruz Rodríguez

Por su valiosa participación como ponente en el
Encuentro de Jóvenes Investigadores de Tamaulipas.


Lic. Francisco Javier Hernández Montemayor
Director General
Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología
Gobierno del Estado de Tamaulipas


Dr. José Roberto Campos Leal
Director de General de Posgrado y de Investigación
Universidad Autónoma de Tamaulipas



Cd. Victoria, Tamaulipas, a 4-5 Noviembre de 2013

Otorga el presente

Reconocimiento

a

Cruz Rodríguez K., García Alamilla R., Ramos Galván C. E., Paraguay Delgado F.

Por haber participado con la Ponencia

**Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de
ZrO2/SBA-15 modificada con PO43-**

en el XII Encuentro de Investigadores de Posgrado de Ingeniería Química dentro del marco del VII Encuentro de Investigadores de Posgrado efectuado en nuestro instituto del 19 al 22 de noviembre del presente

Cd. Madero, Tam., a 22 de noviembre de 2013

Ma. Yolanda Chávez Cino
M.P. M.A. YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DEPI


DRA. REBECA SILVA RODRIGO
PRESIDENTE DEL CONSEJO DE POSGRADO
EN INGENIERÍA QUÍMICA

S.F.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM



ITCM-AD-PO-009-03



Rev. 0



XI encuentro
Participación de la
Mujer
en la
Ciencia

14-16 MAYO 2014 León, Guanajuato



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

*Otorga el presente
Reconocimiento
por su valiosa participación a:*

**Cruz Rodríguez Karina, García Alamilla Ricardo, Ramos Galván Claudia E.,
Paraguay Delgado Francisco, Hernández Enríquez Juan Manuel y Robles Andrade
Sergio**

Por el trabajo:

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de ZrO₂/SBA-15

Dra. Gloria Verónica Vázquez García
Representante del Comité Organizador

Dr. Elder de la Rosa Cruz
Director General del CIO



Paris Pishmish
Asesoramiento Técnico



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado y el
CA-32 “Ingeniería, Cinética y Catálisis”



CIEP
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Otorgan el presente

Reconocimiento a:

M.C. Karina Cruz Rodríguez

Instituto Tecnológico de Cd. Madero

Por impartir el seminario

**“Evaluación catalítica de SBA-15 y $ZrO_2/SBA-15/PO_4^{-3}$ en la
descomposición de metanol”**

San Luis Potosí, SLP., a 14 de Julio de 2014


M.E. Ma. Guadalupe Alejo González
Secretaría Académica


Dr. Brent E. Handy
Líder del CA-32



I CONGRESO DE INVESTIGADORAS DEL SNI

Estimados Karina Cruz Rodríguez, Ricardo García Alamilla, Claudia E. Ramos Galván, Francisco Paraguay.
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua.

Nos es grato informarle desde este Comité Organizador del I Congreso de Investigadoras del SNI 2014, que su propuesta de CARTEL ha sido ACEPTADA para su presentación en dicho Congreso que organiza la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla con el apoyo de CONACYT, los días 20 y 21 de noviembre del año en curso.

Respecto a la solicitud de beca le informo que el apoyo sólo incluye cuota de **Inscripción al Congreso y hospedaje de tres noches** para las foráneas. La reserva de hotel es del 19 de noviembre al 22 de noviembre, **SOLICITAMOS LA CONFIRMACIÓN DE SU ASISTENCIA A MÁS TARDAR EL PRÓXIMO LUNES 17 DE NOVIEMBRE JUNTO CON UNA CONSTANCIA QUE ACREDITE ESTAR INSCRITA EN UN PROGRAMA DE POSGRADO PNPC-CONACYT** al correo: angelicamendietaramirez@gmail.com para proceder a la asignación de su habitación.

El cartel se debe IMPRIMIR (medidas: 1.10m de alto por 90cm de ancho) y PRESENTAR DURANTE SU REGISTRO (Edificio Carolino 4 Sur 104 Centro). Los carteles serán exhibidos durante todo el Congreso en el Salón Anexo del Edificio Carolino, NO HABRÁ SESIONES ORALES, sin embargo, las estudiantes de posgrado contarán con un horario para aclaración de dudas sobre sus Investigaciones y aportaciones plasmadas en sus carteles.

Le sugerimos revisar el programa del Congreso en: <http://mujersni.ifuap.buap.mx/>

Muchas gracias por participar con nosotros.

Atentamente

H. Puebla de Z., a 12 de noviembre de 2014

Dra. Angélica Mendietta Ramírez
Comité Organizador/Coordinadora General
I Congreso de Investigadoras del SNI