

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA ZSM-5

MESOPOROSA

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela Por el **Br. Rosana María Uzcátegui Marval** para optar por el Título de Licenciada en Química.

Caracas, Octubre del 2010

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: "Síntesis y Caracterización de Z5M-5 Mesoporosas". Presentado por el Br. Rosana María Uzcátegui Marval, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

Dra. Virginia Sazo

Tutor(a)

Dra. Carmen M. López

Turor(a)

Dra. Caribay Urbina

Jurado

Dra. Egleé Pietri

Jurado

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Yo Profesor(a) Virginia Sazo, Investigador(a) Del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor(a) Carmen Milena López, Investigador(a) del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA ZSM-5 MESOPOROSA”

Que presenta el Br. Rosana María Uzcátegui Marval, para aspirar al título de Licenciado(a) en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010 y con ésta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre del 2010

Dra. Carmen Milena

Tutor(a)

Dra. Virginia Sazo

Tutor(a)

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon zeolitas HZSM-5 mesoporosas empleando métodos de síntesis directos e indirectos. Para la síntesis directa se utilizó el método de "siembra de zeolitas". En este caso fue necesario determinar la cinética de cristalización de ZSM-5 en un sistema inorgánico a 150 °C y una composición fija de mezcla de síntesis a fin de determinar los tiempos de cristalización para formación incipiente y para alta cristalinidad de la zeolita. Para la síntesis indirecta se partió de la zeolita HZSM-5 de mejor cristalinidad obtenida en las síntesis, y se le realizó un tratamiento alcalino con solución de NaOH, seguida de adición del agente mesoestructurante CTABr y tratamiento hidrotérmico durante un cierto tiempo. A fines de comparación se preparó un sólido mesoporoso H-AIMCM-41, bajo condiciones ensayadas en trabajos previos del laboratorio. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), adsorción de N₂ para la determinación de propiedades texturales y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada con EDX para análisis de morfología y composición química. Los sólidos fueron evaluados catalíticamente en la reacción de esterificación de ácido p-hidroxybenzoico y ácido benoico con metanol.

A partir de los patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes tiempos de cristalización, se determinó que en 24 h ocurre la formación incipiente de la zeolita y en 48 h es posible obtener una zeolita de alta cristalinidad; a 72 h de cristalización parece ocurrir redisolución del sólido para formar material amorfo. Las zeolitas mesoporosas obtenidas por síntesis directa e indirecta, HZSM-5(D) y HZSM-5(I) respectivamente, mostraron el patrón de DRX típico de sólidos mesoporosos con ordenamiento hexagonal como MCM-41, sin embargo, se pierde completamente el patrón de DRX de las zeolitas HZSM-5 mesoporosa. Las isothermas de adsorción de N₂ confirmaron la mesoporosidad en estos sólidos y muestran que además poseen microporosidad. Por MEB, se constató la presencia de pequeñas partículas, aparentemente cristalinas en ambos sólidos. La zeolita ZSM-5 obtenida a 48 h de cristalización (HZSM-5), mostró una alta cristalinidad y pureza con una isoterma tipo 1, típica de materiales microporosos. Las imágenes obtenidas por MEB, mostraron la presencia de cristales hexagonales, típicos de la estructura ZSM-5. El sólido H-AIMCM-41 resultó un sólido menos ordenado en comparación a las fases mesoporosas obtenidas por síntesis directa e indirecta.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

La actividad catalítica de los sólidos fue evaluada utilizando las reacciones de esterificación de los ácidos benzoico y 4-hidroxibenzoico con metanol en fase líquida a 60 °C. Para la reacción del ácido 4-hidroxibenzoico con metanol, los sólidos HZSM-5 (D), HZSM-5 (I) y H-AIMCM-41 no mostraron actividad catalítica, mientras que con la zeolita HZSM-5 microporosa se logró conversión de un 12% a las 48 h de reacción. Para la conversión del ácido benzoico con metanol, todos los catalizadores mostraron actividad catalítica. Para la relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}} = 6,67$, el orden de conversión del ácido benzoico que resultó fue el siguiente, HZSM-5 microporosa > H-AIMCM-41 > HZSM-5 (D) > HZSM-5 (I), en acuerdo con la relación Si/Al del sólido. A fines de comparación, se realizó adicionalmente la reacción de ácido benzoico con metanol utilizando una HZSM-5 con relación Si/Al igual a 10, logrando una conversión de 20% a las 48 h. El aumento de la conversión con el mayor contenido de aluminio de la zeolita HZSM-5 y por ende mayor concentración de sitios ácidos, indica que la concentración de estos sitios ácidos es un factor importante en la reacción. La disminución de la relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}}$, también ocasiona un aumento en la conversión de ácido benzoico indicando de nuevo el efecto de la concentración de sitios ácidos. En estas condiciones se obtuvo una mayor conversión a las 48 h de reacción para la zeolita HZSM-5 (D) mesoporosa comparada con la zeolita HZSM-5 microporosa, surgiendo una menor desactivación de éste sólido.



Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Primeramente le doy muchas Gracias a Dios y a la Virgen por haberme ayudado a alcanzar ésta meta de mi vida, que con tantos obstáculos y sacrificios nunca desistí.

A mi Madre y a mi Padre que siempre estuvieron allí apoyándome, dándome lo mejor de sí incondicionalmente y que me infundieron la ética y el rigor que guían mi transitar por la vida, a ellos les dedico con todo mi amor y con todo mi corazón este logro y triunfo que fue por ellos, gracias a sus consejos a tiempo y en el lugar preciso en cada etapa de mi vida.

A la Ilustre casa Universidad Central de Venezuela y en especial a la Facultad de Ciencias y a la Escuela de química mi segundo hogar, quienes me dieron la mejor fortuna de mi vida.

A todos mis profesores durante la carrera, en especial a mis tutoras Virginia Sazo y Carmen Milena López, quienes impartieron sus conocimientos y dieron lo mejor de sí para formarme profesionalmente, y además por brindarme esa mano amiga en cada momento, y a cada instante incondicionalmente. De verdad y de corazón mil gracias!!!

A mis jurados Caribay Urbina y Egleé Pietri, quienes siempre estuvieron disponibles y vigilantes para evaluar cada una de mis presentaciones.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra y al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica ubicados en la Facultad de Ciencias UCV y al Centro de Microscopía Electrónica, Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis ubicado en la Facultad de Ingeniería UCV y en especial al CDCH de la UCV por el financiamiento de éste proyecto (Nº- PG-03-7312-2008/1-2).

A mis cuatro hermanos (Enrique, Mariela, Gustavo y José G.) y a mis cuñadas (Lisette, Milagro y Carolina) quienes contra viento y marea vivieron conmigo cada una de mis experiencias académicas y sentimentales y que hoy en día me siento orgullosa de ellos, por brindarme en cada momento de mi vida el apoyo incondicional para lograr ser lo que soy hoy en día.

A todos mis familiares de Caracas, especialmente a mi Tía Eufrocina y prima Evelina, que siempre estuvieron dándome ese optimismo para lograr las cosas y para vencer las barreras que se me presentaban.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

A mis familiares de Oriente, Tíos, Primos y especialmente mi abuela Paula, mis tías Elena y Milagro, quienes se mantuvieron vigilantes durante todo mi tiempo como estudiante y quienes me apoyaron dándome siempre fortaleza y esperanza para alcanzar esta meta tan grandiosa y esperada.

A dos amigas muy especiales Yelitza y Sra. Nieves quienes estuvieron conmigo, en todo momento y apoyándome para lograr cumplir esta gran meta. De verdad mil gracias por brindarme esa plena confianza y amistad que fue una de las inversiones más hermosas que hice en la vida y que además mi ganancia fue poseer su amistad para toda la vida, las quiero mucho hermanita y mamá.

A todos mis amigos y compañeros de estudios durante la carrera: Doris, Carluy, Nieves, Pedro, Siu, Mildred, Elianita y todos aquellos amigos y compañeros que por razones de espacio no pude colocar. De verdad mil gracias a todos. Y a todas aquellas personas vigilantes durante mi carrera.

INDICE GENERAL

	CONTENIDO	Pág.
I	INTRODUCCION	1
II	OBJETIVOS	3
II.1	OBJETIVO GENERAL	3
II.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
III	REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	4
III.1	TAMICES MOLECULARES	4
III.2	ZEOLITAS	4
III.2.1	PROPEDADES ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS	8
III.2.2	ZEOLITA ZSM-5	10
III.3	TAMICES MOLECULARES TIPO MCM-41	12
III.3.1	IMPORTANCIA DE UN AGENTE ESTRUCTURANTE	17
III.4	ZEOLITAS MESOPOROSAS	18
III.4.1	GENERACION DE MESOPOROSIDAD EN LA ZEOLITA ZSM-5	18
III.5	RUTAS DE FORMACION DE ZEOLITAS MESOPOROSAS	21
III.5.1	ENSAMBLAJE DE LAS MESOESTRUCTURAS A PARTIR DE SOLUCIONES PRECURSORAS DE ZEOLITAS	21
III.5.2	METODO DE SINTESIS INDIRECTA	22
III.5.3	METODO DE SINTESIS DIRECTA	22
III.6	TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
III.6.1	DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES	22
III.6.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	28
III.6.3	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	31

INDICE GENERAL

	CONTENIDO	Pág.
III.7	ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON ALCOHOLES	33
III.7.1	ANTECEDENTES DE LA REACCION DE ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON ALCOHOLES	35
IV	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
IV.1	SINTESIS DE LA ZEOLITA HZSM-5 MICROPOROSA	38
IV.2	ENSAMBLAJE DE LA MESOESTRUCTURA A PARTIR DE UNA SOLUCION PRECURSORA DE LA ZEOLITA ZSM-5. "SINTESIS DIRECTA DE HZSM-5"	39
IV.3	ENSAMBLAJE DE LA MESOESTRUCTURA A PARTIR DE LA ZEOLITA HZSM-5 MICROPOROSA. "SINTESIS INDIRECTA DE HZSM-5"	39
IV.4	SINTESIS DE H-AIMCM-41	40
IV.5	RESUMEN DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS	41
IV.6	CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS	42
IV.7	REACCION DE ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON METANOL	44
V	RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
V.1	ESTUDIO DE LA CINETICA DE CRISTALIZACION	48
V.2	CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA HZSM-5 MESOPOROSA OBTENIDA POR SINTESIS DIRECTA	52
V.3	CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA HZSM-5 MESOPOROSA OBTENIDA POR SINTESIS INDIRECTA	56
V.4	CARACTERIZACION DEL MATERIAL MESOPOROSO AI-MCM-41	60
V.5	RESUMEN DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS	63

INDICE GENERAL

	CONTENIDO	Pág.
V.6	PRUEBAS CATALITICAS, ESTERIFICACION DE ACIDO 4-HIDROXIBENZOICO CON METANOL Y ACIDO BENZOICO CON METANOL	66
V.6.1	ESTERIFICACION DEL ACIDO 4-HIDROXIBENZOICO CON METANOL (g ac/ g cat) = 6,67	66
V.6.2	ESTERIFICACION DEL ACIDO BENZOICO CON METANOL (g ac/ g cat) = 6,67	67
V.6.3	ESTERIFICACION DEL ACIDO BENZOICO CON METANOL (g ac/ g cat) = 3,33	69
VI	CONCLUSIONES	72
VII	RECOMENDACIONES	73
VIII	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	74
IX	APENDICE	79
IX.1	1. Cálculo de la composición del gel de síntesis de la Zeolita HZSM-5 y del material H-AIMCM-41 con relación Si / Al = 35 para ambos.	79
IX.2	2. Curvas de calibración y conversión de los ácidos.	82
IX.3	3. Determinación del área externa.	89
IX.1	4. Modelo de cálculo del parámetro de celda y del espesor de pared de los sólidos mesoporosos asumiendo simetría hexagonal.	90

Figura	INDICE DE FIGURAS	Pág.
1	Unidades secundarias de construcción (SBU). Cada línea representa un enlace T-O-T (S4R= anillo simple de 4 unidades; D4R= anillo doble de 4 unidades T, etc.) [3].	5
2	Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de cajas o jaulas [6].	6
3	Estructura de las jaulas elementales de las zeolitas que se interconectan generando superjaulas [6].	6
4	Centros ácidos de Brönsted y Lewis [7].	8
5	Selectividad de forma en zeolitas [7].	9
6	Estructura de la zeolita ZSM-5 [7].	10
7	Estructura hexagonal de un poro de MCM-41 [10].	12
8	Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) típica de materiales MCM-41. A la derecha se hace una representación de la red hexagonal.	13
9	Mecanismo de formación de la estructura MCM-41 [11].	14
10	Tipos de isothermas de adsorción.	23
11	Isotermas de adsorción de nitrógeno de ZSM-5 y ZSM-5 mesoporosa a 77 K. (◆) meso-ZSM5-CA ₂ , (■) meso-ZSM5-CA ₁ [L], (●) meso-ZSM5-CA ₁ [H], (○) micro: ZSM-5. [31].	25
12	Isoterma de adsorción para algunos de los sólidos preparados por Marli Lanzoni Goncálves y Col. [28].	26
13	Isoterma de adsorción de ZSM-5/Al-MCM-41 preparado por P. Pérez [17].	27
14	Distribución de poros de ZSM-5/Al-MCM-41 preparado por P. Pérez [17].	27
15	Isoterma de adsorción de la zeolita ZSM-5 preparada por M. Rodríguez [18].	28

Figura	INDICE DE FIGURAS	Pág.
16	Representación esquemática de una celda hexagonal [33].	29
17	Difractograma para algunos sólidos reportados en la referencia [28]. (a) a ángulos menores de $10^\circ 2\theta$, (c) a ángulos entre 5 y $40^\circ 2\theta$.	30
18	Difractograma de la zeolita ZSM-5 a ángulos entre 5 y $40^\circ 2\theta$ preparado por M. Rodríguez [18].	31
19	Muestras de la zeolita ZSM-5 con diferentes aumentos de cristales. (a) Ampliación baja (b) gran aumento [18].	32
20	Esquema de la reacción de esterificación del ácido p-hidróxibenzoico con metanol.	33
21	Mecanismo general de reacción de un ácido carboxílico con alcohol.	34
22	Difractómetro de rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance.	42
23	Equipo de adsorción y desorción de N_2 Micromeritics Tristar 3000.	43
24	Microscopio electrónico de barrido modelo S-2400.	44
25	Montaje del equipo empleado en la síntesis del p-hidróxibenzoato de metilo y del benzoato de metilo.	45
26	Cromatógrafo de gases.	46
27	Difractogramas (DRX) a ángulos entre $4 - 40^\circ 2\theta$ de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas en diferentes tiempos de cristalización. (a) 12 h (b) 24 h (c) 36 h (d) 48 h y (e) 72 h. (f) Corresponde al patrón de difracción de Rayos X de la Zeolita ZSM-5 reportado por la Asociación Internacional de las Zeolitas.	49
28	Isoterma de Adsorción/Desorción de la zeolita HZSM-5 microporosa sintetizada en 48 h.	50

Figura	INDICE DE FIGURAS	Pág.
29	Micrografía de Barrido de la zeolita ZSM-5 sintetizada en 24h con: (a) Voltaje Acelerador: 20.0 kV; Magnificación: 15000 y (b) Voltaje Acelerador: 20.0 kV; Magnificación: 10000.	51
30	Micrografía de Barrido de la zeolita HZSM-5 microporosa sintetizada en 48 h. Voltaje Acelerador: 20.0 kV Magnificación: 3000.	52
31	Difractogramas (DRX) a ángulos entre 4 – 40 °2θ de las zeolitas HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.	53
32	Difractogramas (DRX) a ángulos bajos entre 2 – 10 °2θ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.	53
33	Isoterma de Adsorción/Desorción de N ₂ de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa.	54
34	Distribución de poro promedio de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.	55
35	Micrografía de Barrido de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa. Voltaje Acelerador: 20.0 kV y Magnificación: 40000.	56
36	Difractogramas (DRX) a ángulos entre 4 – 40 °2θ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis indirecta.	57
37	Difractogramas (DRX) a ángulos bajos entre 2 – 10 °2θ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis indirecta.	57
38	Isoterma de Adsorción/Desorción de la zeolita HZSM-5 por síntesis indirecta.	58
39	Distribución de poros promedio de la zeolita HZSM-5 mesoporosa por síntesis indirecta.	59
40	Micrografías de Barrido de la zeolita HZSM-5 mesoporosa por síntesis Indirecta. Voltaje Acelerador: 20.0 kV Magnificación: 20000.	59
41	Difractograma (DRX) a ángulos bajos entre 2 – 10 °2θ del sólido H-AIMCM-41.	60

Figura	INDICE DE FIGURAS	Pág.
42	Isoterma de Adsorción/Desorción del sólido H-AIMCM-41.	61
43	Distribución de poros promedio del sólido H-AIMCM-41.	62
44	Micrografía de Barrido del sólido H-AIMCM-41 con un Voltaje Acelerador: 20.0 kV y Magnificación: 2000.	62
45	Variación de la conversión con el tiempo de la reacción Ac. 4-HBz con MeOH usando como catalizador HZSM-5 microporosa. (Relación $\frac{g \text{ ácido}}{g \text{ catalizador}} = 6,67$; T = 60 °C).	67
46	Variación de la conversión con el tiempo de reacción con (a) HZSM-5 microporosa, (b) HZSM-5 (D), (c) HZSM-5 (I) y (d) H-AIMCM-41 en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.	68
47	Variación de la conversión con el tiempo de reacción con HZSM-5 (10) microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.	69
48	Variación de la conversión con el tiempo de reacción con HZSM-5 microporosa y HZSM-5 obtenida por síntesis directa, en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.	70
49	Curvas de Calibración. (A) Con respecto al ácido 4-hidroxibenzoico y (B) Con respecto al 4-hidroxibenzoato de metilo.	82
50	Curvas de Calibración. (C) Con respecto al ácido benzoico y (D) Con respecto al benzoato de metilo.	84
51	Cromatograma modelo correspondiente a la reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzoico con metanol usando como catalizador la zeolita HZSM-5 microporosa.	88
52	Cromatograma modelo correspondiente a la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol usando como catalizador la zeolita HZSM-5 microporosa.	88

Figura	INDICE DE FIGURAS	Pág.
53	Volumen en función del espesor estadístico del material H-AIMCM-41.	89
54	Volumen en función del espesor estadístico del material H-AIMCM-41 con un rango menor de datos.	89

Tablas	INDICE DE TABLAS	Pág.
1	Propiedades de las zeolitas comerciales.	7
2	Reactivos utilizados en la síntesis de los sólidos .	37
3	Reactivos utilizaos en la reacción de esterificación .	37
4	Total de sólidos obtenidos.	41
5	Resumen de las propiedades texturales de algunos de los sólidos obtenidos.	63
6	Dimensiones por celda unitaria y relación Si/Al obtenida por EDX de algunos de los sólidos.	65
7	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzóico con metanol (1ras condiciones; ac/cat = 6,67).	83
8	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (D) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol (1ras condiciones).	85
9	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (I) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol (1ras Condicones).	85
10	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol (1ras Condicones).	86
11	Variación de la conversión con el tiempo usando el material H-AIMCM-41 en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol. (1ras condiciones)	86

Tablas	INDICE DE TABLAS	Pág.
12	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 de relación Si/Al = 10 en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol (1ras Condiciones).	86
13	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol (2das condicones).	87
14	Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (D) en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol (2das condicones).	87

I. INTRODUCCION

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con importantes aplicaciones en catálisis heterogénea, y en procesos de separación y purificación. Estas son ampliamente usadas en la refinación de petróleo y procesos petroquímicos, así como en química fina y procesos ambientales [1]. Desde la obtención de zeolitas sintéticas con propiedades mejoradas respecto a las naturales, ha habido un crecimiento continuo en el número de nuevas estructuras zeolíticas y en el de sus posibles aplicaciones, reflejado en el número de patentes registradas anualmente. La mayoría de los trabajos de investigación actual sobre éste tema se encuentran dirigidos al estudio de aluminosilicatos de distinta composición, naturales y sintéticos, amorfos y cristalinos y a su aplicabilidad en distintos procesos.

La microporosidad en las zeolitas es responsable en parte de sus propiedades de selectividad de forma y funcionalidad química, sin embargo, las propiedades catalíticas de las zeolitas pueden verse limitadas como consecuencia de la lenta difusión de los reactivos y productos deseados dentro de los microporos (0.3 -1.5 nm). Un problema importante es la desactivación por bloqueo de poros, causada a menudo por la formación de componentes pesados dentro de los microporos. Una de las rutas empleadas para minimizar los problemas de difusión interna es el empleo de tratamientos post-síntesis con vapor, el cual crea mesoporos pero también afecta la actividad catalítica intrínseca. Estos tratamientos crean mesoporos de forma y tamaños arbitrarios, los cuales no están necesariamente conectados al exterior de las partículas, un factor clave que influye en la difusión, y en la actividad catalítica [1]. Reducir el tamaño de partícula a un tamaño de sub micrones también puede mejorar la difusión.

Por otra parte, los tamices moleculares mesoporosos ordenados tales como MCM-41 y SBA-15 que hicieron su aparición en 1992 y 1998 respectivamente, debido a su mayor tamaño de poro (2,0 – 50 nm) representan una alternativa interesante para la conversión de moléculas voluminosas. Debido a su acidez limitada y baja estabilidad hidrotérmica, su aplicación catalítica a procesos industriales resulta limitada. Recientemente se ha notado un creciente interés hacia la preparación de tamices moleculares con un sistema combinado de poros, micro y mesoporos, que combinen las ventajas de las zeolitas y los tamices moleculares mesoporosos. Estos

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

sistemas novedosos se han denominado: tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, zeolitas mesoporosas, etc. La obtención de materiales mesoporosos en el cual las paredes de los poros presenten carácter zeolítico, tienen la ventaja de presentar micro y mesoporosidad además de un diámetro medio de poro superior al de las zeolitas, con actividad catalítica semejante a la zeolita.

El presente trabajo consiste en un estudio sobre algunos aspectos relacionados con la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5 mesoporosa. Se estudiarán diferentes rutas de síntesis, para generar mesoporosidad en la zeolita ZSM-5 y se compararán los materiales obtenidos con una zeolita ZSM-5 microporosa y el aluminosilicato Al-MCM-41 evaluándolos en la reacción de esterificación de un ácido carboxílico con metanol.

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL

Preparación de la Zeolita ZSM-5 mesoporosa empleando métodos Directo e Indirectos de síntesis con un surfactante como agente estructurante a fin de establecer una comparación entre estos métodos, basado en las propiedades fisicoquímicas y en el comportamiento catalítico de los sólidos obtenidos.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinación de la cinética de cristalización de la zeolita ZSM-5 microporosa en un sistema inorgánico, con el fin de establecer los tiempos de cristalización requeridos en la síntesis directa de ZSM-5 mesoporosa.
2. Emplear métodos de síntesis directa e indirecta de zeolitas mesoporosas, utilizando un surfactante como agente meso-estructurante, a fin de realizar una comparación entre los métodos, basado en las propiedades físico – químicas de los sólidos obtenidos.
3. Síntesis de Al-MCM-41 mesoporoso en condiciones preestablecidas de síntesis.
4. Caracterizar los productos sólidos mediante diferentes técnicas, para la determinación de sus propiedades físico-químicas.
5. Evaluar y comparar el comportamiento catalítico de la zeolita ZSM-5 microporosa, ZSM-5 mesoporosa y Al-MCM-41 en la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzóico y del ácido benzóico con metanol.

III. REVISION BIBLIOGRAFICA

III.1 TAMICES MOLECULARES

A principio de la década de 1930, por primera vez aparece el término “Tamices Moleculares” para definir sólidos microporosos que tenían la característica de ser capaces de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Estos tamices eran sólidos microporosos con diámetros de poros entre 0,3 y 2 nm. Hoy en día el término de Tamiz Molecular se ha extendido para incluir sólidos mesoporosos que poseen una estructura espacial ordenada y son capaces de seleccionar (tamizar) las moléculas que por su forma y tamaño, pueden tener acceso al interior de su sistema poroso [2].

La síntesis de los tamices moleculares ha evolucionado para formar estructuras que tienen poros pequeños hasta estructuras de poros grandes y súper grandes. Esto se debe a la creciente necesidad de tener catalizadores con tamaños de poro lo suficientemente grandes, como para dar acceso a moléculas de gran volumen. Por lo tanto se fue aumentando la relación Si/Al con el objeto de mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica de los tamices moleculares.

La composición química de los Tamices Moleculares permite definir, al menos, cinco familias diferentes: Zeolitas (silicoaluminatos cristalinos), arcillas con pilares intercalados (PILC), aluminofosfatos cristalinos ($AlPO_4$ y derivados), carbones y silicatos mesoporosos (M41S). Las zeolitas, representan una de las familias más numerosas y más usadas en procesos químicos industriales. Los materiales zeolíticos son sólidos porosos ordenados, con una estructura cristalina definida, constituida por un gran número de cavidades que se pueden interconectar por un cierto número de canales o poros de menor tamaño.

III.2 ZEOLITAS

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de *zeolita* con el que se designó a estos minerales deriva de las palabras griegas λίθος (piedra), y ζέει (hervir), y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contiene mediante calentamiento. La estructura ordenada de las

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares [3].

La fórmula general asignada a este tipo de materiales es: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot H_2O$ [4], donde M puede ser un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca). Las zeolitas se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, la más determinante es la relación molar (SiO_2 / Al_2O_3). La relación y/x (Si/Al) es un factor muy influyente en las propiedades físico-químicas de las zeolitas y toma valores desde uno para las zeolitas con mayor contenido de aluminio (Zeolita A), hasta infinito para las zeolitas ricas en silicio (Silicalitas).

La suma ($x + y$) es el número total de sitios tetraédricos o metálicos, también conocidos como sitios T. En la Figura 1 se presentan las unidades secundarias de construcción (SBU por sus siglas en inglés), de las que se componen las zeolitas.

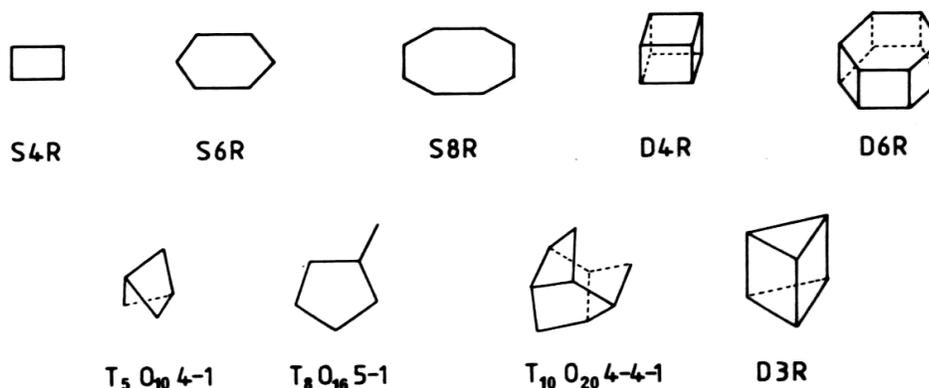


Figura 1. Unidades secundarias de construcción (SBU). Cada línea representa un enlace T-O-T (S4R = anillo simple de 4 unidades; D4R = anillo doble de 4 unidades T, etc.) [3].

Estructuralmente las zeolitas se clasifican como tectosilicatos, diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón, tetraedros TO_4 (siendo T un átomo de Si o Al) que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias, compuestas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros. A su vez los anillos se unen formando

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

jaulas o *celdas* (Figura 2), que se relacionan entre sí a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita (Figura 3). Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto *superjaula* por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas.

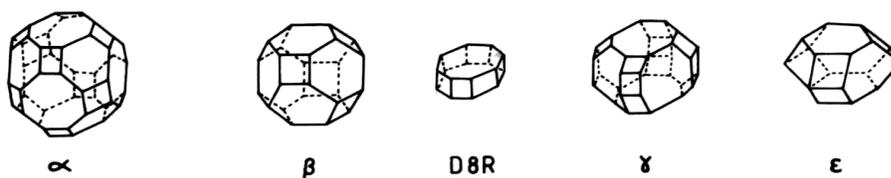


Figura 2. Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de cajas o jaulas [5].

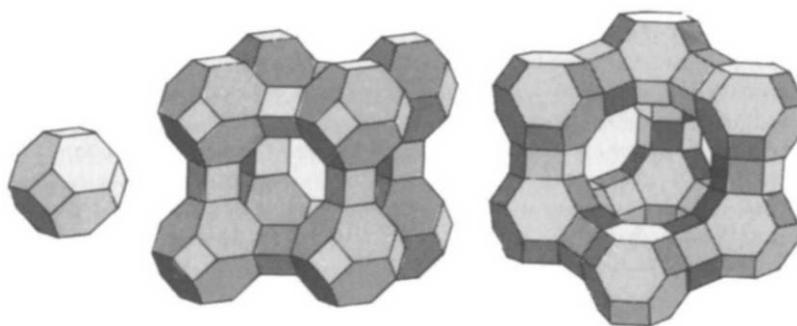


Figura 3. Estructura de las jaulas elementales de las zeolitas que se interconectan generando superjaulas [6].

En la Tabla 1, se indican las propiedades más relevantes de algunas zeolitas comerciales y se clasifican en función de su relación Si/Al. Normalmente, cuanto mayor es ésta, más estable térmicamente es la zeolita.

Tabla 1. Propiedades de las zeolitas comerciales.

<i>Zeolita</i>	<i>Átomos de O en el anillo(*)</i>	<i>Sistema de Canales</i>	<i>Tamaño de huecos (Å)</i>	<i>Relación Si/Al</i>	<i>Tamaño de poro (nm)</i>
Tamaño de poro grande					
<i>Faujasitas</i>	12	3-dim.	0,66-1,14		
<i>X</i>				1,2-1,5	0,72
<i>Y</i>				2-3	0,72
<i>Mordenita</i>	8	1-dim.	Canales Interconectados	5	0,3 x 0,57
	12	1-dim.	"		0,67 x 0,70
<i>L</i>	12	1-dim.	Unidimensional	2,6-3,5	0,71
Tamaño de poro intermedio					
<i>ZSM-5</i>	10	3-dim.	Unidimensional	> 20	0,54 x 0,56
<i>Ferrierita</i>	10	3-dim.	"		0,43 x 0,55
Tamaño de poro pequeño					
<i>Erionita</i>	8	2-dim.	0,63 x 0,13	3,0-3,5	0,36 x 0,52

Las zeolitas se distinguen entre sí por su estructura y porosidad. La regularidad de sus canales determina la selectividad y comportamiento como tamiz molecular, de modo que la selección de la molécula o catión que accederá al sistema poroso dependerá de la amplitud de la región más estrecha de los canales.

Al igual que en las esmectitas, la red cristalina de las zeolitas presenta un exceso de carga negativa debido a que los átomos de Al que forman parte de los tetraedros de las estructuras primarias, acomodan fácilmente los electrones proporcionados por tres átomos de oxígeno que les rodean, no así la del cuarto oxígeno. La carga negativa que se genera debe neutralizarse alojando cationes alcalinos o alcalinotérreos que se localizan en centros definidos de las cavidades que se forman en la estructura, dejando que el agua ocupe el resto. Estos cationes pueden intercambiarse por otros iones presentes en el medio, manteniéndose siempre un equilibrio entre las cargas intercambiadas, sin que varíe significativamente la estructura cristalina.

La porosidad de las zeolitas puede alterarse mediante modificaciones tales como: el aumento de la relación Si/Al, que da lugar a un material con mayor superficie microporosa, cuya estructura resultante se considera ultraestabilizada, y también cambiando la naturaleza de los cationes de intercambio se alteran las dimensiones de los poros, y por lo tanto la accesibilidad a la superficie interna de la zeolita, por ejemplo: hay mayor apertura cambiando dos iones Na^+ por un Ca^{2+} [3].

Estos materiales se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica, dependiendo de la relación sílice/alúmina de su composición, así como de la proporción y naturaleza de los cationes alojados en sus canales y pueden soportar altas temperaturas sin perder su estructura. También el pH del medio condiciona la estabilidad del material, por ejemplo, en disoluciones fuertemente ácidas la destrucción del cristal zeolítico tiene lugar por descomposición de la alúmina, mientras que en disoluciones altamente alcalinas se produce la degradación de la sílice estructural, transformándose en una nueva estructura cristalina o no.

III.2.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS

a) Acidez

Las propiedades ácidas de las zeolitas son debido al átomo trivalente de aluminio, que genera un defecto de carga en la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia suele ser compensada con cationes, si el catión es un protón (H^+), los centros activos son los ácidos de Brønsted, en el cual el hidrógeno se encuentra coordinado al oxígeno unido a un átomo de aluminio y los centros ácidos Lewis corresponden a los átomos de aluminio unidos a los grupos AlO_3 aceptores de electrones (Figura 4) [7].

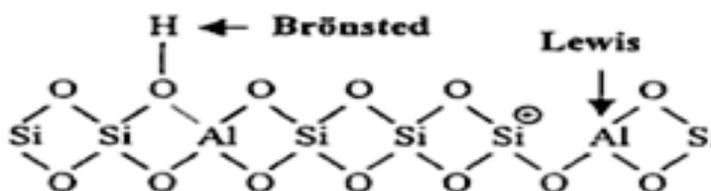


Figura 4. Centros ácidos Brønsted y Lewis [7].

b) Selectividad de forma.

La estructura cristalina de las zeolitas provoca su denominada **selectividad de forma**, y puede clasificarse en cuatro tipos [7]:

- **Selectividad hacia los reaccionantes:** Solo las moléculas de tamaño suficientemente pequeño pueden entrar y difundirse por los poros de la zeolita (Figura 5.a).
- **Selectividad hacia los productos:** Aquellos productos que no pueden difundirse hacia el exterior de los poros, se convierten en moléculas más pequeñas o desactivan el catalizador al bloquear los poros (Figura 5.b)
- **Selectividad hacia el estado de transición:** Cuando los intermediarios de reacción son muy voluminosos, no se produce la reacción al ser imposible su formación en el interior de los poros (figura 5.c).
- **Selectividad por control de movimiento molecular:** Este tipo de selectividad se relaciona con la existencia de dos sistemas de poros de diferentes tamaños en el interior del catalizador, situación que se presenta en la zeolita ZSM-5. Esto hace que las moléculas según su tamaño puedan acceder o salir por uno o por los dos tipos de canales.

Generalmente estos cuatro tipos de selectividad de forma no suelen darse aisladamente, si no que se pueden presentar, simultáneamente en un mismo catalizador. En la Figura 5 se muestran los diferentes tipos de selectividad.

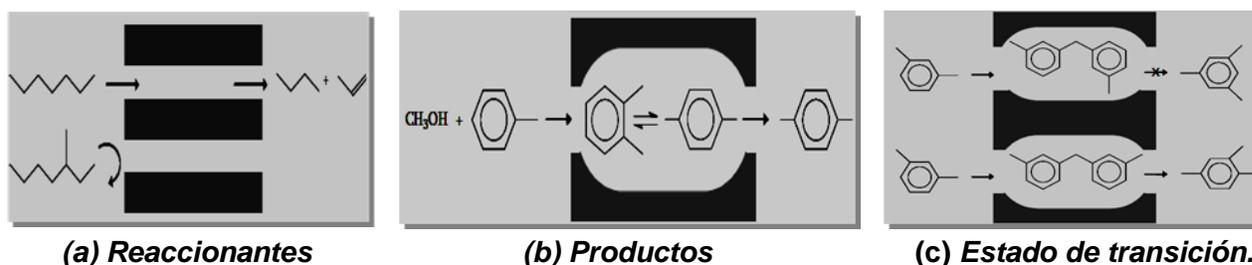


Figura 5. Selectividad de forma en zeolitas [7].

III.2.2 ZEOLITA ZSM-5

La zeolita ZSM-5, pertenece al grupo pentasil, es un aluminosilicato sintético cuya unidad estructural (Ver Figura 6.a) contiene doce unidades fundamentales (SiO_4 o AlO_4) enlazadas a través de los átomos de oxígeno. Estas unidades se unen por las aristas formando cadenas y planos (Figura 6.b y c) que a su vez se unen hasta originar la estructura tridimensional definitiva. El aluminio que forma parte de estas estructuras, por su carácter de ión trivalente, origina un efecto de carga negativa que debe ser compensada por un catión con objeto de mantener la neutralidad eléctrica [7]

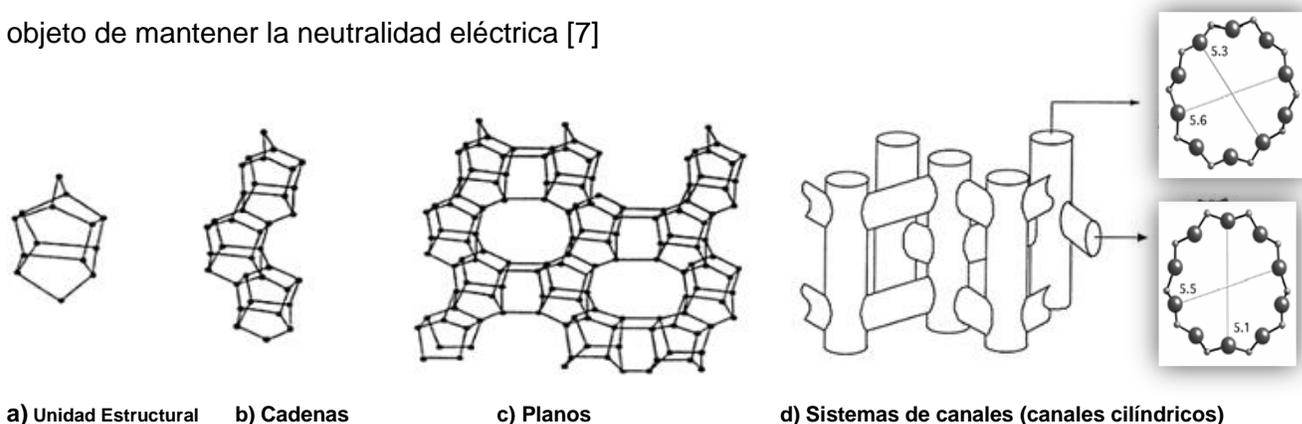


Figura 6. Estructura de la zeolita **ZSM-5** [7].

Desde el punto de vista de sus aplicaciones catalíticas, la zeolita ZSM-5 pertenece al grupo de zeolitas con tamaño de poros intermedio. La zeolita ZSM-5 posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica ($5.6 \times 5.1 \text{ \AA}$) y otro en zigzag de sección casi circular ($5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$) que discurre en la dirección (001) como se observa en la Figura 6.d. La uniformidad del tamaño de poros y su estructura permiten la difusión de aquellas moléculas de tamaño efectivo inferior a la sección de paso del poro, lo que justifica su empleo en procesos catalíticos que precisen elevadas selectividades [7].

Esta zeolita presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria: $\text{Na}_n \text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Para la zeolita ZSM-5, la combinación de láminas se hace en forma tal que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional, de simetría ortorrómbica, densidad estructural: $17,9T/1000 \text{ \AA}$ (T = Si o Al) y número de átomos T por celdilla unidad: 96. La zeolita, dependiendo de la relación Si/Al, presentará los siguientes parámetros de celda unitaria [8]:

$$a = 2,010 - 2,007 \text{ nm} \qquad b = 1,990 - 1,986 \text{ nm} \qquad c = 1,340 - 1,336 \text{ nm}$$

La zeolita ZSM5 se caracteriza por su relativamente bajo contenido en Al, la relación Si/Al puede variar desde 15 hasta infinito. Entre sus propiedades principales se pueden mencionar: elevada estabilidad térmica, baja capacidad de intercambio iónico, carácter hidrófobo, y elevada resistencia a la desactivación por formación de coque.

El procedimiento de síntesis de la zeolita ZSM-5 y de otras zeolitas tipo MFI se lleva a cabo mediante un proceso de síntesis hidrotérmica a temperaturas controladas entre 100 y 200 °C en reactores autoclave y a presión autógena. El gel de síntesis generalmente está constituido por un medio acuoso básico que contiene: una fuente de silicio (silicatos monoméricos, sílice coloidal, etc.) una fuente de aluminio (aluminatos, sales de aluminio o alcóxidos) y un compuesto orgánico que actúa como agente estructurante (aminas orgánicas). El catión tetrapropilamonio (TPA⁺) es el que mas específicamente dirige la síntesis hacia la formación de una estructura tipo MFI [7].

C. M. López y col. [9] lograron sintetizar zeolitas tipo MFI, en un gel inorgánico sin sembrado a 190 °C y 24 h de cristalización. Mediante la modificación del tiempo y temperatura de cristalización pusieron en evidencia una secuencia de cristalización de ZSM-5 a mordenita a tiempos largos.

La zeolita ZSM-5 sintetizada en forma sódica, NaZSM-5, carece prácticamente de actividad catalítica, por lo que ha de someterse a un proceso de activación que consta generalmente de tres etapas [5]:

- *Etapas de tratamientos previos:* En esta etapa se eliminan por calcinación los restos orgánicos procedentes del gel de síntesis e iones inorgánicos retenidos en la estructura de la zeolita.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- *Etapa de intercambio iónico:* El tipo de catión que se introduce en la red determina la actividad catalítica de la zeolita. El intercambio de iones Na^+ por H^+ (empleando habitualmente ácidos diluidos) origina la forma ácida, responsable de sus propiedades catalíticas en las reacciones de catálisis ácidas.
- *Etapa de Calcinación de la zeolita a temperatura elevada:* Con este proceso se consigue un catalizador estable. La posible aparición de cambios en la composición química, estructurales, etc., en un catalizador sometido a altas temperaturas obliga a realizar la calcinación a una temperatura como mínimo igual a la máxima de reacción.

III.3 TAMICES MOLECULARES TIPO MCM-41

El nombre MCM-41 fue utilizado por los investigadores de la Mobil Oil Corporation para designar un nuevo tipo de sílice mesoporosa ordenada que muestra un arreglo hexagonal de poros unidimensionales con una distribución de tamaño de poros estrecha y se origina de la abreviatura de Mobil Composition of Matter N° 41.

Estos materiales presentan una estructura ordenada con distribución de poros uniforme, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 1,5 y 10 nm mediante: la elección adecuada del surfactante usado como agente orientador alrededor del cual se arregla la fase inorgánica, modificación de las condiciones de reacción y la naturaleza de los materiales de partida empleados para la síntesis. Otras propiedades físicas interesantes de estos materiales mesoporosos es su alta área específica de hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, con un volumen específico de poro cercano a $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

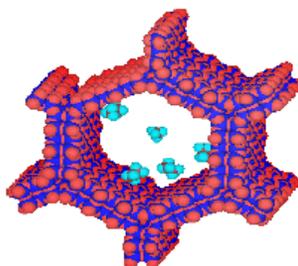


Figura 7. Estructura hexagonal de un poro de MCM-41 [10].

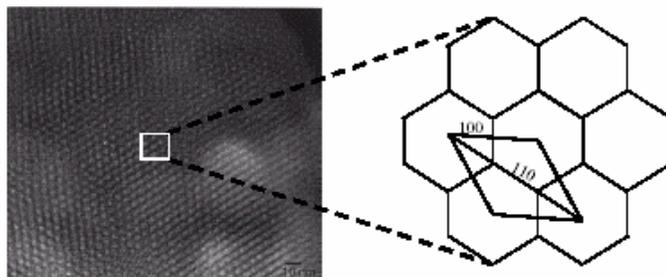


Figura 8. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) típica de materiales MCM-41. A la derecha se hace una representación de la red hexagonal.

En la figura 7 se presenta una simulación computacional de un poro de MCM-41, en la misma se puede notar la estructura de la pared compuesta por tetraedros de silicio en un arreglo desordenado. Dentro del poro, se encuentran representadas un grupo de moléculas de hidrocarburos de cadena corta que permiten apreciar la diferencia entre las dimensiones del poro aproximadamente de 30 Å respecto a las dimensiones de los hidrocarburos.

La Figura 8 muestra una fotografía realizada por microscopía electrónica de transmisión, donde se resalta el arreglo hexagonal de los poros y se muestra el equivalente cristalográfico de una celda unitaria y la orientación de los planos de difracción (100) y (110).

Se han propuesto varios mecanismos que tratan de explicar la formación de este tipo de estructura hexagonal:

Uno de los mecanismos (RUTA 1) [11] es el moldeado por cristal líquido, en este mecanismo las moléculas de surfactante forman micelas, las cuales se arreglan en forma de cilindros, y luego pasan a formar arreglos hexagonales. Las especies aniónicas presentes balancean la superficie hidrofílica de las micelas y quedan encapsuladas, así los aniones silicatos se moldean alrededor de los arreglos hexagonales para formar la estructura inorgánica.

También se plantea la RUTA 2 [12] donde el silicato induce la formación de cilindros micelares y posteriormente la polimerización de estas especies aniónicas superficiales. Este

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

mecanismo llamado nucleación cooperativa, plantea una nucleación entre las especies inorgánicas con las moléculas de surfactantes y luego la unión de las partes en un montaje de arreglos similares a los del mecanismo cristal líquido. En la Figura 9 se observan los dos mecanismos antes expuestos.

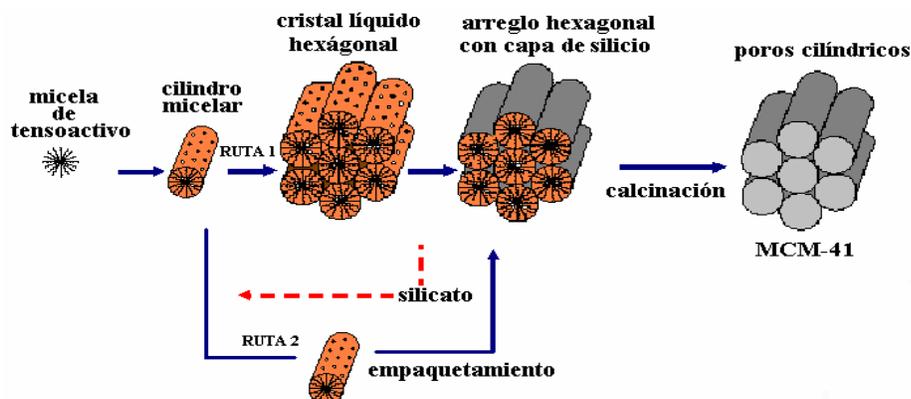


Figura 9. Mecanismo de formación de la estructura MCM-41 [11].

Uno de los principales campos considerados para la aplicación de los materiales M41S es el craqueo catalítico de moléculas grandes, como las provenientes del petróleo y gasolina. El silicato MCM-41 no posee acidez suficiente para ser utilizado como catalizador en reacciones de catálisis ácida, para impartirle acidez se incorporan elementos trivalentes como el Al^{3+} el cual al incorporarse a la red de sílice puede generar tanto centros de acidez Lewis como centros de acidez Brönsted. De allí que existe un notable número de trabajos científicos en la literatura especializada dedicados al estudio de la formación del aluminosilicato Al-MCM-41.

El sólido mesoporoso MCM-41 compuesto solo por sílice, posee una red neutra. Sus aplicaciones como catalizador se encuentran limitadas, mientras que su uso como soporte de catalizadores y adsorbente es favorecido debido a su alta área específica. La modificación de la naturaleza de la red por incorporación de heteroelementos como el aluminio provee a estos sólidos de propiedades catalíticas potenciales.

A. Corma y col. [13], sintetizaron aluminosilicatos tipo MCM-41 con relación Si/Al de 14 y 100 utilizando una pseudoboehemita y aluminato de sodio como fuentes de aluminio, y bromuro

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

de cetiltrimetilamonio como agente estructurante. En un estudio de determinación de acidez y estabilidad de los materiales sintetizados mostraron que el comportamiento de los Al-MCM-41 es parecido al de una sílice-alumina. La incorporación de aluminio en el silicato fue mayor cuando se utilizó aluminato de sodio que usando Catapal (pseudoboehemita) y los sitios ácidos fueron mayoritariamente sitios Brönsted de acidez media. Las muestras presentaron estabilidad térmica hasta 500 °C. Un parámetro importante a tener en cuenta además de la relación Si/Al del material de partida, es la estabilidad del aluminio en la red de MCM-41. En este sentido, se ha encontrado que, tras someter a estos catalizadores a calcinación para eliminar el surfactante, la señal asignada al aluminio en entornos tetraédricos del espectro de RMN disminuye su intensidad de forma importante, apareciendo un nuevo desplazamiento correspondiente a aluminio octaédrico que generalmente se asocia con la presencia de aluminio en posiciones extrarreticulares [13]. Estos resultados sugieren que durante la calcinación una parte importante del aluminio migra de la estructura silícea a posiciones extrarred, generando un aumento de la relación Si/Al de la red y, por tanto, una disminución del número de centros ácidos tipo Brönsted asociados con aluminio en entornos tetraédricos y un aumento de los centros ácidos tipo Lewis debido a la presencia de especies de alúmina sobre la superficie del catalizador. Por tanto a partir de cierto nivel de incorporación de aluminio los dominios de MCM-41 pueden ser muy bajos y combinados con una disminución del tamaño de partículas, no generar señales de difracción de RX. Sin embargo se han obtenidos materiales con alto contenido en aluminio (Si/Al = 1,3), cercano al límite máximo de incorporación de aluminio a una red de sílice según la regla de la Lowestein [14].

M.A. Zanjanchi y Sh. Asgari [15], sintetizaron una serie de sólidos mesoporosos MCM-41 silíceo y Al-MCM-41 con relación Si/Al entre 10 y 100 por incorporación directa y por impregnación de una solución de sulfato de aluminio. Mediante la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) estudiaron la modificación estructural de MCM-41 por la incorporación de Al. Los sólidos poseen estructura altamente ordenada y de gran superficie específica. Los espectros de DRS de materiales que contienen aluminio muestran una banda bien definida en ~ 200 nm correlacionado con la coordinación de aluminio. La intensidad de esta banda es proporcional a la cantidad de aluminio incorporado. Materiales modificados post-síntesis muestran una incorporación ligeramente inferior de aluminio según los espectros de DRS y

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX). Los espectros de reflectancia de las muestras sintetizadas, independientemente del método de preparación, no muestran ninguna cantidad significativa del aluminio extra estructural. Se encontró una cantidad muy pequeña de aluminio extrared para las muestras con una baja relación Si/Al. Estas especies son detectadas por producir una banda ancha sobre 240 – 280 nm en el espectro de DRS.

B. A. Aufdembrink y col. [16] evaluaron el sólido Al-MCM-41 por ser un material de poros grandes en reacciones de craqueo catalítico de gasoil observando que su selectividad hacia gasolina y especialmente diesel, fue menor que empleando un catalizador convencional zeolítico del tipo USY. La baja estabilidad de estos sólidos a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua no favoreció su desempeño en craqueo catalítico de gasoil, sin embargo, estos materiales mostraron interesantes propiedades catalíticas en procesos petroquímicos en los que el catalizador no se somete a tratamientos térmicos en presencia de agua, tales como procesos de hidrodesulfuración, hidroisomerización e hidrocraqueo.

P. Pérez [17] logró sintetizar varios sólidos Al-MCM-41 variando la fuente de silicio (LUDOX, GOMASIL Y TEOS) y obtuvo como resultado que LUDOX y GOMASIL no fueron efectivas en la obtención de éste tipo de materiales, en cambio para las síntesis realizadas con TEOS, se obtuvo que un aumento de la temperatura y el tiempo de síntesis favorecen el arreglo hexagonal de los poros. Además se observó un aumento en el área específica de los materiales, y para el sólido sintetizado a mayor tiempo (48 h) y temperatura (150 °C), un mayor espesor de pared.

M. Rodríguez [18] logró sintetizar catalizadores tales como la zeolita ZSM-5 microporosa y el tamiz molecular mesoporoso Al-MCM-41 en condiciones de síntesis preestablecidas obteniendo sólidos con las características esperadas para cada fase, microporosa para la zeolita ZSM-5 y mesoporoso para el tamiz molecular Al-MCM-41. Por otro lado también logró sintetizar el material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 presentando características particulares que indicaron su naturaleza micro y mesoporosa y además una relación Si/Al de casi la mitad de la nominal, lo cual es indicativo de una mayor incorporación de aluminio en el sólido en comparación con las fases puras ZSM-5 y Al-MCM-41.

III.3.1 IMPORTANCIA DE UN AGENTE ESTRUCTURANTE

Los surfactantes son moléculas anfífilas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado “grupo cabeza” y que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada “cola”, soluble en disolventes apolares pero solo parcialmente soluble en agua. Existe una larga variedad de tipos de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica. Atendiendo al grupo de cabeza se clasifican en catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitterionicos. La cadena no polar suele ser un hidrocarburo que puede ser lineal o ramificado, también pueden coexistir dos cadenas de hidrocarburos en una molécula de surfactante. Cuando los surfactantes se disuelven en agua, a partir de una concentración determinada, que se denomina “concentración micelar crítica” (CMC_1) forman agregados micelares. Las micelas sólo se forman si el surfactante tiene una determinada solubilidad que viene dada por una temperatura específica denominada “Temperatura de Kraff” [19]. En las condiciones de síntesis de los sólidos mesoporosos ordenados como el MCM-41 y AI-MCM-41 el surfactante (iónico) actúa como un agente director de estructura. Este forma micelas cilíndricas en soluciones acuosas sobre las cuales condensa la fase inorgánica (Ver Figura 9).

El papel de agente estructurante lo cumplen no sólo los surfactantes sino también otros compuestos orgánicos como los usados para alterar el curso del proceso de cristalización de las zeolitas y es un fenómeno ampliamente conocido. En los últimos años, la investigación en el campo de la síntesis de las zeolitas se ha desarrollado paralelamente a la búsqueda de moléculas orgánicas (agente estructurante) que dirijan el proceso de cristalización hacia la formación de una estructura específica, como por ejemplo una zeolita mesoporosa. Más específicamente, el surfactante (agente estructurante) orienta los tetraedros de silicio o aluminio en torno a sí mismo, dando lugar a la formación de núcleos cristalinos para dar lugar a una estructura determinada [19].

Los cationes del agente estructurante forman complejos con las especies de aluminosilicatos durante las primeras etapas del proceso de nucleación. Una vez que se han formado los primeros núcleos cristalinos, éstos crecen por incorporación de los cationes remanentes que quedan ocluidos en la red cristalina, provocando la replicación de las

estructuras vía interacción estereoespecífica. Los cationes son eliminados de la estructura cristalina mediante la calcinación descomponiéndose a la amina terciaria, alqueno y agua. No obstante, existen muchos casos en los que la influencia del agente estructurante orgánico en la orientación de diferentes estructuras no se explica claramente, pues es un hecho constatado que un mismo precursor puede favorecer la cristalización de estructuras porosas muy diferentes en función de otras variables de síntesis. Por otro lado, compuestos orgánicos con características notablemente diferentes pueden promover la síntesis de la misma estructura cristalina [19].

III.4. ZEOLITAS MESOPOROSAS

Recientemente el campo de síntesis de zeolitas se ha ampliado hacia la obtención de materiales de estructuras zeolíticas con porosidad aumentada en el rango de los mesoporos. La ventaja de estas “zeolitas mesoporosas” reside en la combinación de las características de acidez y la estabilidad térmica e hidrotérmica de la zeolita tradicional con la eliminación de los problemas de difusión interna gracias a la mesoporosidad. Se han ensayado varias rutas de síntesis que buscan obtener una estructura con la perfecta combinación zeolita-mesoporo. A continuación se presenta una breve revisión de estos métodos aplicados a la zeolita ZSM-5, por ser ésta el objeto de nuestro trabajo.

III.4.1 GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN LA ZEOLITA ZSM-5

C. Huiyong y col [20], presentan un estudio sobre la síntesis de un material compuesto micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41, utilizando un proceso de cristalización de dos etapas basado sobre la polimerización de nano-agregados de ZSM-5 utilizando radiación de microondas (100 °C, 5 min). Una vez formados los nano-agregados, se adiciona CTABr (agente director) para obtener un gel de composición $\text{SiO}_2: 0.35 \text{ Na}_2\text{O}:0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3: 0.25 \text{ CTABr}: 0.25 \text{ TPABr}: 55 \text{ H}_2\text{O}$ (pH = 11), el cual es sometido a una segunda etapa de cristalización por microondas (100 °C por 15 min). Estos autores además construyeron un modelo de estructura ZSM-5/MCM-41 usando técnicas de modelado molecular, obteniendo que un difractograma de RX de la muestra simulada fue similar al obtenido experimentalmente, sin embargo la intensidad de los

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

picos de difracción en la región correspondiente a la zeolita se vieron disminuidos. Los autores atribuyen éste resultado a dos posibles causas: los cristalitas de la zeolita se encuentran dentro del mesoporo originando interferencias de difracción o el tamaño de los cristalitas dentro de la pared sólida era tan pequeño que estaban por debajo del límite de detección de la técnica.

M. Ogura y col. [21] investigaron el mecanismo de formación de mesoporos y los efectos del tratamiento alcalino sobre las propiedades estructurales y catalíticas de una zeolita ZSM-5 con Si/Al = 39.4, usando soluciones de NaOH 0.5 a 0.2 M, entre 55 y 80 °C de 5 a 300 min. Con éste método ocurre una extracción selectiva de silicio, aunque también se remueve aluminio en menor extensión. El tratamiento alcalino generó mesoporos con un tamaño uniforme de 4 nm. La acidez fue poco afectada por el tratamiento, con mayor actividad catalítica al craqueo de cumeno atribuida a la mejor difusión del reactivo en la zeolita tratada en comparación con la sin tratar.

J. C. Groen y col. [22,23] presentan una metodología para la modificación de las propiedades porosas y ácidas de zeolitas ZSM-5. Esta metodología combina un proceso de desilicación por tratamiento alcalino seguido de un proceso de desaluminación mediante vapor de agua a alta temperatura. La desilicación mediante tratamiento alcalino conduce a una alta mesoporosidad sin modificación notable de la acidez, mientras que el tratamiento con vapor modifica principalmente la acidez. Las condiciones de tratamiento alcalino con NaOH 0.2M fueron optimizadas en un trabajo previo, realizado a 65 °C con agitación por 30 min. El tratamiento con vapor fue realizado con vapor de agua bajo flujo de He (30 cm³/min) a presión atmosférica, con 300 a 500 mbar de vapor de agua, entre 600 y 800 °C. La relación Si/Al fue una variable importante en el proceso, logrando los mejores resultados con ZSM-5 de Si/Al = 37.

X. Dong y col [24], evaluaron una serie de zeolitas ZSM-5 con relación Si/Al entre 10 y 50, sometidas a tratamiento con soluciones de NaOH entre 0.05 y 0.2 M, en la adsorción de nitrosaminas contenidas en un jugo gástrico artificial. El tratamiento alcalino creó mesoporosidad en la zeolita y aumentó la capacidad de adsorción de las nitrosaminas. La ZSM-5 con relación Si/Al = 38 presentó la mayor capacidad de adsorción.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

J. C. Groen y col. [25,26] han empleado el método de tratamiento alcalino con otras zeolitas como mordenita y zeolitas Beta. La extracción alcalina de silicio en mordenitas con Si/Al entre 20 y 30 genera mordenitas con una mesoporosidad intracrystalina sustancial, manteniendo la microporosidad y propiedades ácidas de la zeolita y con mayor actividad catalítica en la alquilación de benceno con etileno, con menor formación de coque y mayor producción de etilbenceno. Por el contrario para zeolitas Beta con Si/Al = 35, el tratamiento alcalino en condiciones similares a las usadas con mordenitas y ZSM-5, influye negativamente sobre las propiedades microporosas y ácidas de la muestra resultante, aunque también genera una mesoporosidad sustancial. Consecuentemente, las zeolitas Beta tratadas mostraron una menor actividad en la alquilación de benceno con etileno comparadas con la zeolita microporosa. La diferencia encontrada con los otros tipos de zeolitas fue explicada en términos de la baja estabilidad del aluminio en la estructura de la zeolita Beta

S. Inagaki y col. [27], emplearon una disolución alcalina de una zeolita ZSM-5 con Si/Al = 20, el cual contiene especies aluminosilicato que son fragmentos de la zeolita, para la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41, usando CTABr como agente meso-estructurante. El sólido sintetizado bajo condiciones de alta alcalinidad tiene baja estabilidad térmica, sin embargo después de tratamiento con solución de NH_4^+ resultó estable a 540 °C y catalizaron el craqueo de cumeno a 250 °C.

M. L. Goncálve y Col [28], sintetizaron zeolitas ZSM-5 mesoporosas a partir de geles que fueron envejecidos durante 18-72 h a temperaturas entre 30 y 90 °C. En un paso posterior y a temperaturas de hasta 150 °C, se les incorporó el surfactante catiónico CTABr. Los análisis de microscopía electrónica mostraron que los sólidos obtenidos tenían la morfología típica mesoporosa MCM-41, lo que fue corroborado mediante difracción de rayos-X. La simetría del arreglo mesoporoso decreció con la cristalinidad de la ZSM-5. La cristalinidad de la ZSM-5 obtenida fue influenciada por la temperatura, el tiempo de cristalización, así como la relación Si/Al del gel.

P. Pérez [17] logró sintetizar zeolitas mesoporosas tipo ZSM-5 bajo condiciones de gel según la metodología propuesta por F.J. Machado y col. [9], utilizando tres fuentes de silicio, (TEOS, GOMASIL y LUDOX) y obtuvo como resultado que LUDOX fue la mejor fuente de

silicio, ya que GOMASIL y TEOS dieron como resultado la formación de la zeolita ZSM-5 contaminada con la fase cuarzo. Por otro lado el proceso de envejecimiento no es efectivo, ya que no disminuye la presencia de cuarzo de la fase ZSM-5, pero si favorece el aumento de la cristalinidad de la misma. También logró sintetizar zeolita mesoporosa tipo ZSM-5 en condiciones de gel MCM-41 en el cual encontró diferente reactividad en cuanto a la fuente de silicio empleada ya que al usar GOMASIL se obtiene mordenita como producto de la síntesis, por otro lado LUDOX produce ZSM-5 de baja cristalinidad y TEOS como fuente de silicio fue adecuado para dar la fase ZSM-5. Los análisis de fisisorción de nitrógeno de estos sólidos arrojan isothermas tipo I característico de sólidos microporosos según la IUPAC.

III.5 RUTAS DE FORMACION DE ZEOLITAS MESOPOROSAS

III.5.1 ENSAMBLAJE DE LAS MESOESTRUCTURAS A PARTIR DE SOLUCIONES PRECURSORAS DE ZEOLITAS

Este método parece uno de los más empleados dado el mayor número de trabajos reportados que lo usan. En líneas generales el método involucra dos etapas de cristalización, en la primera etapa se forman los precursores de la estructura zeolítica deseada (sin llegar a completa cristalización) y luego en la segunda etapa se adiciona a la solución precursora de zeolita, llamada por algunos autores “siembra de zeolitas”, el agente director de la mesoestructura (surfactante). En esta segunda etapa ocurre el ensamblaje del sólido mesoporoso, cuyas paredes están conformadas por las unidades precursoras de las zeolitas. Algunos de los trabajos que usan este método no muestran evidencias de la formación de la fase zeolítica, sin embargo, se reportan sólidos de mayor estabilidad y actividad catalítica en relación a los sólidos mesoporosos obtenidos de forma convencional. En los trabajos donde se evidencia la presencia de las fases mesoporosa y zeolítica, no está claro si se trata de una mezcla de fases, o si realmente se tiene una estructura mesoporosa con paredes zeolíticas, lo cual constituye un objetivo ideal [1].

III.5.2 METODO DE SINTESIS INDIRECTA

Este método consiste en la creación de mesoporos por extracción de silicio de las zeolitas, mediante tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente de NaOH. Este método reportado en la literatura [1], incluye tratamiento hidrotérmico con adición de agente mesoestructurante después de realizar el tratamiento alcalino a la zeolita una vez que ya está formada [1].

III.5.3 METODO DE SINTESIS DIRECTA

Este método al igual que el de síntesis indirecta, consiste en la creación de mesoporos por extracción de silicio de las zeolitas, mediante tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente de NaOH. También incluye tratamiento hidrotérmico con adición de agente mesoestructurante, a diferencia del método denominado de Síntesis Indirecta, en el cual el agente mesoestructurante se adiciona durante la preparación del gel con el tratamiento alcalino de la zeolita [29].

III.6 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los sólidos que se obtendrán serán caracterizados por varias técnicas que permiten el estudio de su estructura porosa y cantidad de elementos contenidos en él, para su posterior evaluación en la prueba catalítica. Las técnicas que se emplearán para caracterizar dichos sólidos se describen a continuación.

III.6.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, aunque no es la única. Existen otras técnicas como la porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de transmisión, etc., aunque éstas últimas permiten el estudio de la porosidad en un intervalo algo más restringido.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los principales parámetros a determinar son el área específica, el volumen poroso y la distribución de tamaño de los poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc.) a temperatura constante (para N_2 77K, para CO_2 273 K, etc.), obteniéndose así la isoterma de adsorción.

La adsorción se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de gas (adsorbente) generalmente nitrógeno a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado entre en contacto con el sólido y pueda condensar en la superficie de este. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas para distintas dosificaciones.

La cantidad adsorbida es una función de la presión relativa manteniendo el sólido a temperatura y presión constante. La cantidad adsorbida (moles/g) = $f(P/P_0)$, se representa gráficamente y se conoce como isoterma de adsorción [30]. Existen distintos tipos de isotermas de adsorción que dependen de la textura de cada sólido. En la Figura 10 se representan los tipos de isotermas características.

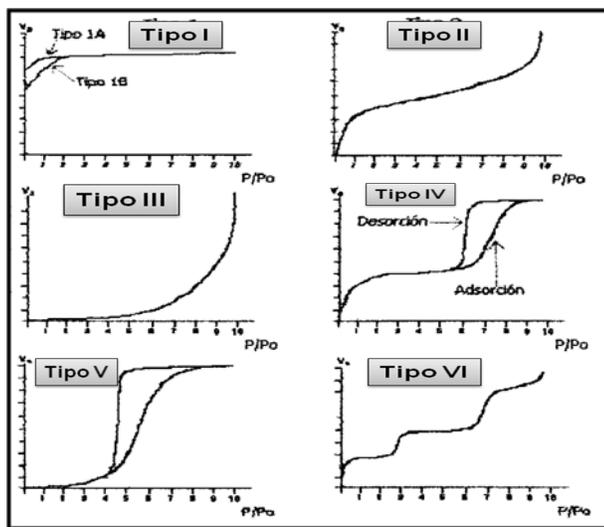


Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- Isoterma tipo I: También conocida como isoterma de Langmuir, se caracterizan por mostrar un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas, es típica en sólidos microporosos. La extrapolación de la parte plana hasta una presión relativa de cero permite obtener el volumen microporoso del sólido.
- Isoterma tipo II: Son características de los sólidos que contienen poros muy grandes (macroporos), presenta un “plateau” a presiones relativas bajas que corresponden a la saturación de la primera capa de sólido, y el cual permite determinar su área específica.
- Isoterma tipo III: Corresponde a sólidos macroporosos, pues la condensación capilar no ocurre sino a presiones relativas cercanas a 1. Este tipo de isotermas presentan una forma cóncava a bajas presiones. A medida que la presión del gas aumenta, comienza la condensación en multicapas y hace que ocurra la adsorción. Por lo tanto, la isoterma sigue un aumento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad.
- Isoterma tipo IV: Su comportamiento es similar a las tipos II con la diferencia que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas, es características de sólidos mesoporosos, siendo las únicas (excepto para algunos casos) que muestran histéresis durante la desorción.

La histéresis ocurre cuando el camino de adsorción y desorción no es el mismo, esto se debe a dos causas: En primer lugar, el fenómeno de la adsorción se rige por la cavidad del poro durante la adsorción en el llenado de capas. La primera capa, luego la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca o entrada del poro. A menor entrada del poro, mayor es la histéresis, ya que debe romperse el menisco formado cuando condensa el gas en los poros. Cuando ocurre la condensación, el nitrógeno gaseoso pasa a líquido (mojante) y forma un menisco con un ángulo de contacto cercano a cero. Al disminuir la presión durante la desorción, este ángulo de contacto se ve distorsionado hacia valores mayores que cero, y continúa hasta la ruptura del menisco. Entonces, el líquido adsorbido se desorbe completamente.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- Isoterma tipo V: Es similar a la isoterma tipo III en el sentido de la forma cóncava que toma a bajas presiones. Sin embargo, en este caso la condensación capilar ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que son sólidos mesoporosos con una superficie que podría estar cargada negativamente. En consecuencia, es capaz de repeler las moléculas de nitrógeno que también están cargadas negativamente debido a su momento dipolar. La solución es cambiar el adsorbato por otro, con moléculas más inertes como el argón.
- Isoterma tipo VI: También conocida como isoterma “tipo escalonada”. Es muy rara y representa a sólidos no porosos con una superficie bien uniforme. La adsorción en este caso se ve incrementada por la interacción entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente.

En la Figura 11 se muestra las isotermas de adsorción de algunos sólidos preparados por K. Kaneko y col. [31]. Estos autores sintetizaron la zeolita ZSM-5 microporosa y tres materiales meso ZSM-5 obtenidos utilizando dos clases de carbones como moldes o plantilla (CA_1 y CA_2). Se puede notar que la zeolita microporosa presenta una isoterma tipo I, mientras que la mesoporosa dependiendo del método de síntesis muestra la histéresis típica de un sólido mesoporoso.

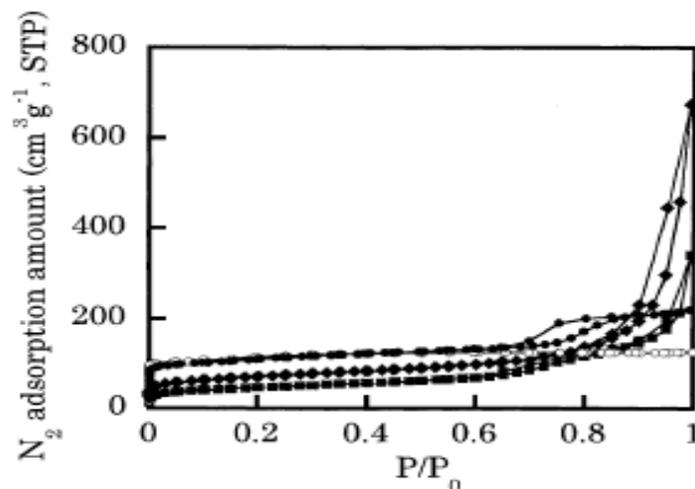


Figura 11. Isotermas de adsorción de nitrógeno de ZSM-5 y ZSM-5 mesoporos a 77 K. (◆) meso-ZSM5- CA_2 , (■) meso-ZSM5- CA_1 [L], (●) meso-ZSM5- CA_1 [H], (○) micro: ZSM-5. [31].

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

En la Figura 12, se muestran las isothermas de adsorción de algunos sólidos preparados por M. L. Goncálve y Col. [28]. Las isothermas que se muestran en ésta figura pueden ser clasificadas en base a lo establecido por la IUPAC como una isoterma tipo IV, que corresponde a materiales mesoporosos. Se observa un cambio de la isoterma típica tipo IV (sólidos A,E y D) hacia un intermedio entre el tipo IV y el tipo I (ejemplos C y B). Esto indica la presencia de materiales mesoporosos, y materiales que combinan micro y mesoporosidad respectivamente.

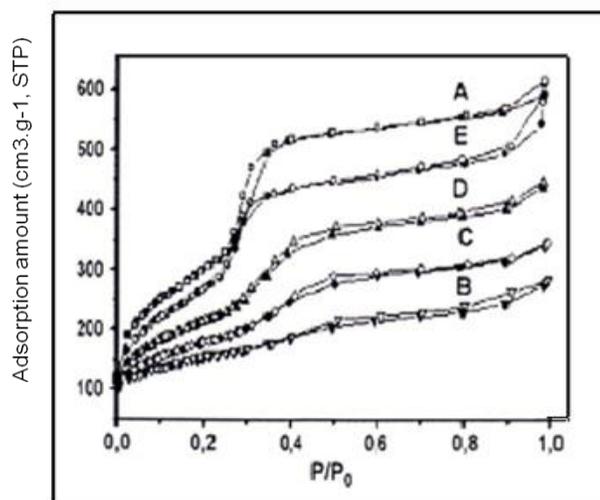


Figura 12. Isotherma de adsorción para algunos de los sólidos preparados por M. L. Goncálve y Col. [28].

En la Figura 13 se presenta una isoterma de adsorción de un sólido combinado (ZSM-5/Al-MCM-41) preparado por P. Pérez [17]. La isoterma de adsorción del material exhibió una isoterma tipo IV según la IUPAC, comparable con la de una fase pura Al-MCM-41 característico de materiales mesoporosos ordenados, además muestra un camino de desorción muy similar al de adsorción (histéresis) debido a la presencia de poros de tamaño uniforme y en la figura 14 se observa que la distribución de poros es estrecha y centrada alrededor de 2,3 nm (23 Å).

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

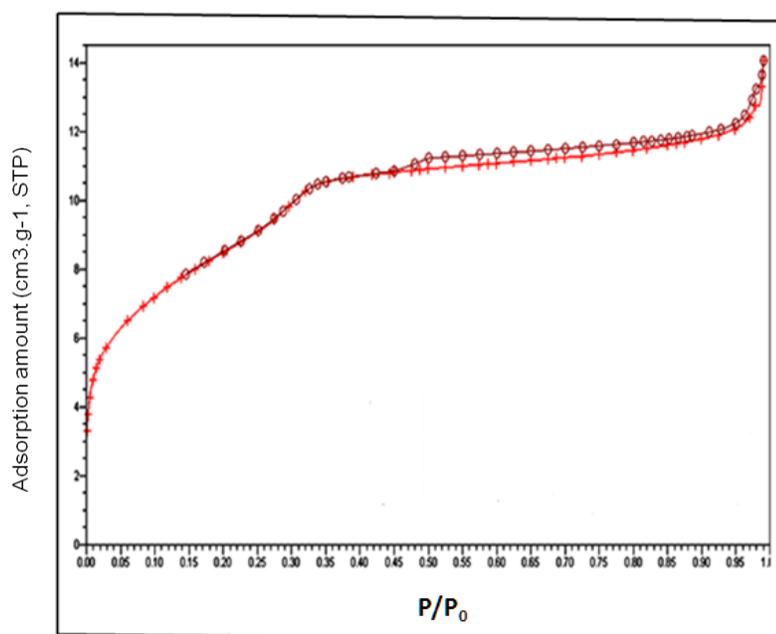


Figura 13. Isotherma de adsorción de ZSM-5/Al-MCM-41 preparado por P. Pérez [17].

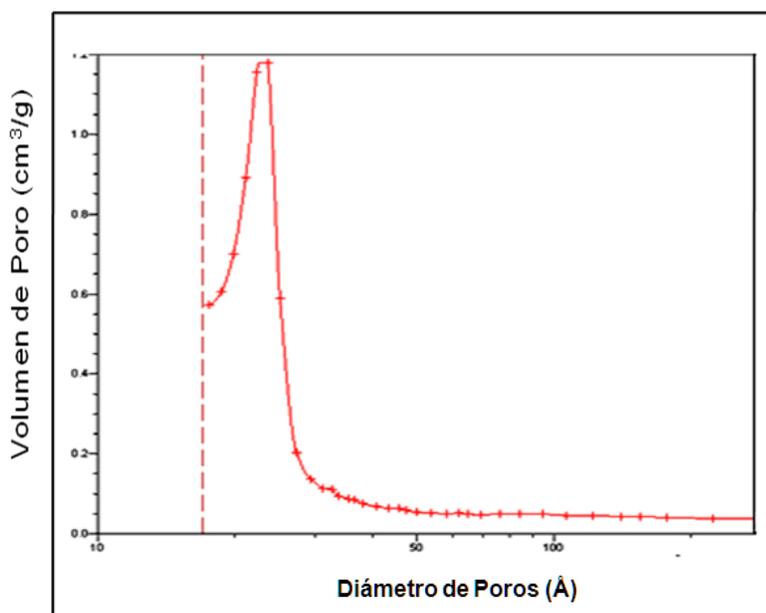


Figura 14. Distribución de poros de ZSM-5/Al-MCM-41 preparado por P. Pérez [17].

En la Figura 15 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno de la zeolita ZSM-5 sintetizada por M. Rodríguez [18]. Esta corresponde a una isoterma tipo I típica de materiales microporosos.

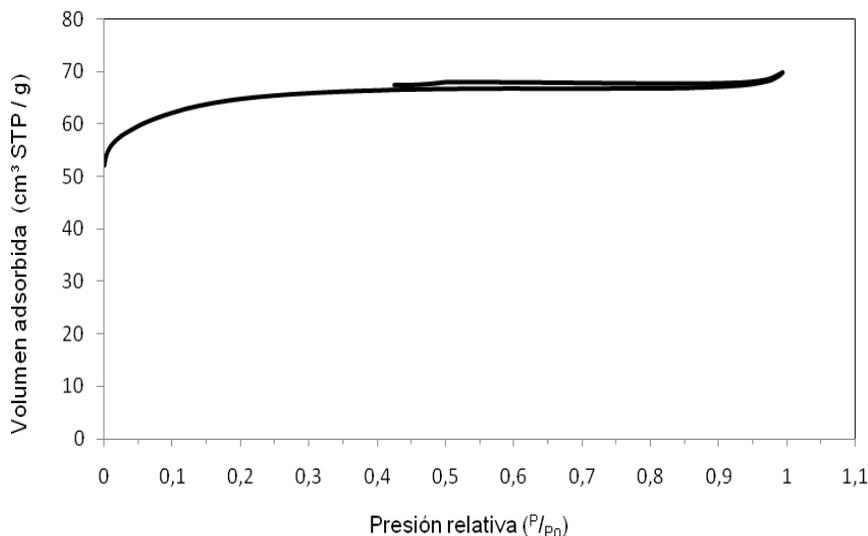


Figura 15. Isotherma de adsorción de la zeolita ZSM-5 preparada por M. Rodríguez [18].

A partir de las isotermas de adsorción se puede obtener mucha información sobre las propiedades texturales de los sólidos. En primer lugar, la forma de las isotermas, tal como fue descrito anteriormente indica el tipo de porosidad del sólido. Además también se obtiene información cuantitativa empleando diferentes modelos y ecuaciones para la determinación del área específica, distribución de tamaño de poro y el volumen poroso. En la actualidad existen equipos con software incorporados que permiten obtener los parámetros anteriores.

III.6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Tras el descubrimiento de los rayos X en 1895 por Röntgen, en 1912 von Laue, basándose en tres hipótesis (que el medio cristalino es periódico, que los rayos X son ondas, y que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales) dio la pauta para el comienzo de la ciencia de la Cristalografía de rayos X. Poco después, Bragg descubrió que la geometría del proceso de DRX es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Así, en una estructura cristalina tridimensional, debido a su periodicidad, es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí,

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

igualmente espaciados (distancias perpendiculares mínimas) y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. El proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal originando un patrón de difracción regular (al igual que la estructura atómica del cristal), resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos [32].

En la Figura 16 se muestra un modelo de la Ley de Bragg aplicado a la geometría hexagonal de un tamiz molecular mesoporoso ordenado, el cual explica el fenómeno de la misma mediante ecuaciones; “a” corresponde al parámetro de celda, “d₍₁₀₀₎” a la distancia interplanar, “t” al espesor de pared y “Dp” al diámetro de poro (promedio) determinado por adsorción [33].



Figura 16. Representación esquemática de una celda hexagonal [33].

Para el cálculo de estas dimensiones se aplican las siguientes relaciones según la Ley de Bragg:

$$d(100) = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1) [2] \quad \Rightarrow \text{“LEY DE BRAGG”}$$

Ecuaciones basadas en el modelo geométrico de la Figura 16.

$$a_0 = \frac{2 d(100)}{\sqrt{3}} \quad (2) [34] \quad \text{y} \quad t = a_0 - Dp \quad [34] \quad (3)$$

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Esta técnica permite identificar un sólido mediante la comparación de sus patrones de difracción de Rayos X con patrones conocidos, además del análisis de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma cualitativa y la realización de estudios estructurales.

En la Figura 17 se muestran difractogramas de RX de algunos sólidos preparados por M. L. Goncálve y Col. [28]. A ángulos menores de $10^\circ 2\theta$ (C, D, A y E), se observó en algunos de los sólidos el patrón característico de los materiales tipo MCM-41, y a ángulos entre 5 y $40^\circ 2\theta$ se obtuvo en algunos casos (B, C y D) el patrón de DRX típico de la zeolita ZSM-5.

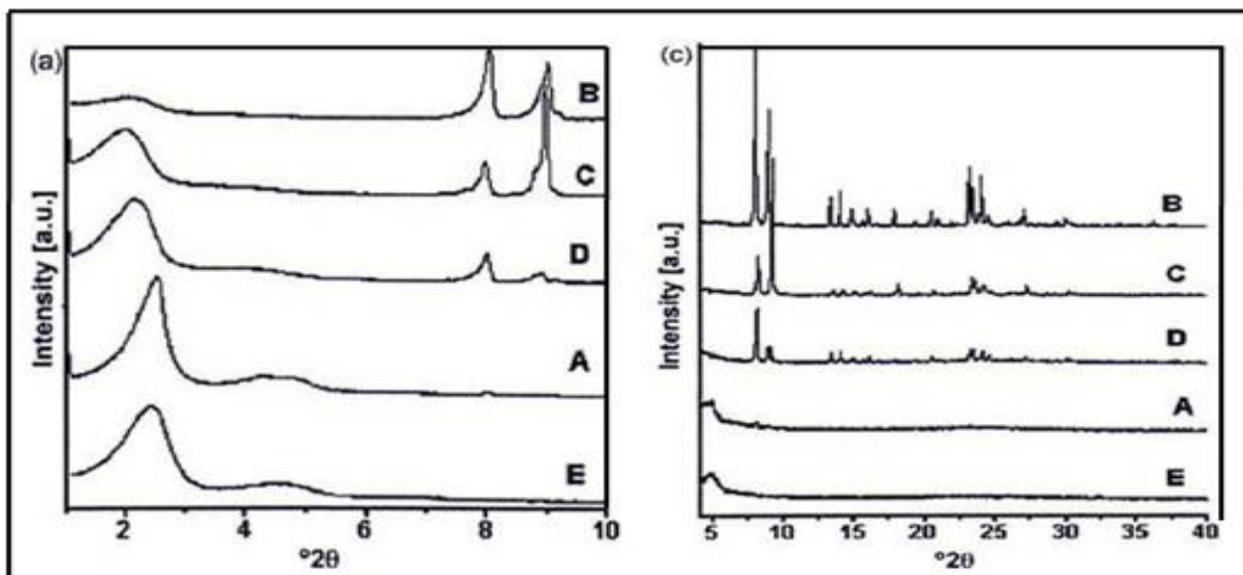


Figura 17. Difractograma para algunos sólidos reportados en la referencia [28]. (a) a ángulos menores de $10^\circ 2\theta$, (c) a ángulos entre 5 y $40^\circ 2\theta$.

En la figura 18 se muestra un difractograma de uno de los sólidos preparados por M. Rodríguez [18] correspondiente a la zeolita ZSM-5 a ángulos entre 5 y $40^\circ 2\theta$. En dicho espectro de dispersión de Rayos X se aprecia claramente los picos característicos de la zeolita ZSM-5, $7,8$; $8,8$; $23,0$; $23,8$; $24,3$; $44,9$ y $45,4$.

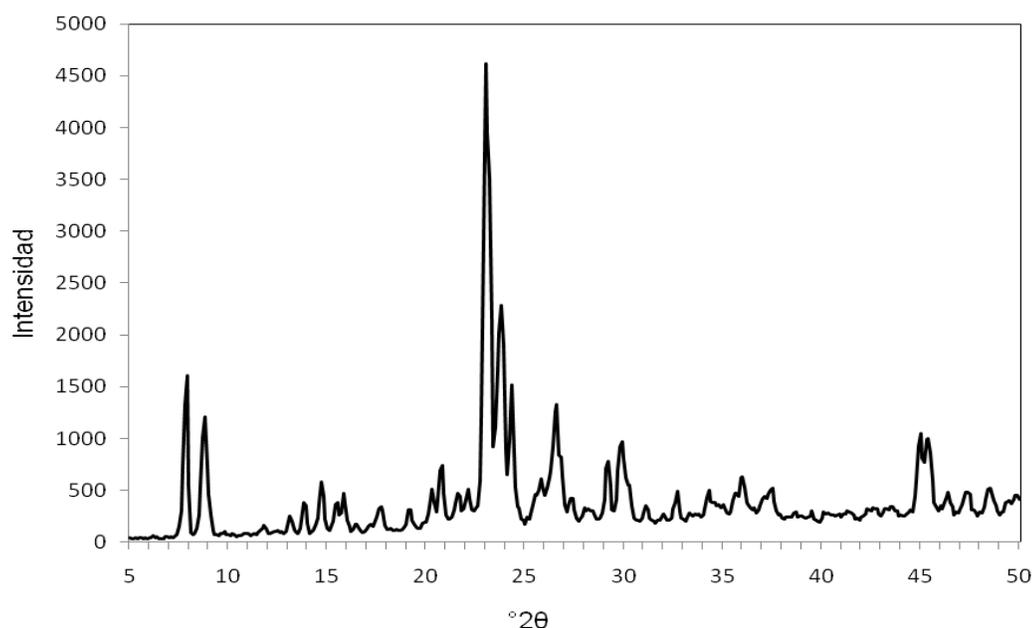


Figura 18. Difractograma de la zeolita ZSM-5 a ángulos entre 5 y 40 $^\circ 2\theta$ preparado por M. Rodríguez [18].

III.6.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica, es utilizada para la caracterización de la morfología y estructura de sólidos catalíticos. Se basa en la interacción de un haz de electrones con la muestra, pudiendo existir o no la pérdida de energía del haz incidente. Dentro de la microscopía electrónica pueden destacarse dos tipos básicos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) [35].

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), posee un sistema de bobinas deflectoras que permite barrer el haz sobre la muestra, a la vez este barrido está sincronizado con el barrido de un tubo de Rayos Catódicos (TRC), de tal manera que existe una correspondencia uno a uno en el área irradiada en la muestra y la imagen del tubo de rayos catódicos. La imagen se forma con los electrones secundarios de energía menor a 50 eV que salen de la muestra, los cuales se recogen en el detector tipo centelleo fotomultiplicador y con esta señal se modula la intensidad en función de la cantidad de electrones que lleguen al detector. De esta manera se forma la imagen topográfica de la muestra por lo tanto puede observarse forma y tamaño de la misma. Para que una muestra pueda ser observada mediante un microscopio electrónico de

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

barrido debe ser estable a la irradiación además de ser conductora. En el caso de las muestras no conductoras como lo son los catalizadores tipo tamices moleculares, se efectúa un recubrimiento con un material conductor el cual debe poseer ciertas características: fácil evaporación, inerte y un tamaño de grano adecuado para no interferir con el análisis.

En la Figura 19 se muestran micrografías de la zeolita ZSM-5, preparada por M. Rodríguez [18], que corresponden a zeolitas ZSM-5 en diferentes aumentos. La morfología se muestra a continuación. La Figura 19.a, muestra que el sólido está compuesto de grupos de partículas aparentemente cristalinas de distintas morfologías y la Figura 18.b permite observar más claramente la presencia de cristales de forma hexagonal.

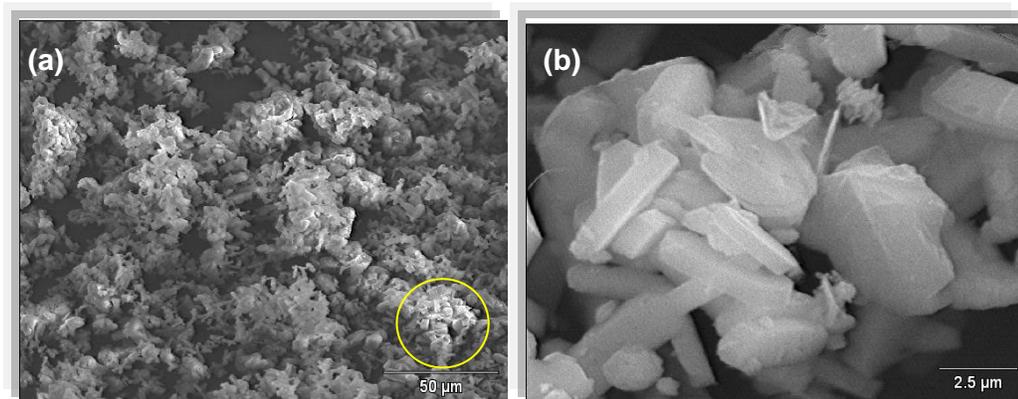


Figura 19. Muestras de la zeolita ZSM-5 con diferentes aumentos de cristales. (a) Ampliación baja (b) gran aumento [18].

Utilizando un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido, es posible determinar la composición química del sólido. La técnica EDX detecta rayos-X característicos emitidos desde la muestra durante el bombardeo con el haz de electrones lo que permite caracterizar la composición elemental del volumen analizado. Mediante ésta técnica se pueden analizar partículas tan pequeñas como un 1 µm o menos de eso. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido, los electrones son emitidos desde átomos en la superficie de la muestra. La energía del rayos-X es característica del elemento del cual fue emitido. El detector de rayos-X mide la abundancia relativa de la variación de la energía de los rayos-X emitidos. El espectro de la

energía de rayos-X versus el conteo es evaluado para determinar la composición elemental del volumen de la muestra [36].

III.7 ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON ALCOHOLES

En el presente trabajo se llevará a cabo la reacción de esterificación del ácido p-hidróxibenzoico con metanol sobre catalizadores ácidos sólidos para obtener el p-hidróxibenzoato de metilo cuyo esquema general de reacción se muestra en la Figura 20.

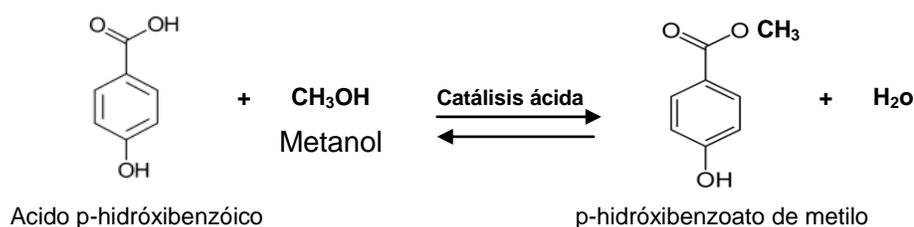


Figura 20. Esquema de la reacción de esterificación del ácido p-hidróxibenzoico con metanol

La importancia de utilizar catalizadores mesoporosos para transformar moléculas grandes como las que se utilizan en las reacciones de esterificación radica en que estos son catalizadores ácidos sólidos que reducen el nivel de desechos que se generan en las reacciones comerciales en fase homogénea, donde el catalizador más usado es el ácido sulfúrico concentrado. Los ésteres se encuentran entre los compuestos más importantes y más difundidos en la naturaleza. Muchos ésteres de bajo peso molecular son líquidos de olor agradable que imparten sus aromas a flores y a frutas, por ejemplo el butanoato de metilo se ha aislado del aceite de piña. Los enlaces de Ester también están presentes en las grasas animales y en muchos compuestos de importancia biológica. En la industria química se usan los ésteres para una amplia variedad de propósitos, por ejemplo el acetato de etilo es un solvente común encontrado en los limpiadores de barniz de uñas y los ftalatos de dialquilo se usan para evitar que los plásticos se tornen quebradizos. En particular los ésteres proveniente de ácidos benzoicos, son ampliamente utilizados para preservar productos y alimentos de consumo humano.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua (reacción de esterificación de Fischer). Las reacciones de esterificación se efectúan bajo **catálisis ácida**, puesto que en ausencia de ácidos fuertes estas reacciones proceden de forma muy lenta. Para desplazar el equilibrio hacia la formación del Ester se añade un exceso del ácido carboxílico o del alcohol. También se puede aumentar la proporción de Ester en el equilibrio eliminando el agua formada en la reacción.

El mecanismo de reacción en fase homogénea, como se muestra más adelante, se inicia con la protonación del grupo carbonilo del ácido carboxílico, lo que provoca un aumento de la electrofilia de este grupo. A continuación, el metanol ataca al grupo carbonilo protonado para formar un intermediario tetraédrico, que rápidamente, mediante un proceso de intercambio protónico forma un nuevo intermediario tetraédrico que contiene un excelente grupo saliente: el agua. La regeneración del grupo carbonilo provoca la expulsión de agua y la formación del Ester protonado. Finalmente, el intercambio protónico con una molécula de agua regenera el catalizador ácido, como se presenta en el siguiente esquema (Figura 21):

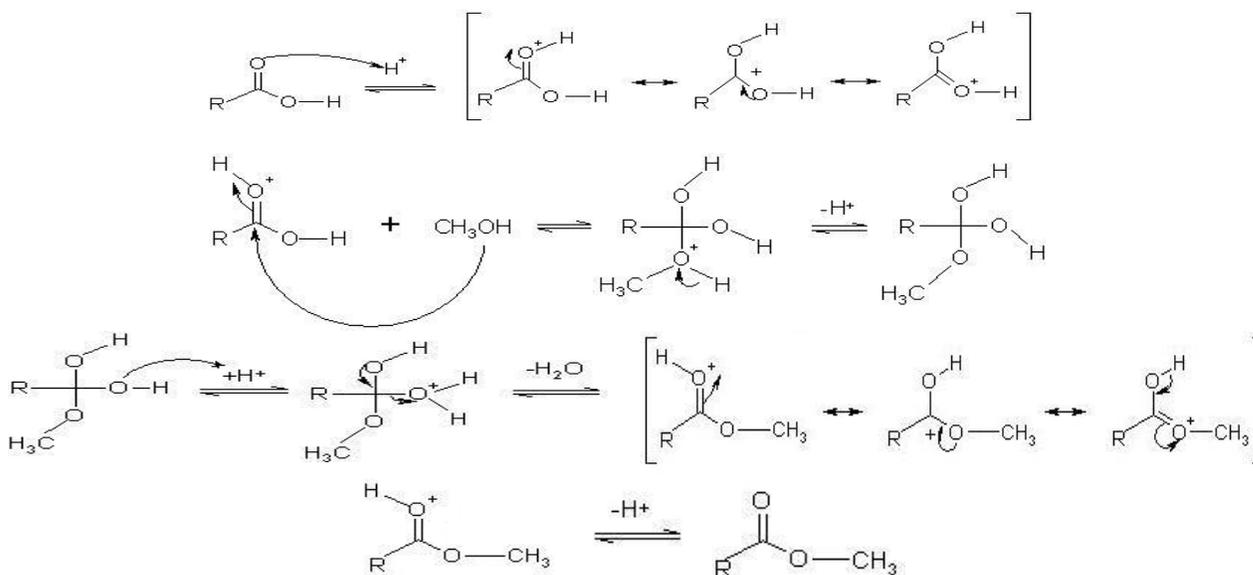


Figura 21. Mecanismo general de reacción de un ácido carboxílico con alcohol.

A continuación se presentan algunos trabajos que verifican la posibilidad de realizar este tipo de reacción de manera efectiva.

III.7.1 ANTECEDENTES DE LA REACCION DE ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON ALCOHOLES

Y. Izumi y col. [37], estudiaron la catálisis ácida de heteropoliácidos soportados sobre sílice en mezclas de reacción de polaridad media; el ácido 12-tungstosfórico ($H_3PW_{12}O_{40} \times H_2O$) se logró anclar al soporte por medio del método de coprecipitación y también se emplearon como catalizadores para el estudio la zeolita H-ZSM-5 y la resina Amberlyst-15, en reacciones de esterificación, utilizando ácido benzoico y diferentes alcoholes. Los resultados indicaron que el catalizador de resina Amberlyst-15, fue el más activo respecto a la actividad por unidad en peso del catalizador, sin embargo con respecto a la actividad por unidad de sitios ácidos el más eficiente fue el $H_3PW_{12}O_{40}$; para la zeolita HZSM-5 se obtuvieron actividades menores. Estos autores no logran explicar la baja actividad de la zeolita H-ZSM-5. Por otra parte T. A. Peters y col. [38], estudiando la reacción de esterificación del ácido acético con butanol usando una variedad de catalizadores ácido sólidos, reportan que el orden de actividad de la serie de catalizadores evaluados fue la siguiente: Smopex-101 > Amberlyst 15 > ZrO_2 > H-USY-20 > H-BETA-12,5 > H-MOR-45 > Nb_2O_5 > H-ZSM-5-12,5 y atribuyen la baja actividad presentada para el catalizador ZSM-5 a sus limitaciones para la difusión interna de moléculas grandes al sistema poroso. Para la H-MOR su baja actividad puede ser explicada por el bloqueo de los poros en los canales unidimensionales de la H-MOR.

S. Udayakumara y col. [39], prepararon sílice mesoporosa MCM-41 con incorporación de aluminio, hierro y zinc, estos sólidos se utilizaron en la reacción de esterificación del anhídrido ftálico (PAH) empleando metanol (MEOH), determinándose un incremento del porcentaje de conversión (40 %) cuando se incrementa la temperatura y la relación de moles de los reactantes. El orden de actividad catalítica obtenida para estos catalizadores fue el siguiente: Al-MCM-41 (112) > Fe-MCM-41 (115) > Al-MCM-41 (70) > Al-MCM-41 (52) > Fe-MCM-41 (61) > Al, Zn-MCM-41 (104) > Al-MCM-41 (30). El sólido Al-MCM-41 con una relación Si/Al = 112 presentó mayor conversión (40%) debido a que tiene un bajo contenido de aluminio lo cual hace que sea más hidrofóbico y tiene una mayor estabilidad hidrotérmica en agua, la alta naturaleza hidrofóbica de este sólido previene la hidrólisis del Ester formado, haciendo que el equilibrio se desplace hacia la formación del Ester. Estos resultados fueron obtenidos a una temperatura de 135 °C en un reactor autoclave.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

M. Rondon [40], realizó la síntesis del benzoato de metilo sobre una serie de tamices moleculares, MOR, HZSM-5, Al-MCM-41 y Al-SBA15 manteniendo un exceso de metanol respecto al ácido y la temperatura de reacción a 60°C. Sus resultados mostraron que la conversión del ácido no depende solo de la acidez total del catalizador, sino de otros factores como el diámetro de poros del sólido, la temperatura de reacción y la polaridad de la superficie del catalizador.

F. Blandin [41], trabajando con tamices moleculares de distintas estructuras, SAPO-5, Al-MCM-41 y la zeolita ZSM-5, como catalizadores para la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol, reporta un orden de conversión con metanol como sigue: ZSM-5 > SAPO-5 > Al-MCM-41. La autora atribuye esta tendencia a la diferencia de acidez y polaridad superficial de los catalizadores, viéndose favorecida la conversión sobre los catalizadores más hidrófobos. Los niveles de conversión alcanzados se encuentran entre el 25 y 50%.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Tabla 2 y 3 se listan los reactivos usados para las síntesis y las reacciones de esterificación.

Tabla 2. Reactivos utilizados en la **síntesis de los sólidos.**

Reactivo (Nombre/Fórmula)	Concentración	Casa Comercial
Aluminato de sodio NaAlO_2	(48,54 % p/p Al_2O_3 y 30,46 % p/p Na_2O y 20,96 % p/p H_2O)	-----
Fuente de silicio LUDOX SiO_2	40 % p/p	Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 % p/p	Aldrich
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	98 % p/p	Aldrich
Hidróxido de sodio NaOH	97 % p/p	Aldrich
Acido Clorhídrico HCl	12 M	Riedel de Haen

Tabla 3. Reactivos utilizaos en la **reacción de esterificación.**

Reactivo (Nombre/Fórmula)	Concentración	Casa Comercial
Metanol MeOH	99,8 % p/p	Riedel de Haen
Ac. P-hidróxibenzoico	99 % p/p	Riedel de Haen.
Ac Benzóico	99% p/p	Riedel de Haen.
Tolueno	99,7 % p/p	Riedel de Haen

IV.1. SINTESIS DE LA ZEOLITA HZSM-5 MICROPOROSA

La preparación de ésta zeolita se realizó siguiendo la metodología propuesta por F.J. Machado y col. [9], tomando en consideración la variación de algunas condiciones del gel de síntesis, mediante el procedimiento descrito a continuación: A partir de las siguientes relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,176$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$; y fijando una cantidad de fuente de silicio (LUDOX) se procedió a calcular la cantidad de los reactivos a utilizar (Ver en el Apéndice el apartado 1).

Se sintetizó el sólido HZSM-5 con una relación Si/Al = 35, a diferentes tiempos de cristalización (12, 24, 48 y 72 horas), para determinar la cinética de formación del sólido sin agente orgánico, a una temperatura de 150 °C, bajo presión autógena (autoclave). De acuerdo a la caracterización de los sólidos se determinó el tiempo de formación incipiente ("**x**" **tiempo en horas**) y el tiempo de alta cristalinidad ("**y**" **tiempo en horas**), mediante la técnica de DRX (Rayos X). (**x = 24 h**; **y = 48h**).

El gel de síntesis se preparó de la siguiente manera (colocando las cantidades que corresponden de cada reactivo para que tengan las relaciones molares descritas anteriormente): Se disolvió NaOH en H₂O destilada, posteriormente se agregó aluminato de sodio NaAlO₂ para formar así la solución de aluminato de sodio, seguidamente se añadió la fuente de silicio (LUDOX) de manera controlada (gota a gota) y bajo agitación constante por 1 hora, formándose una mezcla homogénea. Luego se introdujo la mezcla en un reactor Parr y se cumplió el protocolo de cristalización en cada caso a 150 °C y a presión autógena (autoclave). Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación, se lavaron con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado era neutro y luego fueron secados en una estufa por 24 horas a 70 °C.

La zeolita ZSM-5 sódica (NaZSM-5) con mayor cristalinidad fue la que tuvo un tiempo de cristalización de 48 h y fue sometida a intercambio iónico con una solución 1M de NH₄Ac (30 mL de solución por cada gramo del sólido) por 3 h a 60 °C con agitación, obteniéndose la

zeolita ZSM-5 en forma amónica $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, la cual fue calcinada en una mufla a 550 °C convirtiéndola en su forma protónica HZSM-5 microporosa.

IV.2. ENSAMBLAJE DE LA MESOESTRUCTURA A PARTIR DE UNA SOLUCION PRECURSORA DE LA ZEOLITA ZSM-5. “SINTESIS DIRECTA DE HZSM-5”

La preparación de ésta mesoestructura se realizó siguiendo la metodología propuesta por Y. Liu y col [42], tomando en consideración la variación de algunas condiciones del gel de síntesis, y utilizando un surfactante como agente estructurante (CTABr) mediante el procedimiento descrito a continuación: Se partió del gel de síntesis inicial como se describió en la parte IV.1 a una temperatura de 150 °C en autoclave (presión autógena) y se dejó en el tiempo de síntesis de 24 h el cual corresponde al tiempo de formación incipiente determinado en la parte IV.1. Al finalizar este período se interrumpió la reacción y se adicionó la solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) al 20 % en peso y HCl 2M ajustando el pH a 8,5 y se agitó ésta solución por 1 h. Luego se introdujo la mezcla en un reactor Parr, para cumplir el protocolo de cristalización en 24 h más a 150 °C y a presión autógena, en el cual es el tiempo necesario para llegar a 48 h de cristalización, que corresponde al tiempo de cristalinidad completa determinado en la parte IV.1. El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado era neutro y luego se secó en una estufa por 24 horas a 70 °C. Finalmente se llevó a una mufla con un flujo de aire de 1 °C/min a 540 °C por 8 horas para la calcinación del agente orgánico. La zeolita ZSM-5 sódica (NaZSM-5) obtenida, fue sometida a intercambio iónico como se describió en la parte IV.1, para convertirla en la forma protónica HZSM-5 (D).

IV.3. ENSAMBLAJE DE LA MESOESTRUCTURA A PARTIR DE LA ZEOLITA HZSM-5 MICROPOROSA. “SINTESIS INDIRECTA DE HZSM-5”

Esta síntesis se realizó siguiendo la metodología propuesta por S. Wang y col. [43] y [44], tomando en consideración la variación de algunas condiciones del gel de síntesis, usando un tratamiento alcalino para la desilicación, combinado con un tratamiento hidrotérmico usando un surfactante como agente estructurante (CTABr). A continuación se describe el procedimiento:

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Se realizó éste tratamiento a la zeolita ZSM-5 microporosa de tiempo de cristalización de 48 h obtenida en la parte IV.1, en el cual su cristalinidad fue completa. Se le añadió NaOH 3,5 M por cada gramo de zeolita y se colocó en agitación por 30 min a temperatura ambiente. Luego a esa solución se le agregó CTABr al 20 % en peso y se agitó por unos pocos minutos a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea y se colocó en un reactor autoclave a 110 °C por 24 horas. Luego se interrumpió la reacción y se ajustó el pH a 8,5 agregando HCl 2M y se colocó en autoclave a 110 °C por 24 h más para completar las 48 h. El sólido obtenido se separó por centrifugación, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado era neutro y luego se secó en la estufa por 24 horas a 70 °C. Finalmente se llevó a una mufla con flujo de aire de 1 °C/min a 540 °C por 8 horas para su calcinación. La zeolita ZSM-5 sódica (NaZSM-5) obtenida, fue sometida a intercambio iónico como se describió en la parte IV.1, para convertirla en la forma protónica HZSM-5 (I).

IV.4. SINTESIS DE H-AIMCM-41

Para la preparación de Al-MCM-41, se siguió el método empleado por C. Ortiz [29], tomando en consideración la variación de algunas condiciones del gel de síntesis como la temperatura y el tiempo de cristalización. A partir de las siguientes relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$; $\text{CTABr} / \text{SiO}_2 = 0,12$ y fijando una cantidad de fuente de silicio TEOS se procedió a calcular la cantidad de los reactivos utilizados, de forma similar a la parte IV.1. (Ver en el Apéndice el apartado 1).

La preparación del gel de síntesis se realizó de la siguiente manera: Se mezcló el CTABr con agua, seguidamente se añadió bajo agitación constante el NaOH. Esta solución se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Luego se agregó la fuente de silicio TEOS de forma controlada (gota a gota) y se dejó en agitación por 1 hora más. Seguidamente se añadió el aluminato de sodio previamente disuelto en agua destilada y se ajustó el pH a 11 con una solución de H_2SO_4 2M. El gel de síntesis se transfirió al reactor Parr con la finalidad de cumplir el protocolo de cristalización por 12 h a 90 °C. El sólido que se obtuvo se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado era neutro y luego se secó en la estufa por 24 horas a 70 °C. La descomposición del surfactante se

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

realizó en dos pasos: Primero, se descompuso la amina con un flujo de N₂ de 40 mL/min a una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 250 °C por 3 h y luego permaneció a esa temperatura constante por 3h más y finalmente se llevó a una mufla con flujo de aire de 1 °C/min a 540 °C por 8 horas para la calcinación de la cadena carbonada, y así se obtuvo de ésta manera la forma protónica H-AIMCM-41.

IV.5. RESUMEN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS

En la Tabla 4 se listan los sólidos obtenidos a partir de los procedimientos descritos.

Tabla 4. Total de sólidos obtenidos.

MUESTRA	TIPO DE SOLIDO	CARACTERISTICAS ESPERADAS
1	ZSM-5 (12 h)	MICROPOROSO
2	ZSM-5 (24 h)	MICROPOROSO
3	ZSM-5 (36 h)	MICROPOROSO
4	HZSM-5 (48 h)	MICROPOROSO
5	ZSM-5 (72 h)	MICROPOROSO
6	HZSM-5 (D)	MESOPOROSO
7	HZSM-5 (I)	MESOPOROSO
8	H-AIMCM-41	MESOPOROSO

IV.6. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por medio de las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X (**DRX**), aplicada a las siete muestras. Este estudio se realizó en el Instituto de Ciencias de la Tierra ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se emplea en ésta técnica es un Difractómetro de polvo marca Bruker axs (modelo D8 Advance) con un tubo de Cu, contiene juegos de rendijas Soller, monocromador en el haz difractado, detector de centelleo, con opción de giro sobre la muestra durante el análisis e intercambiador de muestras automático de nueve posiciones. (Ver Figura 22).



Figura 22. Difractómetro de rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes:

Las ocho muestras fueron corridas desde $4 - 40^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$. El espectro de Difracción de Rayos X (DRX) de cada sólido permitió estudiar la fase y la cristalinidad de cada uno de ellos. Las muestras 6, 7 y 8 fueron corridas desde $2 - 10^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $0,02^\circ 2\theta/\text{min}$. El Espectro de Difracción de Rayos X (DRX) a ángulos bajos de cada uno de los sólidos permitió estudiar la similitud que existe con el espectro DRX correspondiente al del sólido Al-MCM-41.

- Determinación de propiedades texturales (**Isotermas de N₂**), fue aplicada a las muestras 4, 6, 7 y 8. Este estudio se realizó en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se emplea en ésta técnica es de adsorción y desorción de nitrógeno marca Micromeritics Tristar 3000. (Ver Figura 23).



Figura 23. Equipo de adsorción y desorción de N_2 Micromeritics Tristar 3000.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes:

Se pesaron aproximadamente de cada muestra desde 0,12 – 0,15 g. Las muestras recibieron un pretratamiento con flujo de nitrógeno gaseoso (N_2) con el fin de disminuir la humedad del sólido. Este pretratamiento duró 12 h a una temperatura de 250 °C. Luego las muestras fueron sometidas al análisis de adsorción – desorción, colocando nitrógeno líquido (77 K) hasta que se hizo vacío y luego se inició el análisis de las propiedades texturales de los sólidos. Este análisis duró aproximadamente 24 h, dependiendo de cada sólido. Con ésta técnica se determinaron las propiedades texturales de los sólidos que se describen a continuación: Área total por el método BET (S_{BET}), Área externa (S_{Ext}) por el método t-Plot, Volumen mesoporoso por el método BJH adsorción (V_{BJH}), Volumen total single point por el método BJH (V_{Total}), Volumen microporoso (V_{micro}) por el método de BJH (y por la diferencia del $V_{Total} - V_{meso}$ cuando son sólidos mesoporosos) y la Distribución de poros promedio ($Dp_{promedio}$). Estas propiedades fueron arrojadas por el equipo. Ver en el Apéndice el apartado 3, cálculo tipo para la estimación del área externa.

- Microscopía electrónica de barrido (**MEB**), aplicada a las muestras 4, 6, 7 y 8. Este estudio se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería. Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis. UCV. El equipo que se emplea en ésta técnica es un Microscopio Electrónico de Barrido marca Hitachi (modelo S-2400)

equipado con detectores de imagen de electrones secundarios y retrodispersados para su correspondiente análisis. Consta de un analizador de RX (EDX) marca Thermo (modelo 4431B-1NUS-SN). El analizador de imágenes y microanálisis utiliza el Software capturador NORAN SYSTEM. (Ver Figura 24).



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido modelo S-2400.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes:

Las muestras de ME fueron sometidas a una preparación previa a su estudio, en el cual una pequeña cantidad de muestra fue dispersada sobre una placa circular de metal con la superficie cubierta por un adhesivo con el fin de que el haz que incide sobre la muestra no movilizara el sólido de su lugar y luego fueron cubiertas con Pt para hacerlas conductoras. Se fue variando el aumento (dependiendo de cada sólido) para lograr la magnificación óptima de los mismos. El análisis EDX realizado en paralelo permitió determinar el contenido de Si y Al en las muestras. El voltaje acelerador utilizado en el equipo para el análisis de EDX fue de 20 e⁻ Kv.

IV.7 REACCION DE ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON METANOL

La reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzóico con metanol y la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol se realizó siguiendo las condiciones de reacción propuesta por M. Rondon [39], tomando en consideración la variación de algunas de ellas: Los

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

catalizadores (4, 6, 7 y 8), una vez que se prepararon y caracterizaron fueron evaluados en las reacciones de esterificación anteriormente mencionadas, en un equipo como el que se muestra en la Figura 25 que consta de:

- Un balón de dos bocas dentro del cual se efectúa la agitación.
- Un sistema de agitación magnético.
- Un baño térmico mantenido a 65 °C con glicerina.
- Un condensador mantenido a 10 °C.

Adicionalmente, se evaluó una zeolita HZSM-5 de relación Si/Al = 10 (sólido de referencia del Laboratorio de Tamices Moleculares). La toma de muestra se realizó colocando un septum en una de las bocas del balón y tomando muestras con una jeringa, para luego analizarlas en el cromatógrafo de gases.

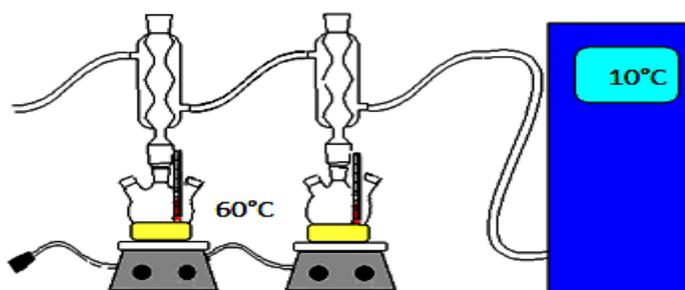


Figura 25. Montaje del equipo empleado en la síntesis del p-hidróxibenzoato de metilo y del benzoato de metilo.

El procedimiento que se siguió se describe a continuación: Se añadió una determinada cantidad de glicerina en la cápsula de porcelana, ésta se colocó sobre la plancha y se calentó hasta llegar a 60 °C. Luego se añadió al balón 0,3 g del catalizador previamente secado en la estufa, 10 mL de metanol (previamente deshidratado con la Zeolita A), 2 g de ácido y 1 mL de tolueno (estándar interno). Se mantuvo y controló esa temperatura durante el progreso de la reacción (1ras. condiciones).

Luego se cambiaron las condiciones de reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, para hacerles sólo pruebas catalíticas a los catalizadores 4 y 7, utilizando 0,3 g de

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

catalizador, pero colocando la mitad de los demás reactivos, con el fin de incrementar el tiempo de contacto sustrato-catalizador (2das. condiciones).

Se tomaron muestras a las 0, 5, 24 y 48 h de reacción bajo las mismas condiciones señaladas anteriormente. El progreso de la reacción se estudió mediante cromatografía de gases, utilizando el método del estándar interno, el cuál se empleó para calcular de forma más precisa la composición de las mezclas utilizando como patrón interno el tolueno. Para ello se realizaron las curvas de calibración con respecto a cada ácido y con respecto a cada producto de las reacciones de esterificación. (Ver curvas de calibración y modelo de cálculo de conversión en el Apéndice el apartado 2).

Las curvas de calibración mostradas en las Figuras 49 y 50 (Ver en el Apéndice el apartado 2) empleando como estándar interno el tolueno, fueron realizadas debido a que los compuestos involucrados en la reacción de esterificación son oxigenados y se hace necesaria la determinación de los factores de respuesta del detector, dado que el cromatógrafo de gases utilizado posee un detector de ionización a la llama (FID).

El equipo que se empleó para monitorear el progreso de la síntesis del p-hidróxibenzoato de metilo y el benzoato de metilo es un cromatógrafo de gases (ver Figura 26), modelo 5890 A HP Hewlett-Packard, con una columna capilar de sílice fundida marca chrompack, modelo CP-Sil-24CB, con una longitud de 30 m, DI 0,32 mm, película de 1,2 μm , el gas de arrastre utilizado es nitrógeno y el detector FID.



Figura 26. Cromatógrafo de gases.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Las condiciones establecidas para la cromatografía son las siguientes:

- Temperatura inicial del horno: 80 °C
- Rampa de calentamiento: 10 °C/min
- Temperatura de la columna: 260 °C
- Temperatura del inyector : 260 °C
- Temperatura del detector : 280 °C
- Presión de la cabeza de la columna: 10 Psi.
- Tiempo de corrida: 17 min (para la reacción de ac. p-droxibenzóico con metanol).
12 min (para la reacción de ac. benzóico con metanol).
(Ver cromatogramas modelos en el Apéndice el apartado 2)

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

En la Figura 27, se muestran los difractogramas de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas a diferentes tiempos de cristalización. Los sólidos obtenidos bajo estas condiciones de gel son los siguientes:

- ✓ ZSM-5 (35), fuente de Silicio Ludox, tiempo de cristalización 12 h.
- ✓ ZSM-5 (35), fuente de Silicio Ludox, tiempo de cristalización 24 h.
- ✓ ZSM-5 (35), fuente de Silicio Ludox, tiempo de cristalización 36 h.
- ✓ ZSM-5 (35), fuente de Silicio Ludox, tiempo de cristalización 48 h.
- ✓ ZSM-5 (35), fuente de Silicio Ludox, tiempo de cristalización 72 h.

Los patrones de difracción de Rayos X de las zeolitas ZSM-5 (35) que se muestran en la Figura 27 corresponden a diferentes tiempos de cristalización. En los difractogramas (a) y (c) no se observan picos característicos de la zeolita ZSM-5 en comparación al patrón de difracción (f), lo que indica que a 12 y 36 h no hay formación de cristales de ZSM-5, mientras que en el difractograma (b) correspondiente a un tiempo de cristalización de 24 h se observa en la primera zona ($7,8$ y $8,7$ $^{\circ}2\theta$) y en la segunda zona ($22,1$ y $22,9$ $^{\circ}2\theta$) de difracción picos pocos definidos, lo que se deduce que en éste tiempo ya se han formado los primeros núcleos de cristales, por lo tanto se escogió las 24 h como el tiempo de formación incipiente de la zeolita ZSM-5. Por otro lado el difractograma (d) muestra los picos de la zeolita ZSM-5 cristalina, en donde se pueden apreciar claramente los picos característicos de la zeolita ZSM-5 a ángulos $^{\circ}2\theta$ de $7,8$; $8,7$; $22,9$; $23,7$; $25,5$; $35,6$ y 37 , lo que permite concluir que el tiempo de alta cristalinidad es 48 h. En cambio si se observa el difractograma (e) correspondiente a un tiempo de cristalización de 72 h, se puede notar que a ese tiempo de cristalización los picos son menos intensos que a 48 h, lo que puede deberse a una redisolución del sólido.

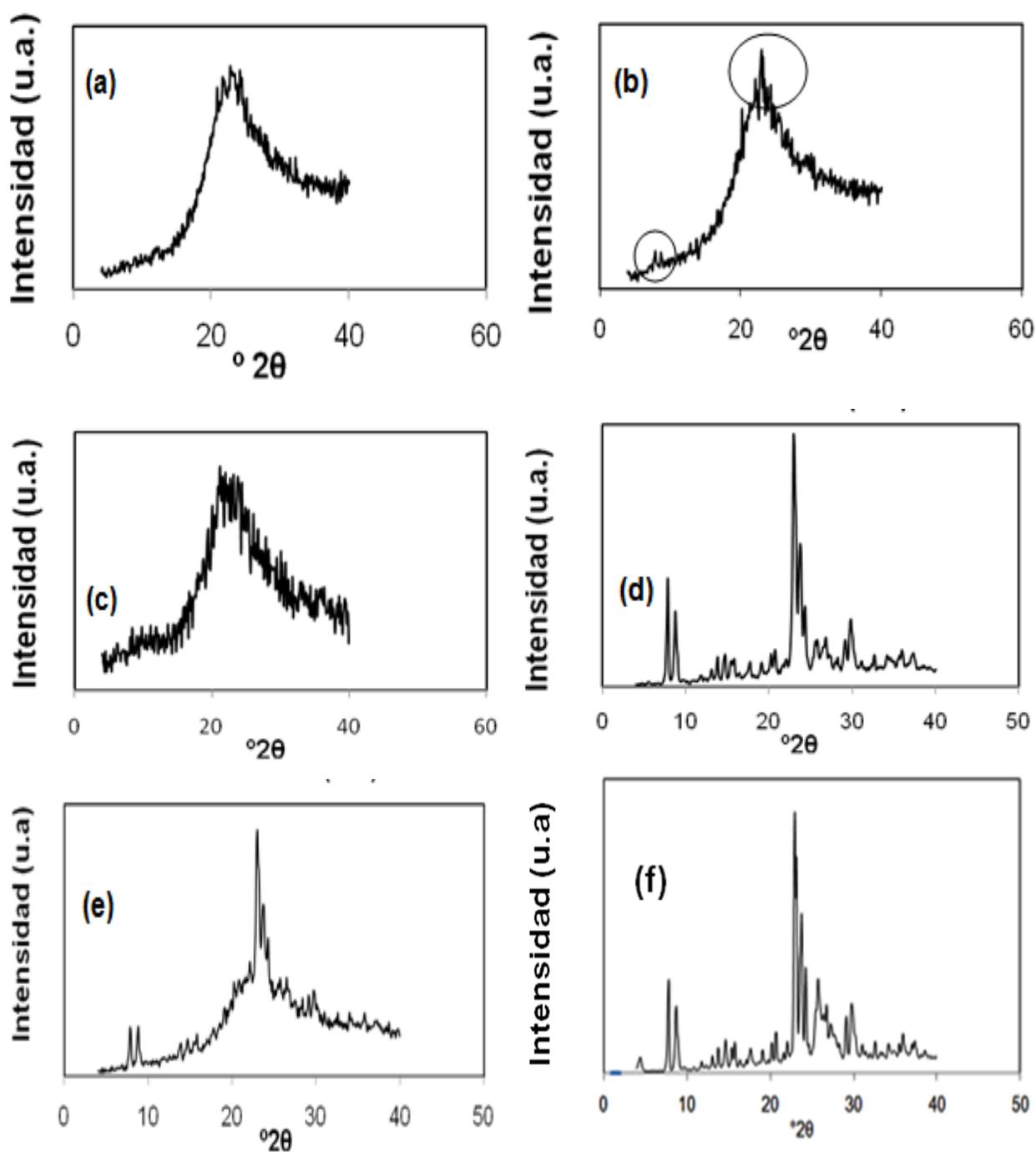
Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Figura 27. Difractogramas (DRX) a ángulos entre $4 - 40^\circ 2\theta$ de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas en diferentes tiempos de cristalización. (a) 12 h (b) 24 h (c) 36 h (d) 48 h y (e) 72 h. (f) Corresponde al patrón de difracción de Rayos X de la Zeolita ZSM-5 reportado por la Asociación Internacional de las Zeolitas.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

El difractograma obtenido para la zeolita HZSM-5 sintetizada a las 48 h (Ver Figura 27.d) en comparación a la zeolita ZSM-5 preparada por M. Rodríguez [18] (Ver Figura 18) que fue sintetizada en 24 h de cristalización son muy similares. La síntesis de la zeolita obtenida por M. Rodríguez se realizó a 190 °C lo que condujo a la obtención de cristalinidad completa en un tiempo menor a lo obtenido en el presente trabajo.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de cinética de cristalización, como se mencionó anteriormente, la zeolita ZSM-5 sintetizada a las 48 h fue seleccionada por mostrar alta cristalinidad. A la misma, además se le realizó la evaluación de sus propiedades texturales por fisisorción de N₂. La isoterma obtenida por ésta técnica se muestra en la Figura 28.

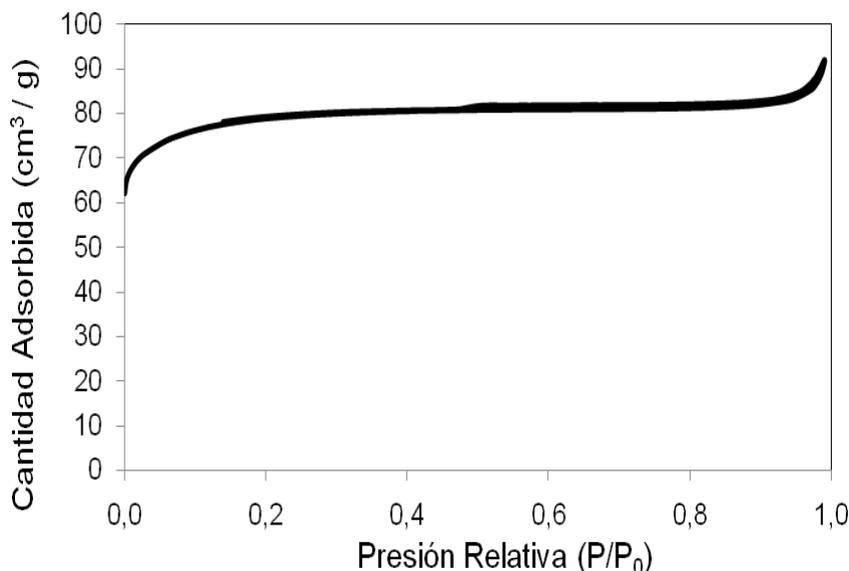


Figura 28. Isotherma de Adsorción/Desorción de la zeolita HZSM-5 microporosa sintetizada en 48 h.

La isoterma que se muestra en la Figura anterior corresponde a una isoterma típica tipo I, característica de materiales microporosos según la clasificación de los sólidos porosos por la IUPAC. Un aumento pronunciado de la adsorción a presiones parciales relativas P/P_0 bajas se puede apreciar claramente en una primera zona de la isoterma, producto del llenado de los microporos, que es favorecido no sólo por un incremento de las fuerzas de atracción

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

intermoleculares a raíz de su cercanía dentro de las paredes de los poros sino también por las dimensiones de los mismos.

Las zeolitas ZSM-5 microporosas sintetizadas a 24 y 48 h de tiempo de cristalización, fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido para estudiar su morfología y tamaño de partícula como puede observarse en las Figuras 29 y 30 respectivamente.

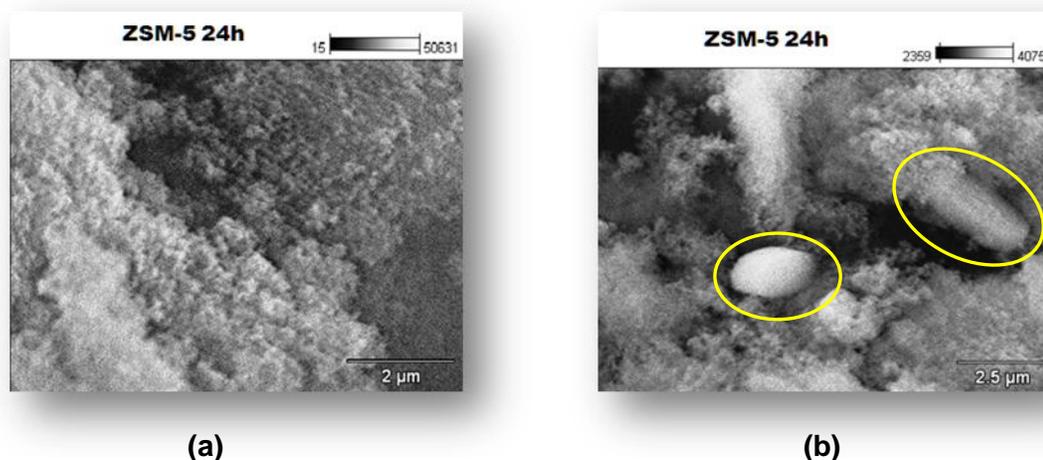


Figura 29. Micrografía de Barrido de la zeolita ZSM-5 sintetizada en 24h con: (a) Voltaje Acelerador: 20.0 kV; Magnificación: 15000 y (b) Voltaje Acelerador: 20.0 kV; Magnificación: 10000.

En la Figura 29 se observa la micrografía de la zeolita ZSM-5 sintetizada en 24 h y es de notarse en la micrografía (a) y (b) que no muestra formas definidas en el sólido, más sin embargo en la micrografía (b) se observa en las zonas señaladas dos partículas en forma de óvalos. Estas partículas ovaladas podrían corresponder a la formación incipiente de cristales hexagonales de la zeolita ZSM-5.

En la Figura 30 se presenta la micrografía de la zeolita HZSM-5 microporosa sintetizada en 48 h y ésta muestra en cada una de las zonas señaladas que el sólido está compuesto por partículas de forma hexagonal. Por otro lado el tamaño de la partícula es bastante homogéneo y en el orden de los 4 µm. En cuanto a la relación Si/Al por el análisis de EDX se obtuvo que en casi todas las zonas del sólido la relación promedio fue de 31 y en comparación a la relación

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Si/Al_{nominal} = 35, se puede notar que se incorporó la cantidad de aluminio suficiente en la estructura de la zeolita HZSM-5 microporosa.

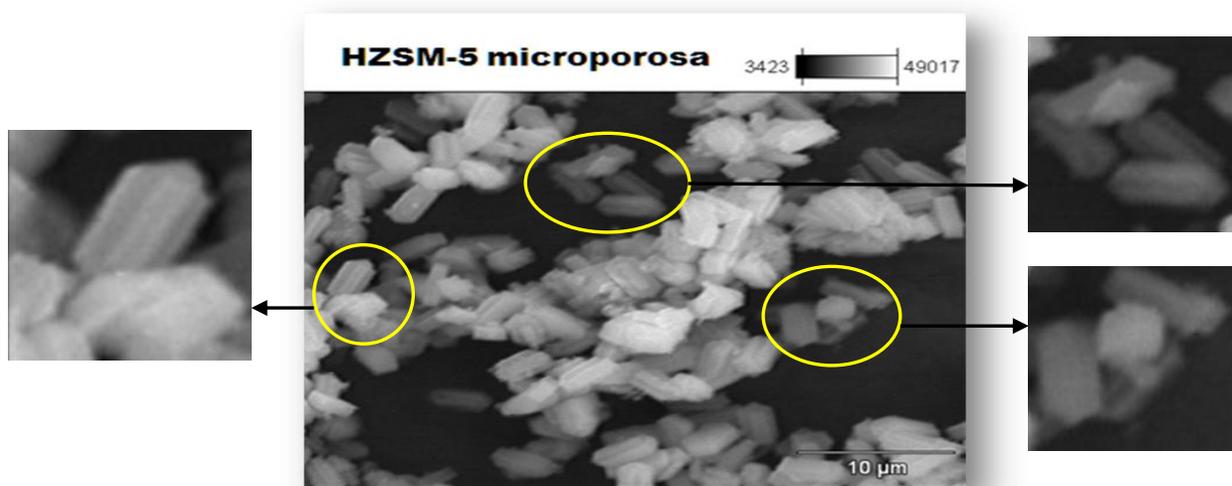


Figura 30. Micrografía de Barrido de la zeolita HZSM-5 microporosa sintetizada en 48 h. Voltaje Acelerador: 20.0 kV Magnificación: 3000.

V.2. CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA HZSM-5 MESOPOROSA OBTENIDA POR SINTESIS DIRECTA

En la Figura 31 se muestra el difractograma a ángulos entre 4 – 40 °2θ y en la Figura 32 se muestra el difractograma a ángulos entre 2 – 10 °2θ de la zeolita HZSM-5 por síntesis directa.

En el difractograma obtenido de la zeolita HZSM-5 (D) (Ver Figura 31) no se observan los picos característicos de la zeolita ZSM-5 en comparación con el patrón de difracción de la Zeolita ZSM-5 reportada por la IZA, esto puede deberse a que las partículas del sólido son muy pequeñas y se encuentra en el límite de detección de la técnica.

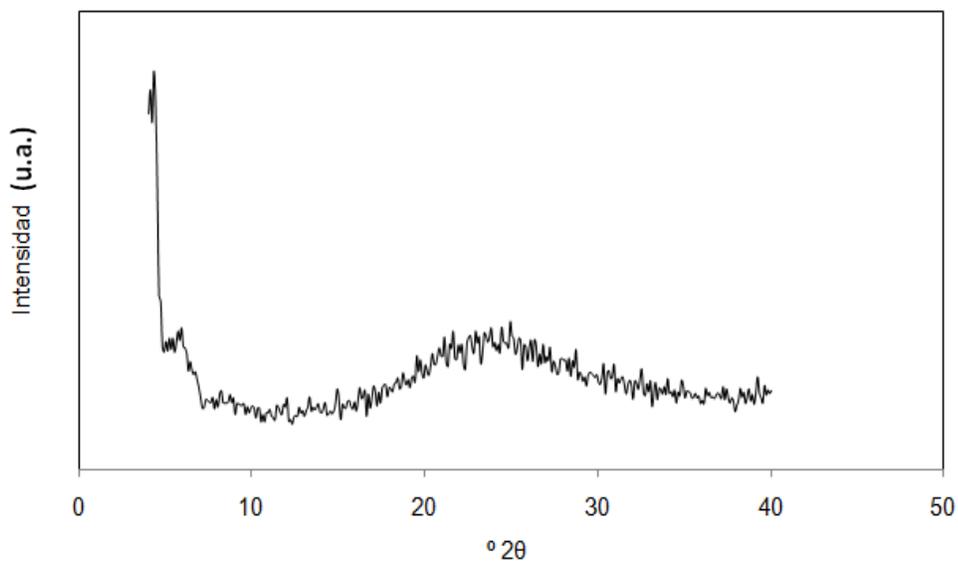


Figura 31. Diffractogramas (DRX) a ángulos entre 4 – 40 °2θ de las zeolitas HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.

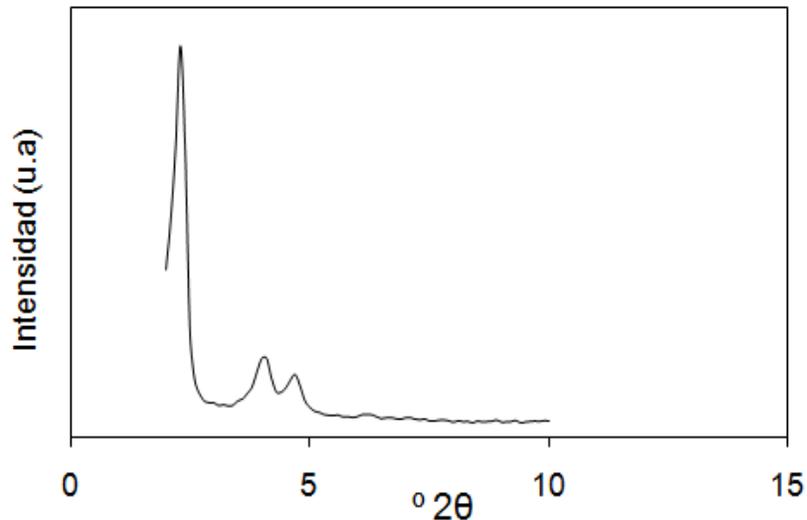


Figura 32. Diffractogramas (DRX) a ángulos bajos entre 2 – 10 °2θ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.

En el diffractograma a ángulos bajos (2 – 10 °2θ) de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa (Ver Figura 32) puede verse un pico cercano a 2,3 °2θ que corresponde a la

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

señal del plano (1 0 0), de un material mesoporoso ordenado como el Al-MCM-41. Además se observan las dos reflexiones características de los materiales ordenados hexagonalmente a 4 y 4,6 °2 θ correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0). La alta intensidad y presencia de los picos secundarios de difracción puede atribuirse a un alto ordenamiento en el sólido.

La isoterma adsorción/desorción de N₂ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa se muestra en la Figura 33. En ésta isoterma se puede apreciar que en la región de bajas presiones relativas, el material posee una adsorción similar a la de la zeolita ZSM-5 (isoterma tipo I según la IUPAC), además de un incremento de volumen de gas adsorbido en la zona de presiones intermedias que es similar a una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos según la IUPAC como en el caso del Al-MCM-41. Por lo tanto se puede decir que es un sólido combinado ya que presenta características tanto de sólidos microporosos como de sólidos mesoporosos.

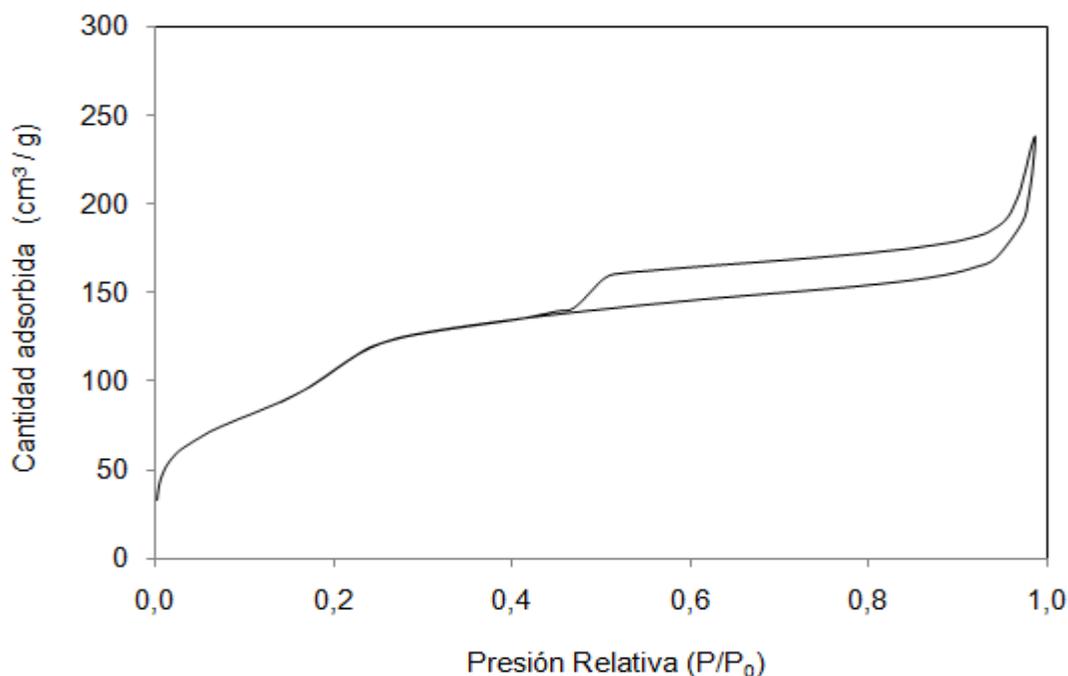


Figura 33. Isotherma de Adsorción/Desorción de N₂ de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa.

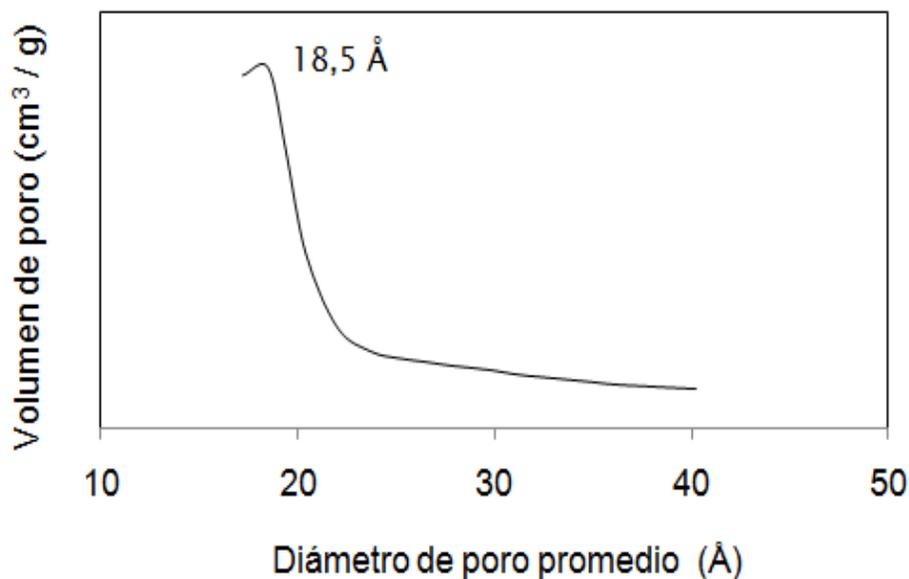


Figura 34. Distribución de poro promedio de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis directa.

La Figura 34 corresponde a la distribución de poros obtenida por el método BJH siguiendo la rama de adsorción para la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa. En ésta distribución se observa un máximo centrado en 18,5 Å (1,85 nm). La isoterma de adsorción/desorción de éste material presentada en la Figura 33, muestra tanto el punto de inflexión a presiones relativas intermedias como la histéresis característica de sólidos mesoporosos, aunque el valor arrojado para el máximo de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH se encuentra en el límite inferior del rango propuesto por la IUPAC (entre 20 – 50 Å) para materiales mesoporosos.

La zeolita HZSM-5 (D) también fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido. En la Figura 35 se presenta la micrografía de la zeolita HZSM-5 (D), y ésta muestra que el sólido está compuesto por algunas partículas de forma hexagonal no muy bien definida. Por otro lado el tamaño de la partícula es bastante heterogéneo como se observa en las tres mediciones en la fotografía. En cuanto a la relación Si/Al por el análisis de EDX se obtuvo que la relación promedio fue de 59 y la distribución de los metales en las partículas estudiadas fue

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

heterogénea. La diferencia en la relación Si/Al obtenida por ésta técnica respecto a la nominal ($\text{Si/Al}_{\text{nominal}} = 35$) muestra que no todo el aluminio se incorporó a la estructura y parte del mismo debió ser desechado en las aguas de lavado del sólido.

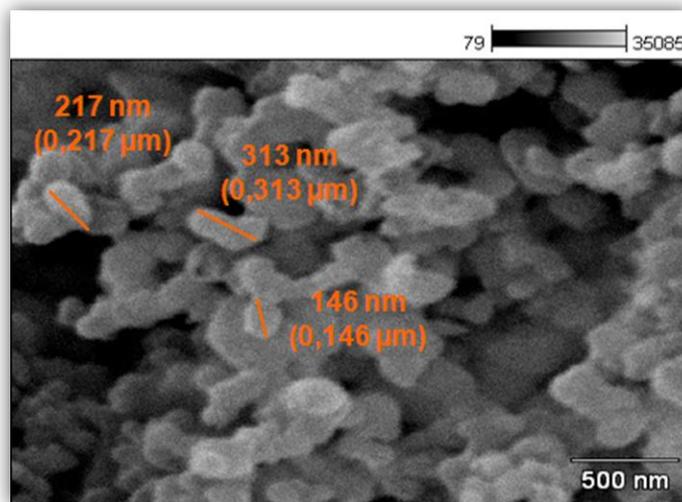


Figura 35. Micrografía de Barrido de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa. Voltaje Acelerador: 20.0 kV y Magnificación: 40000.

V.3. CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA HZSM-5 MESOPOROSA OBTENIDA POR SINTESIS INDIRECTA

En la Figura 36 se observa el difractograma obtenido de la zeolita HZSM-5 (I) y es de notar que no presenta los picos característicos de la zeolita ZSM-5 en comparación con el patrón de difracción de la Zeolita ZSM-5 reportada por la IZA, esto puede deberse a que las partículas del sólido son muy pequeñas y se encuentra en el límite de detección de la técnica.

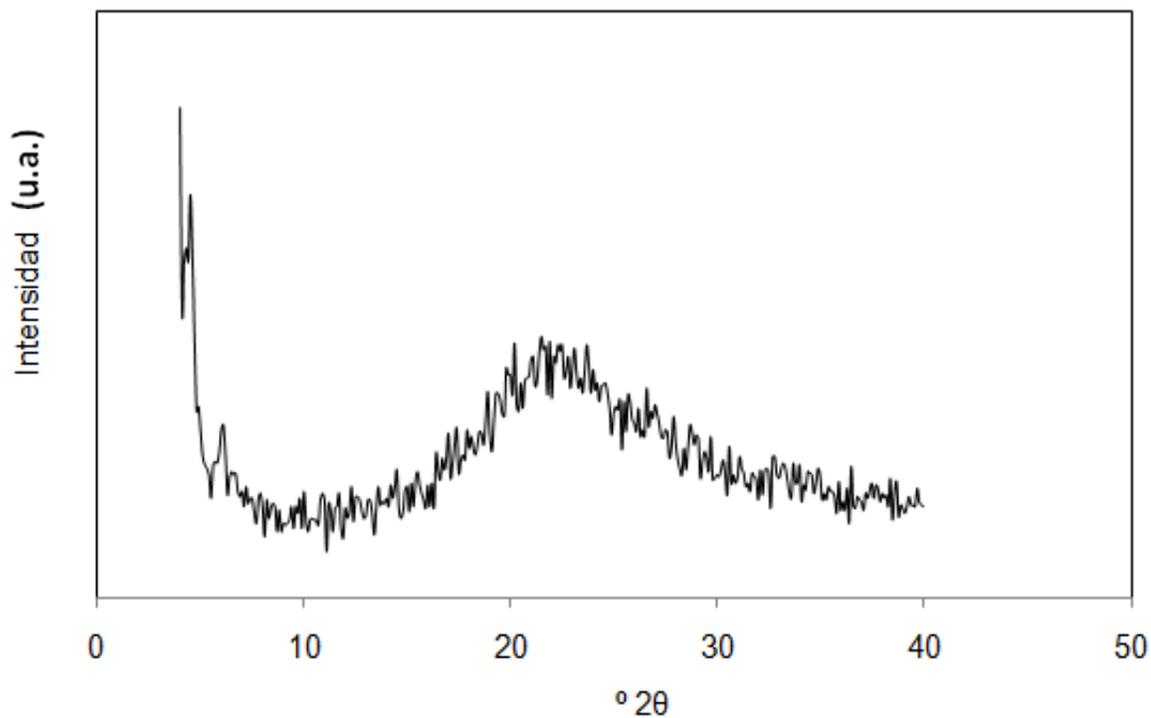


Figura 36. Difractogramas (DRX) a ángulos entre 4 – 40 $^{\circ}2\theta$ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis indirecta.

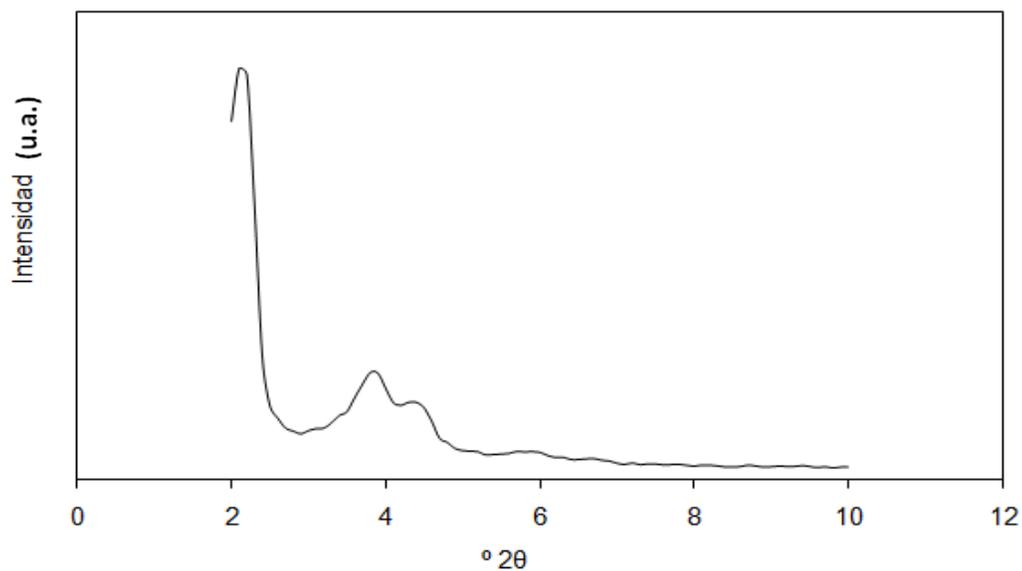


Figura 37. Difractogramas (DRX) a ángulos bajos entre 2 – 10 $^{\circ}2\theta$ de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis indirecta.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

En el difractograma a ángulos bajos ($2 - 10^\circ 2\theta$) de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis indirecta (Ver Figura 37) puede verse un pico cercano a $2,1^\circ 2\theta$ que corresponde a la señal del plano (1 0 0), de un material mesoporoso ordenado como el Al-MCM-41. Además se observan las dos reflexiones características de los materiales ordenados hexagonalmente a $3,8$ y $4,3^\circ 2\theta$ correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0). La alta intensidad y presencia de los picos secundarios de difracción puede atribuirse a un alto ordenamiento en el sólido.

En la isoterma obtenida para el sólido HZSM-5 (I) (Ver Figura 38), podemos apreciar que al igual que el sólido HZSM-5 (D), en la región de bajas presiones relativas, el material posee una adsorción similar a la de la zeolita ZSM-5 (isoterma tipo I según la IUPAC), además del incremento en la zona de presiones relativas intermedias que es similar a una isoterma tipo IV. La distribución de tamaño de poro en la Figura 39 muestra un máximo aproximado en $20,7 \text{ \AA}$ y en comparación al obtenido para la zeolita HZSM-5 (D), el tamaño de poro se incrementó, así como se hizo más estrecha su distribución de tamaño de poro.

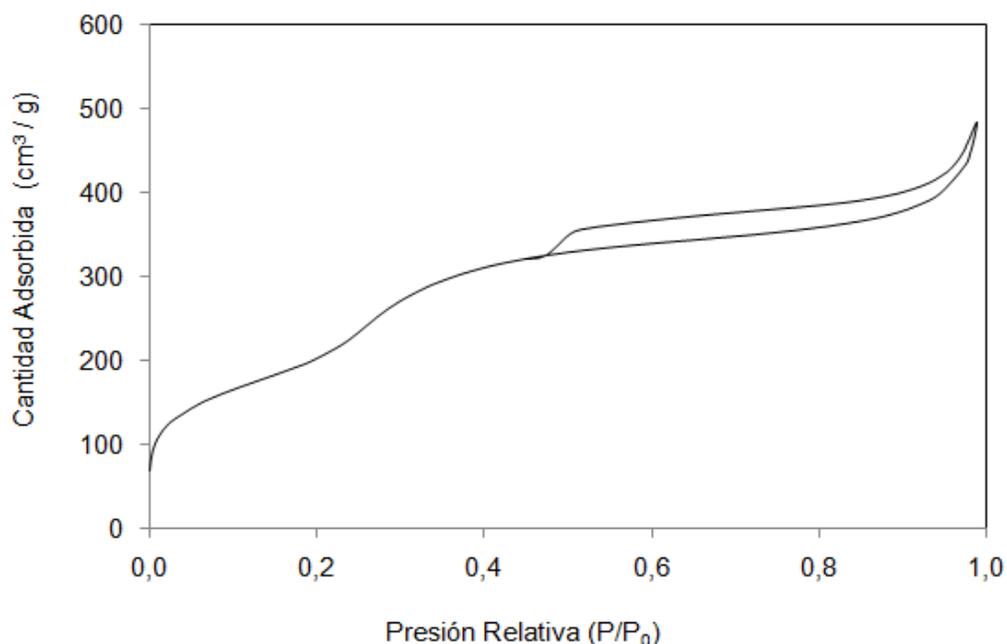


Figura 38. Isotherma de Adsorción/Desorción de la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis indirecta.

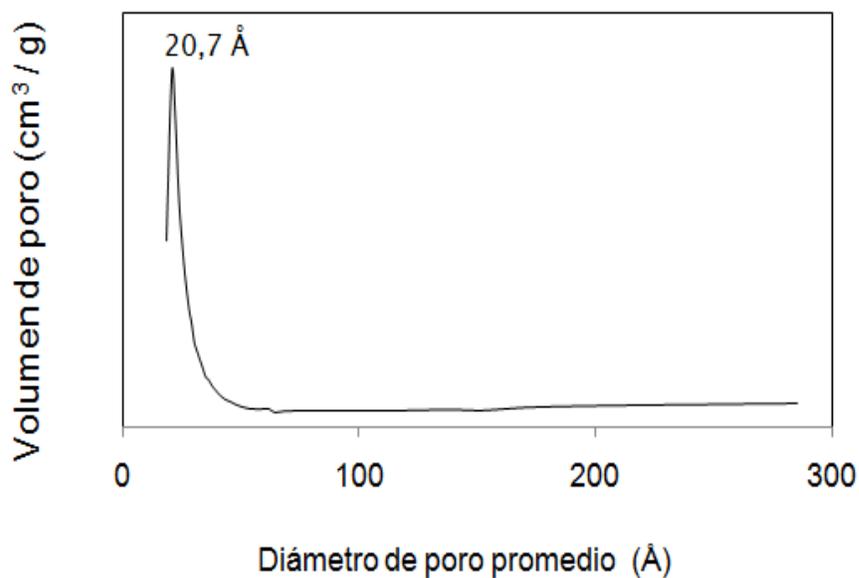


Figura 39. Distribución de poros promedio de la zeolita HZSM-5 mesoporosa por síntesis indirecta.

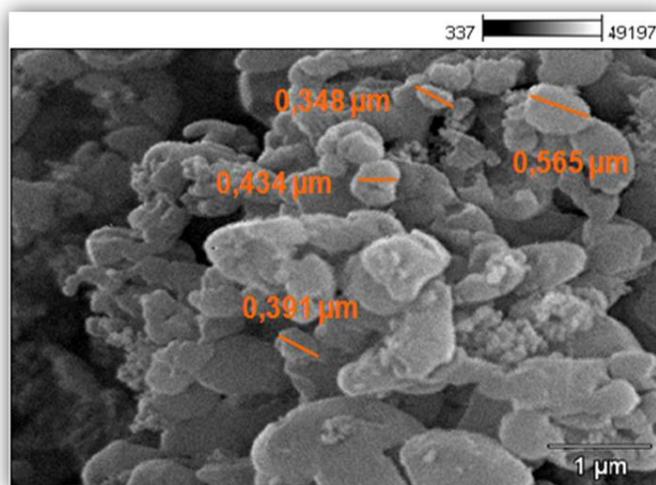


Figura 40. Micrografías de Barrido de la zeolita HZSM-5 mesoporosa obtenida por síntesis Indirecta. Voltaje Acelerador: 20.0 kV Magnificación: 20000.

En la Figura 40 se presenta la micrografía de la zeolita HZSM-5 (I), y ésta muestra que el sólido está compuesto por algunas partículas de forma hexagonal no muy bien definidas. También se puede notar que la zeolita HZSM-5 microporosa (48 h) de partida sufrió una modificación en la morfología del sólido, ya que se perdió la forma cristalina hexagonal del

sólido. Por otro lado el tamaño de la partícula es bastante heterogéneo como se observa en la fotografía. En cuanto a la relación Si/Al por el análisis de EDX se obtuvo que la relación promedio fue de 91 y la distribución de los metales en las partículas estudiadas fue heterogénea y en comparación a la relación $\text{Si/Al}_{\text{nominal}} = 35$, se puede notar una muy baja incorporación de aluminio en comparación a lo esperado. El contenido de aluminio en éste material resultó ser inferior al de la zeolita HZSM-5 (D).

V.4. CARACTERIZACION DEL MATERIAL MESOPOROSO H-AIMCM-41

En la Figura 41 se muestra el difractograma a ángulos entre $2 - 10^\circ 2\theta$ del sólido H-AIMCM-41. En el difractograma se puede observar que las señales no fueron muy bien definidas y puede verse un pico cercano a $2,3^\circ 2\theta$ que se corresponde con la señal del plano (1 0 0) de un material mesoporoso como el Al-MCM-41. No se observan las dos reflexiones características de los materiales ordenados hexagonalmente correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0). Por la baja intensidad del pico observado, esto indica un bajo ordenamiento en el sólido.

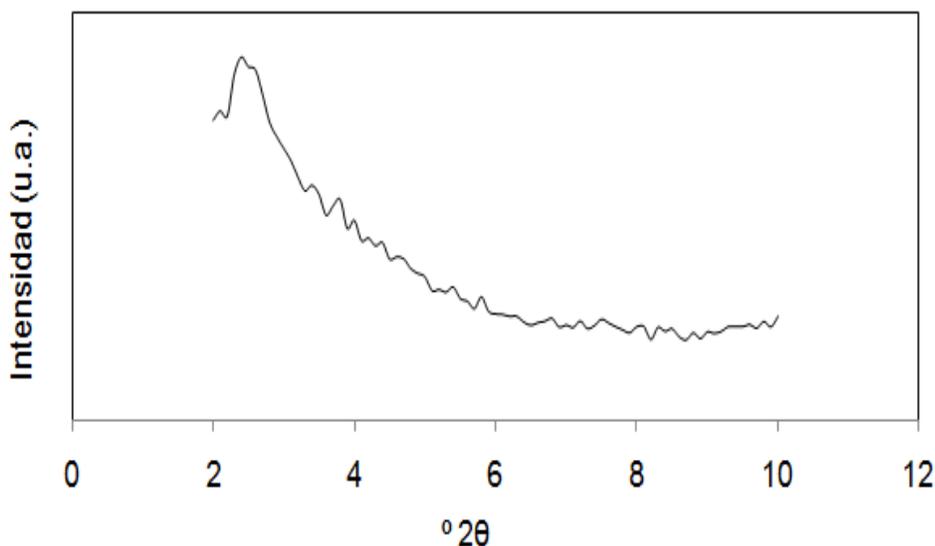


Figura 41. Difractograma (DRX) a ángulos bajos entre $2 - 10^\circ 2\theta$ del sólido H-AIMCM-41.

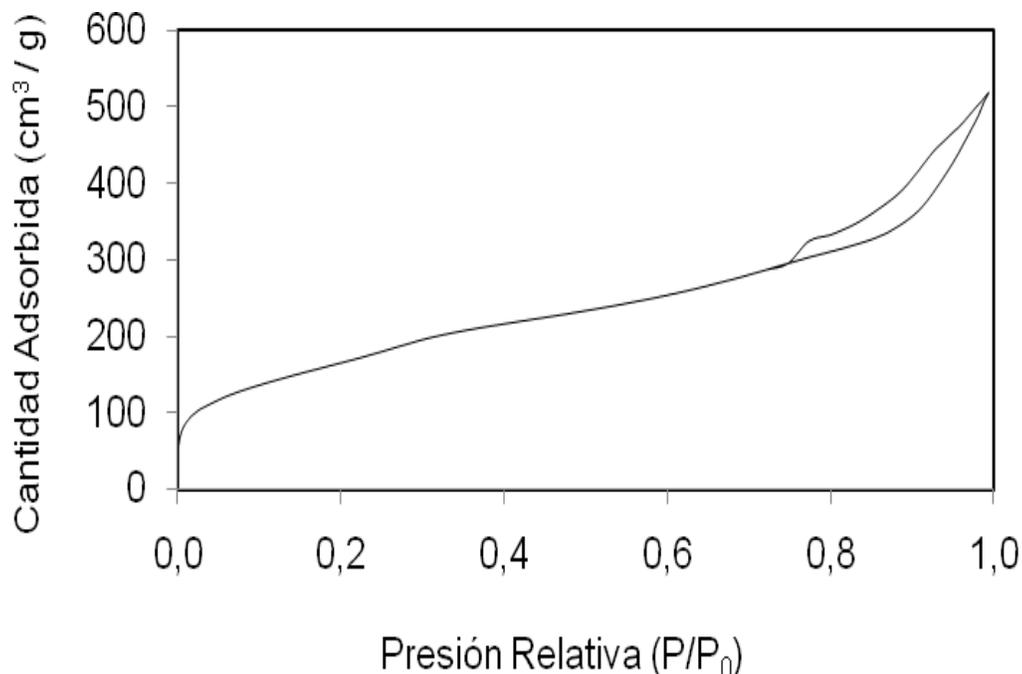


Figura 42. Isotherma de Adsorción/Desorción del sólido H-AIMCM-41.

En la isoterma de éste sólido mostrada en la Figura 42, podemos apreciar que al igual que las zeolitas HZSM-5 obtenidas por síntesis directa e indirecta, en la región de bajas presiones relativas, el material posee una adsorción similar a la de la zeolita ZSM-5 típica de sólidos microporosos (isoterma tipo I según la IUPAC), además del incremento en la zona de presiones intermedias que es similar a una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos según la IUPAC como en el caso del Al-MCM-41, y esto puede atribuirse a la gran distribución de tamaños de poros que existe en el sólido. Por lo tanto se puede decir que es un sólido combinado ya que mezcla características tanto de sólidos microporoso como de sólidos mesoporosos.

Este comportamiento no debería observarse en una isoterma típica de un material Al-MCM-41, el cual debe presentar una distribución estrecha de tamaños de poro sólo en la región mesoporosa con una isoterma correspondiente a la tipo IV [4]. Sin embargo se puede notar en

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

la Figura 43 que la distribución de poros obtenida por el método de BJH de éste material presenta una distribución heterogénea de tamaño de poros, distribuidos en dos rangos, uno centrado en 22 Å y el otro centrado en 58 Å, así como una contribución microporosa que no puede ser vista en ésta Figura, pero que se manifiesta en el volumen adsorbido a bajas presiones relativas en la isoterma de adsorción.

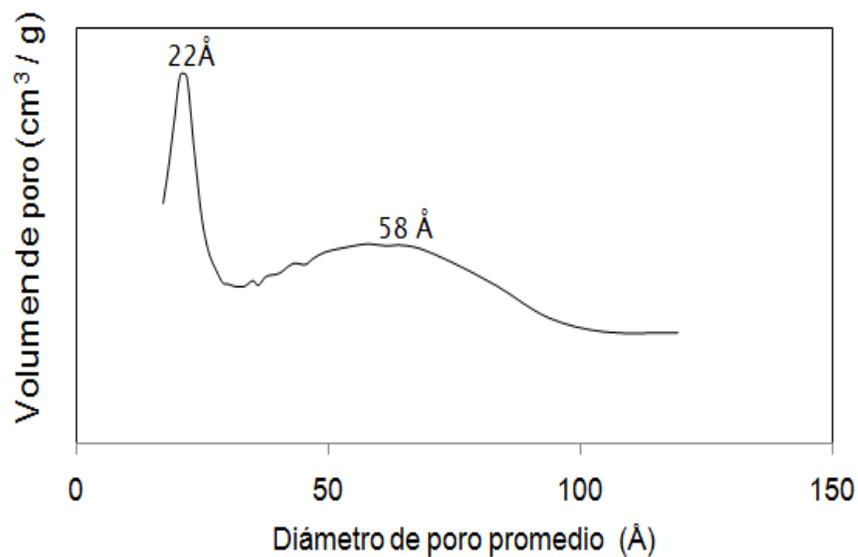


Figura 43. Distribución de poros promedio del sólido H-AIMCM-41.

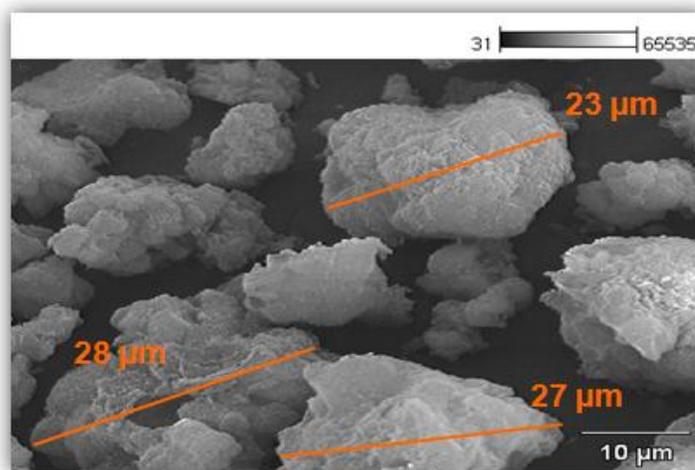


Figura 44. Micrografía de Barrido del sólido H-AIMCM-41 con un Voltaje Acelerador: 20.0 kV y Magnificación: 2000.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

En la Figura 44 se muestra una imagen del sólido H-AIMCM-41 obtenida por MEB. En ésta micrografía se puede observar que el sólido está compuesto por conglomerados parecidos a rocas, que no muestran una geometría definida y ésta es la forma típica esperada para materiales del tipo Al-MCM-41 (no cristalinos). Por otro lado el tamaño de los conglomerados es bastante variado como se puede apreciar en dicha Figura. En cuanto a la relación Si/Al por el análisis de EDX se obtuvo que la relación promedio fue de 36 y la distribución de los metales en las partículas estudiadas fue homogénea. Siendo la relación $\text{Si/Al}_{\text{nominal}} = 35$, se puede decir que la incorporación de Al del sólido fue efectiva.

V.5. RESUMEN DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS

En la Tabla 6 se presenta un resumen de las propiedades texturales de algunos de los sólidos obtenidos. (Ver en el Apéndice el apartado 3, el recálculo del área externa).

Tabla 5. Resumen de las propiedades texturales de algunos de los sólidos obtenidos.

Sólido	S BET (m ² /g)	S Ext. (m ² /g)	V BJH (cm ³ /g)	V total (cm ³ /g)	V micro. (cm ³ /g)	Dp (Å)
HZSM-5 micro	240	4	0,0391	0,1424	0,1033	-----
HZSM-5 D	416	50	0,2793	0,3683	0,0890	18,50
HZSM-5 I	854	107	0,6072	0,7478	0,1407	20,70
H-Al MCM -41	617	334	0,6657	0,8026	0,1369	22 ⁽¹⁾ ; 57,5 Å ⁽²⁾

[1] Primer modo (correspondiente a un máximo de diámetro de poro promedio, centrado en 22 Å).

[2] Segundo modo (correspondiente a un máximo de diámetro de poro promedio, centrado en 57,5 Å).

Leyenda: Area total BE (S BET), Area externa t-Plot (S Ext), Volumen total single point (V total), Volumen mesoporoso BJH adsorción (V BJH), Volumen microporoso ($V_{\text{total}} - V_{\text{BJH}}$) (V micro), Distribución de poros promedio (Dp promedio).

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Al observar los valores obtenidos de área total de los diferentes sólidos, notamos que los tratamientos que se utilizaron para generar mesoporosidad originaron un incremento considerable en el área total con respecto a la zeolita microporosa. El orden de incremento del área total fue: HZSM5 microporosa < HZSM-5 (D) < H-AIMCM-41 < HZSM-5 (I). Para la zeolita microporosa la contribución del área externa al área total es sólo del 2 %, mientras que en el resto de los sólidos está entre 12 y 54 % aumentando según el orden HZSM-5 microporosa < HZSM-5 (D) < HZSM-5 (I) < H-AIMCM-41. Los valores de área externa obtenidos están de acuerdo con los tamaños de partículas observados por microscopía electrónica. Aquellos materiales con tamaños de partículas más pequeñas, presentan un área externa más grande. Así mismo se puede notar que los sólidos mesoporosos con áreas externas mayores, HZSM-5 (I) y H-AIMCM-41, presentaron un incremento pronunciado en el volumen de gas adsorbido a presiones relativas altas, atribuido a la adsorción interpartícula más importante que en aquellos con áreas externa más baja HZSM-5 (D) y HZSM-5 microporosa, como puede observarse en las isotermas de adsorción mostradas en las Figuras 33 y 28 respectivamente.

En cuanto al volumen de mesoporo, se observa un aumento del mismo en los sólidos que se le generó mesoporosidad respecto a la zeolita microporosa al igual que ocurre con el diámetro de mesoporo. En ambos casos la secuencia de volumen y diámetro de mesoporo obtenidos van desde 18,5 hasta 57,5 Å. En el sólido H-AIMCM-41 se obtuvo una distribución de poros bimodal con un rango inferior de 22 Å. La diferencia en los diámetros de poros considerando que las síntesis realizadas a la misma temperatura (150°C) de HZSM-5 (D) y de HZSM-5 (I) puede ser atribuido a la metodología de síntesis, mientras que el comportamiento del surfactante en solución no puede ser comparado directamente de los resultados de generación de mesoporosidad con las zeolitas mesoporosas para el caso del sólido H-AIMCM-41 sintetizado a 90 °C con una condición de pH diferente.

A continuación se muestra en la Tabla 7 las dimensiones por celda unitaria de los sólidos mesoporosos obtenidos asumiendo ordenamiento hexagonal a partir del primer pico de difracción (100), además de la relación Si/Al obtenida por la técnica de EDX (Los cálculos de éstas dimensiones se muestran en el Apéndice en el apartado 4).

Tabla 6. Dimensiones por celda unitaria y relación Si/Al obtenida por EDX de algunos de los sólidos.

Si/Al_{nominal} = 35 (De todos los sólidos)

Sólido	a ₀ (Å)	t (Å)	Si/Al carbono	Si /Al platino
HZSM-5 micro	-----	-----	27	31
HZSM-5 (D)	44,313	25,813	-----	59
HZSM-5 (I)	48,532	27,832	-----	91
H-AIMCM-41	42,317	20,866	-----	36

A diferencia de la zeolita microporosa HZSM-5 cuyos parámetro de celda unitaria son: a = 2,010 – 2,007 nm, b = 1,990 – 1,986 y c = 1,340 – 1,336, en un sólido mesoporoso ordenado, también existe un equivalente (a₀) que permite medir la distancia entre los poros de planos consecutivos como se mostró en la Figura 16. Para eso asumimos basándonos en la DRX que nuestros sólidos mesoporosos tienen una simetría de ordenamiento hexagonal. Según los valores reportados en la Tabla 7 se puede observar que tanto el parámetro de celda (a₀) como el espesor de pared (t) de las zeolitas mesoporosas son superiores al sólido H-AIMCM-41. Estas características de las zeolitas mesoporosas obtenidas, representan un beneficio en cuanto a su estabilidad térmica e hidrotérmica. Por otra parte en la misma Tabla se muestran las relaciones Si/Al de cada uno de los sólidos, donde se puede observar que la incorporación de aluminio en las zeolitas mesoporosas fue menor que en los sólidos de referencia.

V.6. PRUEBAS CATALITICAS, ESTERIFICACION DE ACIDO 4-HIDROXIBENZOICO CON METANOL Y ACIDO BENZOICO CON METANOL

Algunos de los sólidos obtenidos, fueron probados mediante la actividad catalítica en las reacciones de esterificación que se nombran a continuación:

- Acido 4-hidroxibenzóico con metanol.
- Acido benzóico con metanol.

Los sólidos probados en esas reacciones de esterificación fueron los siguientes:

- Zeolita HZSM-5 microporosa.
- Zeolita HZSM-5 (D) por síntesis directa.
- Zeolita HZSM-5 (I) por síntesis indirecta.
- H-AIMCM-41.

V.6.1. ESTERIFICACION DEL ACIDO 4-HIDROXIBENZOICO CON METANOL ($\frac{g \text{ ácido}}{g \text{ catalizador}} = 6,67$)

Esta prueba catalítica se realizó sobre los cuatro catalizadores anteriormente mencionados, sin embargo sólo se obtuvo actividad sobre la zeolita HZSM-5 microporosa. En la Figura 45 se presenta la variación de la conversión con el tiempo de reacción. La conversión de ácido 4-hidroxibenzóico obtenida con ésta zeolita a las 48 h llega a un máximo de 12,90 %. (Ver modelo de cálculos en el Apéndice el apartado 2).

Antes de realizar las pruebas catalíticas se realizó una prueba (blanco) en las mismas condiciones de reacción sin la presencia de catalizador, ésta prueba arrojó como resultado que ésta reacción no se lleva a cabo sin catalizador, de manera que la conversión mostrada en la Figura 45 se origina por la presencia de sitios ácidos fuertes del sólido. La naturaleza de éstos sitios ácido, deben ser de tipo Brönsted, debido a que la reacción de esterificación ocurre vía protonación del grupo carbonilo.

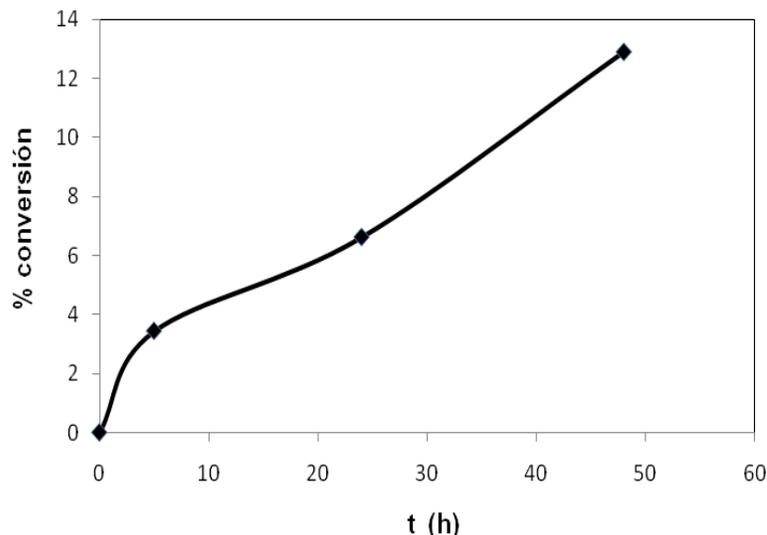


Figura 45. Variación de la conversión con el tiempo de la reacción Ac. 4-HBz con MeOH usando como catalizador HZSM-5 microporosa.

V.6.2. ESTERIFICACION DEL ACIDO BENZOICO CON METANOL ($\frac{g \text{ ácido}}{g \text{ catalizador}} = 6,67$)

A continuación se presenta la actividad catalítica de los sólidos en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. (Ver modelo de cálculo en el Apéndice el apartado 2).

De acuerdo a las tendencias de las curvas de conversión en función del tiempo mostradas en la Figura 46 se puede apreciar que los menores niveles de conversión del ácido benzoico ocurren sobre la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa y síntesis indirecta y en ambos casos se alcanza aproximadamente un 2 % de conversión a las 48 h de reacción, mientras que la conversión obtenida con la zeolita HZSM-5 microporosa es parecida a la obtenida con el sólido H-AMCM-41 y es de aproximadamente 4 % a 48 h de reacción. Las curvas de conversión que presentan los cuatro sólidos muestran un incremento casi lineal de la conversión con el tiempo. Hasta las 48 h de reacción la tendencia de la curva no muestra que la conversión haya llegado a un equilibrio, lo que permite comparar los cuatro catalizadores durante las 48 h de reacción.

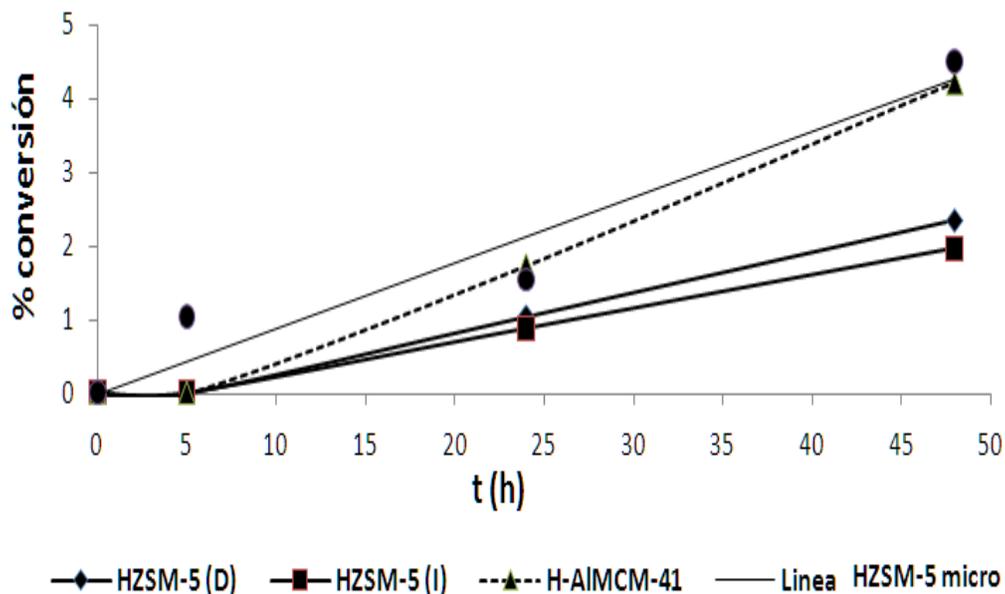


Figura 46. Variación de la conversión con el tiempo de reacción con (a) HZSM-5 microporosa, (b) HZSM-5 (D), (c) HZSM-5 (I) y (d) H-AIMCM-41 en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

Considerando la relación Si/Al experimental de nuestros catalizadores (Ver Tabla 7) se podía esperar que la actividad catalítica de la zeolita HZSM-5 microporosa y del H-AIMCM-41 fuese similar y superior a la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa y ésta a su vez a la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis indirecta. La reacción se vio favorecida sobre los sólidos que tienen menor relación Si/Al y era de esperarse (HZSM-5 microporosa y H-AIMCM-41). El orden de conversión obtenido en catálisis podría explicarse también por las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores. En teoría una mayor superficie externa y un sistema de poro más grande favorecerían el contacto entre el ácido y el catalizador, conduciendo a una mayor conversión. Más sin embargo el orden del área externa es HZSM-5 (I) > H-AIMCM-41 > HZSM-5 (D), y no se corresponde con el orden de conversión HZSM-5 microporosa > H-AIMCM-41 > HZSM-5 (D) > HZSM-5 (I). Por lo tanto esto se justifica por la relación Si/Al, mientras menor sea la relación Si/Al mayor es la conversión que se obtiene.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Dado los bajos niveles de conversión obtenidos con los sólidos evaluados, se realizó una reacción con una zeolita HZSM-5 microporosa de relación Si/Al = 10. Los resultados de ésta reacción se muestran en la Figura 47. (Ver modelo de cálculos en el Apéndice el apartado 2).

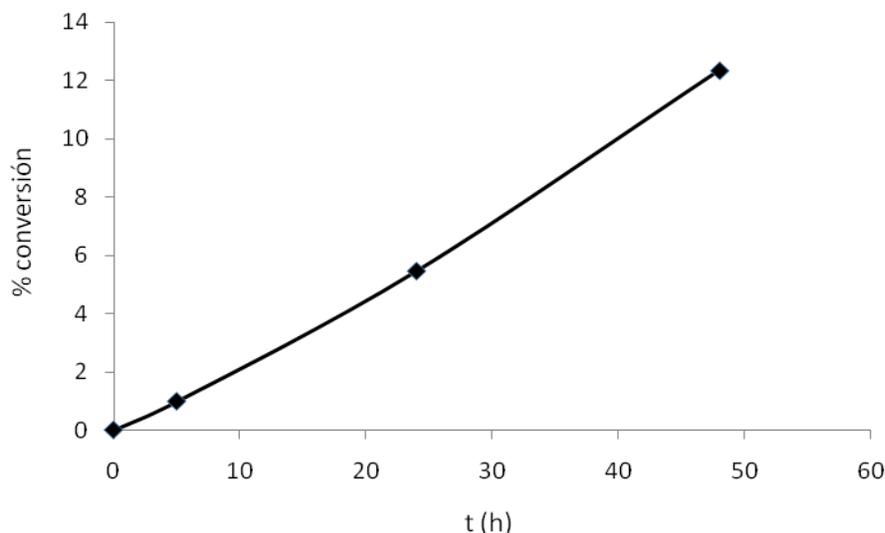


Figura 47. Variación de la conversión con el tiempo de reacción con HZSM-5 (10) microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

En la Figura 47 se puede observar la conversión de la reacción de esterificación del ácido benzoico con MeOH sobre el catalizador HZSM-5 (10), en el cual se puede notar que la conversión aumenta a medida que transcurre el tiempo de reacción. Y además se observó que la conversión es mayor que la alcanzada por el resto de los catalizadores lo que se puede atribuir a que tiene una mayor cantidad de aluminio, es decir, mayor cantidad de sitios ácidos. Aunque no se tienen valores de acidez de los sólidos, se espera que la fuerza de los sitios ácidos sea comparable en las dos zeolitas microporosas.

V.6.3. ESTERIFICACION DEL ACIDO BENZOICO CON METANOL ($\frac{g \text{ ácido}}{g \text{ catalizador}} = 3,33$)

De acuerdo a los resultados obtenidos en las anteriores condiciones de reacción el método de generación de mesoporosidad por síntesis directa condujo a un sólido con actividad catalítica superior al método de síntesis indirecta. Por ésta razón lo seleccionamos para estudiar

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

su actividad catalítica utilizando como referencia la zeolita HZSM-5 microporosa en nuevas condiciones de reacción con una menor relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}}$.

A continuación se presenta la variación de la conversión para la zeolita HZSM-5 microporosa y la zeolita HZSM-5 obtenida por síntesis directa (Ver Figura 48) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol (Ver modelo de cálculo en el Apéndice el apartado 2).

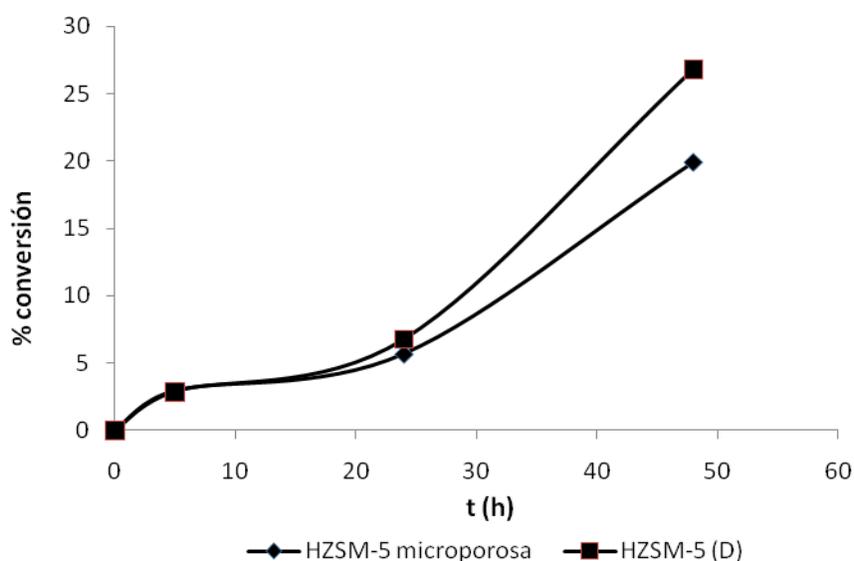


Figura 48. Variación de la conversión con el tiempo de reacción con HZSM-5 microporosa y HZSM-5 obtenida por síntesis directa, en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

En la Figura 48 se puede notar que al variar las condiciones de reacción ocurre un incremento importante en la conversión sobre los catalizadores estudiados. La menor relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}}$ implica una mayor cantidad de catalizador para una misma cantidad de reactivo, por lo que la mayor conversión lograda podría atribuirse a una mayor proporción de sitios ácidos donde ocurre la reacción. Es interesante notar que las condiciones logradas con HZSM-5 microporosa son similares hasta las 24 h de reacción. A las 48 h de reacción la conversión obtenida con HZSM-5 (D) fue mayor que la de la zeolita HZSM-5 microporosa alcanzando un 27

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

% y un 20 % respectivamente. Este resultado podría atribuirse a una mayor desactivación en la zeolita microporosa dado su menor tamaño de poro.

Comparando la variación de la conversión entre la esterificación del ácido 4-hidroxibenzóico y el ácido benzóico sobre la zeolita HZSM-5 microporosa, obteniéndose valores de conversión de 12,90 y 4.51 % respectivamente, se puede notar que la conversión del ácido 4-hidroxibenzóico es superior a la del ácido benzóico, debido a que el ácido 4-hidroxibenzóico posee un grupo dador de electrones (-OH) por resonancia, el cual hace que (según el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura 21) en el paso 1 correspondiente a la protonación del oxígeno del carbonilo, ocurra más fácilmente en el ácido 4-hidroxibenzóico que en el ácido benzóico.

En la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol sobre los sólidos HZSM-5 microporosa y H-AMCM-41 se obtuvo una conversión cercana al 4,5 %, a pesar de que éste último como es conocido tiene sitios ácidos de menor fuerza que la zeolita. La conversión sobre la zeolita microporosa puede verse afectada por problemas de difusión del reactivo hacia el interior del sistema de microporos. La reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzóico no ocurrió sobre las zeolitas HZSM-5 (D) y HZSM-5 (I) y con el ácido benzóico la conversión de ambas zeolitas fue baja comparada con la zeolita HZSM-5 microporosa, esto se atribuye a una mayor relación Si/Al de las zeolitas mesoporosas. Por otro lado se debe considerar una posible diferencia de la fuerza de los sitios activos de las zeolitas mesoporosas y microporosas, y que parte de la reacción pueda ocurrir sobre la superficie externa de las partículas del catalizador.

VI. CONCLUSIONES

- La síntesis y caracterización de los catalizadores resultó ser eficiente en lo que respecta a las zeolitas HZSM-5 microporosa, HZSM-5 (D), HZSM-5 (I) y al sólido mesoporoso H-AIMCM-41, obteniendo sólidos con las características esperadas para cada fase. En cuanto a la relación Si/Al experimental, los sólidos HZSM-5 microporosa y Al-MCM-41 indicaron una mayor incorporación de aluminio parecida a la nominal, mientras que los sólidos HZSM-5 (D) y HZSM-5 (I) mostraron una relación Si/Al superior a la nominal. No obstante la síntesis se considera exitosa debido a que se comprobó la existencia de mesoporosidad, un alta área específica en los sólidos mesoporosos y los patrones de Difracción de Rayos X mostraron señales características de la fase mesoporosa Al-MCM-41 y a la fase zeolítica HZSM-5. El análisis de la morfología de los sólidos por Microscopía Electrónica de Barrido mostró la existencia de algunos materiales con morfologías definidas y otros con regiones y partículas no definidas.
- Para la conversión del ácido 4-hidroxibenzoico con metanol, los sólidos HZSM-5 (D), HZSM-5 (I) y H-AIMCM-41 no mostraron actividad catalítica, mientras que para la zeolita ZSM-5 microporosa se logró conversión de un 12% a las 48 h de reacción.
- Para la conversión del ácido benzoico con metanol, todos los catalizadores mostraron actividad catalítica. Para la relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}} = 6,67$, el orden de actividad catalítica que resultó es el siguiente, HZSM-5 microporosa ~ H-AIMCM-41 > HZSM-5 (D) > HZSM-5 (I), mismo orden que presenta con respecto a la relación Si/Al, por lo tanto se puede concluir que mientras menor sea la relación Si/Al mayor es la conversión que se obtiene.
- En la prueba catalítica de la zeolita HZSM-5 (10), al poseer mayor cantidad de sitios ácidos por su mayor cantidad de aluminio, se obtuvo una mayor actividad catalítica, indicando que la concentración de sitios ácidos es un factor importante en la reacción.
- Al disminuir la relación $m_{\text{ácido}} / m_{\text{cat}}$, se obtuvo una mayor conversión, indicando de nuevo el efecto de la concentración de sitios ácidos. Para la zeolita HZSM-5 (D) mesoporosa se obtuvo a las 48 h una mayor conversión comparada con la zeolita HZSM-5 microporosa, surgiendo una menor desactivación de éste sólido.

VII. RECOMENDACIONES

- Analizar los catalizadores HZSM-5 (D) y HZSM-5 (I) por Microscopía Electrónica de Transmisión, para confirmar el ordenamiento hexagonal de poros característico de los sólidos mesoporosos que se determinaron por el análisis de DRX.

- Estudiar la estabilidad térmica e hidrotérmica de los catalizadores del presente trabajo.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] C.M. López, V. Sazo, C. Urbina, M. G. García, “Tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad: una revisión”, *Avances en Química* 4(3) (2009)113 -125.
- [2] G.P. Giannetto, “Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales”. 1er Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares. CYTED. Ediciones Técnicas INTEVEP. Caracas, Venezuela. Diciembre, 1993.
- [3] J. C. Vartuli, Wieslaw J. Roth, Charles T. Kresge , and Michael E. Leonowicz, “The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves”, 148 (2004) 53 – 62.
- [4] D.W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves". Wiley-Interscience, New York, 1974
- [5] L. Rodríguez Romero. “Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezcla Acetona/n-butanol en Hidrocarburos”. Castilla. Ediciones de la Universidad de Castilla – La Mancha.1999.
- [6] L. Rodríguez Romero. “Estudio de la Oxidación Parcial de Metano sobre Catalizadores WO₃. Castilla”. Ediciones de la Universidad de Castilla – La Mancha.1999.
- [7] R. F. Gould, “Molecular Sieve Zeolites – I”. Editorial Avances in Chemistry Series 101. American Chemical Society. Washington, D. C. 1971.
- [8] International Zeolite Association (IZA), www.iza-online.org/ (visitada el 01/09/2010 8:30 pm).
- [9] F. J. Machado, C. M. López, M. A. Centeno, C. Urbina. “ Templated-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-Type zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 29-38.
- [10] V. Gusev, “Molecule of the Month: MCM-41”, Brisol Chemistry Dept Home Page. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm> (visitada el 27 de marzo del 2010, a las 4:35 p.m.).

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- [11] J.S. Beck, J. C. Vartulli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chu, D.H. Olson, E. W. Seppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834-10842.
- [12] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E.Gier, P. Sieger, R. León, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, " Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into NanocompositeBiphase Arrays", *Nature*, **368** (1994) 317-329.
- [13] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, , " Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates", *J. Catal.* **148** (1994) 569 – 577.
- [14] M.T. Janicke, C.C. Landry, S.C. Christiansen, S. Birtalan, G.D. B.F. Stucky, Chmelka, "Low silica MCM-41 composites and mesoporus solids", *Chem. Mater.* **11** (1999) 1342.- 1349.
- [15] M.A. Zanjanchi y Sh. Asgari, "Incorporation of aluminum into the framework of mesoporous MCM-41: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy", *Solid State Ionics* **171** (2004) 277–282.
- [16] B.A. Aufdembrink, A.W. Chester, J.A. Herbst, C.T. Kresge, "Ultralarge pore cracking catalyst and process for catalytic craking". Pat. USA 5258114 (1993).
- [17] P. Pérez. "Síntesis de ZSM-5 mediante cristalización de geles aluminosilicatos en presencia de surfactante". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Venezuela. (2009).
- [18] M. Rodríguez. "Evaluacion catalítica de ZSM-5, Al-MCM-41 y sistema combinado ZSM-5-Al-MCM41 mediante reacciones de catálisis ácidas".Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Venezuela. (2010).
- [19] J.L. Salager, A Fernandez, Cuaderno ARPS301-PP módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Mérida-Venezuela (2004)

- [20] C. Huiyong, X. Hongxia, C. Xianying, Q. Yu. "Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve", *Microporous and Mesoporous Mater.* 118 (2009) 396 – 402.
- [21] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata. "Alkali-treatment technique – new method for modification of structural and acid- catalytic properties of ZSM-5 zeolites", *Appl. Catal. A. Gen.* 219 (2001) 33 - 43.
- [22] J.C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. "Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination", *Microporous and Mesoporous Mater.* 87 (2005) 153-161.
- [23] J.C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium", *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 53-58.
- [24] X. Dong, C.F. Zhou, M.B. Yue, C.Z. Zhang, W. Huang, J. H. Zhu. "New application of hierarchical zeolite in life science: Fast trapping nitrosamines in artificial gastric juice by alkaline-tailored HZSM-5", *Mater. Lett.* 61 (2007) 3154-3158.
- [25] J. C. Groen, T. Sano, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. "Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions", *J. Catal.* 251 (2007) 21-27.
- [26] J. C. Groen, S. Abelló, L. A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez. "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication", *Microporous and Mesoporous Mater.* 114 (2008) 93-102.
- [27] S. Inagaki, M. Ogura, T. Inami, Y. Sasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata. "Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite", *Microporous and Mesoporous Mater.* 74 (2004) 163-170.
- [28] M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. H. Jordão, M. Wallau, E. A. Urquieta-González. "Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations", *Catalysis Today.* 133-135 (2008) 69-79.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- [29] C. Ortiz. "Transformation de n-pentano sobre catalizadores bifuncionales en base de Pt, empleando Al-MCM41 y Al-SBA15 como soportes, obtenidos por síntesis directa e indirecta". Tesis de Grado, Facultad de Ciencias UCV. Venezuela (2007).
- [30] J.P. Zug. "Isotermas de adsorción, bases mecánico estadísticas". Monografía de Termodinámica Estadística, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Argentina. (2002).
- [31] K. Kaneko y col. "Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241** (2004) 75–80.
- [32] UNED: Universidad Nacional de Educación a Distancia, http://www.uned.es/cristamine/cristal/drx_ec.htm (Visitada: 02/09/2009 5:07 pm)
- [33] A. Galarneau, H.Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula. "True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 as a function of synthesis temperature". *Langmuir* **17** (2001) 8328-8335.
- [34] C. M. López, N. Arellano, M.J. Pérez, V. Sazo, C. Urbina. "Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA -15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela". *CIENCIA* **16(2)** (2008) 226 – 233.
- [35] C. Urbina. "Uso de la Microscopía Electrónica en la Caracterización de Tamices Moleculares", Ediciones Técnicas Intevep. CYTED. 1993. F. Machado, C. M. López. 1er. Curso Iberoamericano Tamices Moleculares", Facultad de Ciencias UCV.
- [36] Handbook of analytical methods for materials - Materials Evaluation and Engineering, Inc. <http://mee-inc.com/eds.html> (visitada 29/04/2010 4:30 pm).
- [37] Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, "Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media". *Appl. Catal. A-Gen.* **181** (1999) 277–282.
- [38] T.A. Peters, N.E. Benes, A. Holmen, J.T.F. Keurentjes, "Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol", *Appl. Catal. A*, **297(2)** (2006) 182-188.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

[39] S. Udayakumar, A. Pandurangan, P. Kumar Sinha , “Preparation of silica mesoporosa MCM-41 with addition of Al, Fe and Zn to test with phthalic acid and methanol esterification reaction”, J. Molecular Catal A. Chemical 240 (2005) 139 - 146.

[40] M. Rondon. “Síntesis del benzoato de metilo a partir del ácido benzóico con metanol sobre catalizadores ácidos sólidos”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Venezuela. (2006).

[41] F. Blandin, “Uso de catalizadores micro y meso poroso en la esterificación del ácido p-hidróxibenzoico con alcoholes”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. (2006).

[42] Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia. “Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds”, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8791-8792.

[43] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan. “Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenita”, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4800-4805.

[44] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li a, Z. Yan, “A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve”, Catal Commun. 6 (2005) 87–91.

[45] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. “Surface area and pore texture of catalysts”. Catalysis Today. 41 (1998) 207-219.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

IX. APENDICE

1. Cálculo de la composición del gel de síntesis de la Zeolita HZSM-5 y del material H- AIMCM-41 con relación Si / Al = 35 para ambos sólidos.

(a) HZSM-5

Composición del Gel de síntesis:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 70 \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,176 \quad \frac{H_2O}{SiO_2} = 45 \quad \text{Fuente de Si: Ludox}$$

Partiendo de 21 g de Ludox (SiO₂). Ludox 40 % p/p

$$PM \text{ ludox} = 60,08 \text{ g/mol} \quad m \text{ SiO}_2 \text{ puros} = 8,4 \text{ g} \quad n \text{ SiO}_2 = 0,1398 \text{ moles}$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 70 \quad n \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1,9971 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$PM \text{ Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol} \quad m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 0,2036 \text{ g}$$

El aluminato de sodio contiene el 48,54 % de Al₂O₃

$$m \text{ NaAlO}_2 = \frac{100 \text{ g NaAlO}_2}{48,54 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \cdot 0,2036 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 0,4194 \text{ g NaAlO}_2 \text{ a pesar}$$

Moles de sodio (Na 1) que se están introduciendo de parte del NaAlO₂

$$PM \text{ NaAlO}_2 = 81,88 \text{ g/mol} \quad PA \text{ Na} = 22,9 \text{ g/mol}$$

$$m (\text{Na } 1) = \frac{0,4194 \text{ g NaAlO}_2}{81,88 \text{ g NaAlO}_2} \cdot \frac{22,9 \text{ g Na}}{1} = 0,1173 \text{ g Na}$$

$$n (\text{Na } 1) = 5,1223 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,176 \quad n \text{ Na}_2\text{O} = 0,02460 \text{ moles}$$

Moles de sodio total (Na 2) de parte del Na₂O que se necesitan:

$$PM \text{ Na}_2\text{O} = 61,8 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ Na}_2\text{O} = 0,02460 \text{ moles} \cdot 61,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,52028 \text{ g}$$

$$m (\text{Na } 2) = 1,52028 \text{ g Na}_2\text{O} \cdot \frac{22,9 \text{ g Na}}{61,8 \text{ g Na}_2\text{O}} = 1,12668 \text{ g}$$

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

$$n(\text{Na } 2) = 0,0492 \text{ moles.}$$

$$n \text{ Na faltante} = \text{Na } 2 - \text{Na } 1 = (0,0492 - 5,1223 \cdot 10^{-3}) \text{ moles} = 0,0441 \text{ moles}$$

$$m \text{ Na faltante} = 1,00989 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 1,00989 \text{ g Na} \frac{40 \text{ g NaOH}}{22,9 \text{ g Na}} = 1,764 \text{ g a pesar}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 45 \quad n \text{ H}_2\text{O} = 6,291 \text{ moles} \quad m \text{ H}_2\text{O} = 113,3 \text{ ml}$$

(b) H-AIMCM-41

Composición del gel de síntesis:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 70 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,27 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 132 \quad \frac{\text{CTABr}}{\text{SiO}_2} = 0,12 \quad \text{Fuente de Si: Teos}$$

Partiendo de 9 g de Teos. Teos 98 % p/p

$$\text{PM Teos} = 208,33 \text{ g/mol} \quad m \text{ Teos puros} = 8,82 \text{ g} \quad n \text{ SiO}_2 = 0,04234 \text{ moles}$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 70 \quad n \text{ Al}_2\text{O}_3 = 6,0486 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{PM Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol} \quad m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 0,06167 \text{ g}$$

El aluminato de sodio contiene el 48,54 % de Al₂O₃, entonces:

$$m \text{ NaAlO}_2 = \frac{100 \text{ g NaAlO}_2}{48,54 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \cdot 0,06167 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 0,127 \text{ g NaAlO}_2 \text{ a pesar}$$

Moles de sodio (Na 1) que se están introduciendo de parte del NaAlO₂:

$$\text{PM NaAlO}_2 = 81,88 \text{ g/mol} \quad \text{PA Na} = 22,9 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na } 1) = 0,127 \text{ g NaAlO}_2 \frac{22,9 \text{ g Na}}{81,88 \text{ g NaAlO}_2} = 0,0355 \text{ g Na}$$

$$n(\text{Na } 1) = 1,5502 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,27 \quad n \text{ Na}_2\text{O} = 0,01143 \text{ moles}$$

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Moles de sodio total (Na 2) de parte del Na₂O que se necesitan :

$$\text{PM Na}_2\text{O} = 61,8 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ Na}_2\text{O} = 0,01143 \text{ moles} \cdot 61,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,7065 \text{ g}$$

$$m (\text{Na } 2) = 0,7065 \text{ g Na}_2\text{O} \cdot \frac{22,9 \text{ g Na}}{61,8 \text{ g Na}_2\text{O}} = 0,5236 \text{ g}$$

$$n (\text{Na } 2) = 0,02286 \text{ moles}$$

$$n \text{ Na faltante} = \text{Na } 2 - \text{Na } 1 = (0,02286 - 1,5502 \cdot 10^{-3}) \text{ moles} = 0,0213 \text{ moles}$$

$$m \text{ Na faltante} = 0,48777 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 0,48777 \text{ g Na} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{22,9 \text{ g Na}} = 0,852 \text{ g a pesar}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 132 \quad n \text{ H}_2\text{O} = 5,5889 \text{ moles} \quad m \text{ H}_2\text{O} = 100,7 \text{ g} \quad V = 101 \text{ mL}$$

$$\frac{\text{CTABr}}{\text{SiO}_2} = 0,12 \quad n \text{ CTABr} = 5,0808 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{PM CTABr} = 364,46 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ CTABr} = 1,8518 \text{ g}$$

2. Curvas de calibración y conversión de los ácidos.

A continuación se presentan las curvas de calibración y la variación de la conversión de los ácidos con el tiempo en las reacciones de esterificación con diferentes catalizadores.

Se realizaron dos curvas de calibración, una con respecto al ácido y otra con respecto al producto utilizando tolueno como patrón. Para esto, se prepararon patrones de diferentes concentraciones en peso del ácido o el Ester en el estándar interno. A continuación se presenta la curva de calibración con respecto al ácido 4-hidroxibenzóico (A) y la curva de calibración con respecto al 4-hidroxibenzoato de metilo (B).

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

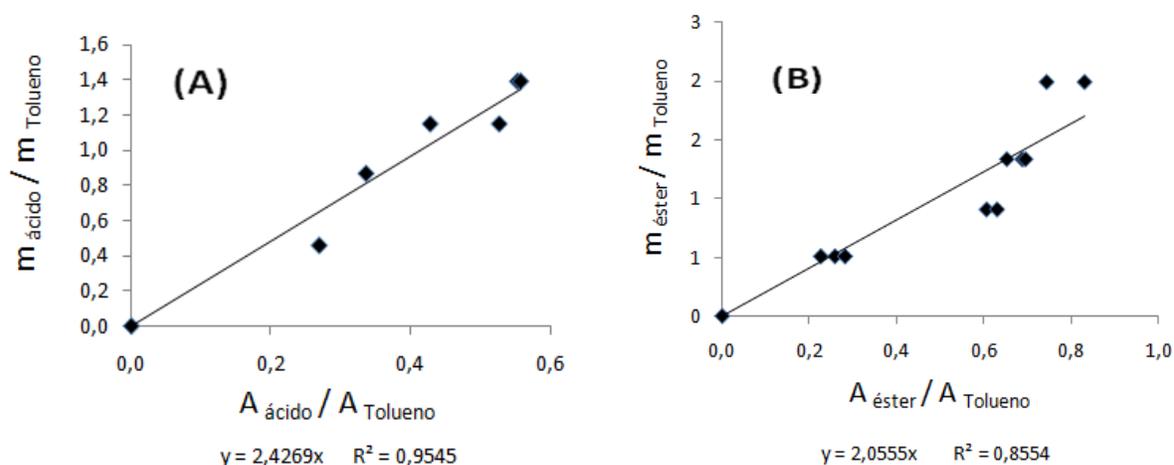


Figura 49. Curvas de Calibración. (A) Con respecto al ácido 4-hidroxibenzoico y (B) Con respecto al 4-hidróxibenzoato de metilo.

$$\frac{m_{ac1}}{m_T} = 2,4269 \frac{A_{ac1}}{A_T} \quad (4)$$

$$\frac{m_{E1}}{m_T} = 2,0555 \frac{A_{E1}}{A_T} \quad (5)$$

Donde: m_{ac1} : masa del ácido 4-hidroxibenzoico.

m_T : masa del Tolueno.

A_{ac1} : área del ácido 4-hidroxibenzoico.

A_T : área del Tolueno.

m_{E1} : masa del 4-hidróxibenzoato de metilo.

La expresión utilizada para el cálculo de conversión es:

$$\% \text{ conv} = \frac{\frac{n_{E1}}{n_T}}{\frac{n_{ac1}}{n_T} + \frac{n_{E1}}{n_T}} \cdot 100 \quad (6)$$

Donde n_{E1} : moles del 4-hidróxibenzoato de metilo.

n_{ac1} : moles del ácido 4-hidroxibenzoico.

n_T : moles de Tolueno.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

A continuación, datos y resultados obtenidos de la conversión del ácido 4-hidroxibenzóico con la zeolita HZSM-5 microporosa en la Tabla 7. Para ello se utilizaron ambas curvas de calibración.

Tabla 7. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzóico con metanol (1ras condiciones; ac/cat = 6,67).

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A Prod / A T	n ac / n T	n p / n T	% conv
5	0,247	8,682	5,321	0,0284	0,9921	0,0354	3,44
24	0,437	7,306	4,733	0,0598	1,0486	0,0744	6,62
48	0,735	6,858	3,814	0,1072	0,9002	0,1333	12,90

Ahora se presenta un modelo del cálculo de conversión del ácido 4-hidroxibenzóico en un tiempo de reacción de 48 h.

(a) Tomando en cuenta la curva de calibración del **ácido**:

$$\frac{m_{ac1}}{m_T} = 2,4269 \frac{A_{ac1}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{ac1}}{n_T} = \frac{M_T}{M_{ac1}} 2,4269 \frac{A_{ac1}}{A_T} \quad \frac{M_T}{M_{ac1}} = 0,667$$

Donde M_T : Peso molecular del Tolueno = 92 g/mol

M_{ac1} : Peso molecular del ácido 4-hidroxibenzóico = 138 g/mol

$$\frac{n_{ac1}}{n_T} = 0,667 \cdot 2,4269 \frac{A_{ac1}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{ac1}}{n_T} = 1,6187 \frac{A_{ac1}}{A_T} \quad (7)$$

(b) Tomando en cuenta la curva de calibración del **producto**:

$$\frac{m_{E1}}{m_T} = 2,0555 \frac{A_{E1}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{E1}}{n_T} = \frac{M_T}{M_{E1}} 2,0555 \frac{A_{E1}}{A_T} \quad \frac{M_T}{M_{E1}} = 0,605$$

Donde M_{E1} : Peso molecular del 4-hidróxibenzoato de metilo = 152 g/mol.

$$\frac{n_{E1}}{n_T} = 0,605 \cdot 2,0555 \frac{A_{E1}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{E1}}{n_T} = 1,2436 \frac{A_{E1}}{A_T} \quad (8)$$

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Ahora se sustituyen los valores de área en la ecuación (7) y (8) y se obtienen las relaciones en moles.

$$\frac{n_{ac1}}{nT} = 1,6187 \frac{3,8140}{6,858} \longrightarrow \frac{n_{ac1}}{nT} = 0,9002$$

$$\frac{n_{E1}}{nT} = 1,2436 \frac{0,7350}{6,8580} \longrightarrow \frac{n_{E1}}{nT} = 0,1333$$

Finalmente sustituyendo estas relaciones en moles en la ecuación (6), se obtiene el % de conversión del ácido 4-hidroxibenzóico con metanol en el tiempo de 48 h.

$$\% \text{ conv (48 h)} = \frac{0,1333}{0,9002+0,1333} \cdot 100 = 12,90 \%$$

De ésta misma manera se determinaron todos los % de conversión en cada tiempo de reacción. A continuación se presenta la curva de calibración con respecto al ácido benzóico (C) y la curva de calibración con respecto al benzoato de metilo (D).

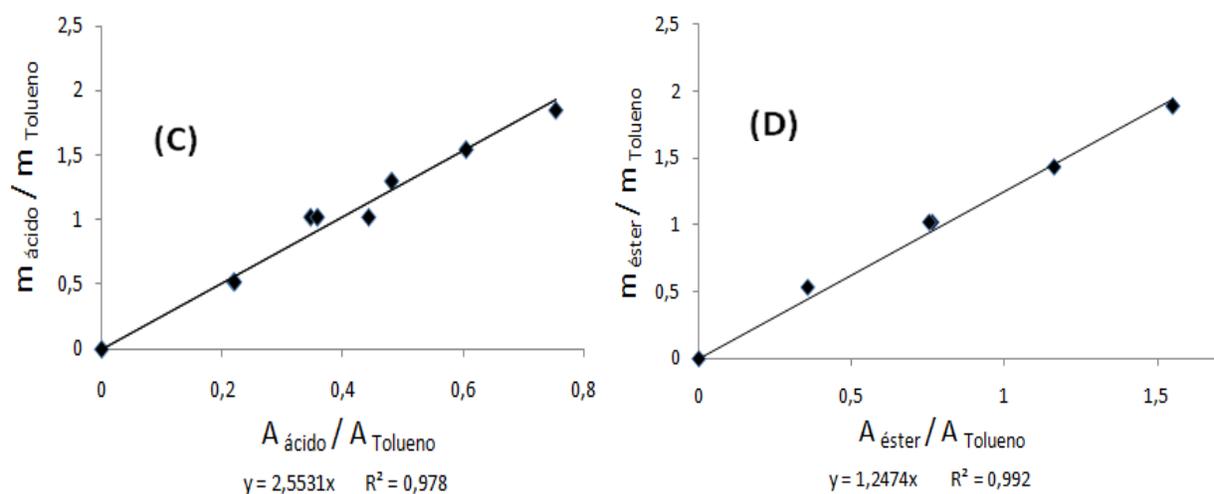


Figura 50. Curvas de Calibración. (C) Con respecto al ácido benzóico y (D) Con respecto al benzoato de metilo.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

$$\frac{m_{ac2}}{m_T} = 2,4269 \frac{A_{ac2}}{A_T} \quad (9)$$

$$\frac{m_{E2}}{m_T} = 2,0555 \frac{A_{E2}}{A_T} \quad (10)$$

Donde: m_{ac2} : masa del ácido benzóico.

m_T : masa del Tolueno.

A_{ac2} : área del ácido benzóico.

A_T : área del Tolueno.

m_{E2} : masa del benzoato de metilo.

A continuación, datos y resultados obtenidos de la conversión del ácido benzóico en la reacción de esterificación con metanol usando los respectivos catalizadores.

- Relación ac/cat = 6,67

Tabla 8. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (D) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	N ac / n T	n p / n T	% conv
0	0,000	7,087	6,900	0,9736	0,0000	1,8742	0,0000	0,00
5	0,000	8,566	8,345	0,9742	0,0000	1,8753	0,0000	0,00
24	0,087	4,013	3,650	0,9095	0,0217	1,7509	0,0183	1,03
48	0,631	14,481	11,531	0,7963	0,0436	1,5328	0,0367	2,34

Tabla 9. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (I) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / n T	% conv
0	0,000	18,305	16,600	0,9069	0,0000	1,7457	0,0000	0,00
5	0,000	18,223	16,344	0,8969	0,0000	1,7265	0,0000	0,00
24	0,087	23,150	4,300	0,1857	0,0038	0,3576	0,0032	0,88
48	0,155	24,205	3,378	0,1396	0,0064	0,2686	0,0054	1,97

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Tabla 10. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / n T	% conv
0	0,000	17,035	15,402	0,9041	0,0000	1,7405	0,0000	0,00
5	0,061	24,964	7,999	0,3204	0,0076	0,6168	0,0064	1,03
24	0,247	25,608	6,937	0,2709	0,0096	0,5215	0,0081	1,54
48	0,170	14,520	1,578	0,1087	0,0117	0,2092	0,0099	4,51

Tabla 11. Variación de la conversión con el tiempo usando el material H-AIMCM-41 en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / n T	% conv
0	0,000	8,963	8,089	0,9025	0,0000	1,7373	0,0000	0,00
5	0,000	7,944	7,296	0,9184	0,0000	1,7680	0,0000	0,00
24	0,250	18,999	4,898	0,3270	0,0132	0,6294	0,0111	1,73
48	0,434	15,564	4,325	0,2779	0,0279	0,5349	0,0235	4,21

Tabla 12. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 de relación Si/Al = 10 en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / n T	% conv
0	0,000	11,567	10,509	0,9085	0,0000	1,7489	0,0000	0,00
5	0,075	19,544	8,042	0,4115	0,0093	0,7921	0,0079	0,98
24	0,12	19,593	4,222	0,2155	0,0284	0,4148	0,0240	5,46
48	0,070	20,676	2,121	0,1026	0,0330	0,1975	0,0278	12,35

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

- Relación ac/cat = 3,33

Tabla 13. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 microporosa en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / nT	% conv
0	0,000	12,488	11,348	0,9087	0,0000	1,7493	0,0000	0,00
5	0,041	21,596	3,582	0,1659	0,0114	0,3193	0,0096	2,93
24	0,066	18,199	2,955	0,1624	0,0223	0,3126	0,0188	5,68
48	0,450	12,561	0,791	0,0630	0,0358	0,1212	0,0302	19,94

Tabla 14. Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HZSM-5 (D) en la reacción de esterificación del ácido benzóico con metanol.

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A ac / A T	A Prod / A T	n ac / n T	n p / nT	% conv
0	0,000	6,300	5,691	0,9033	0,0000	1,7389	0,0000	0,00
5	0,145	17,612	6,158	0,3496	0,0235	0,6731	0,0198	2,86
24	0,125	18,523	3,743	0,2021	0,0334	0,3890	0,0282	6,75
48	0,999	12,112	1,195	0,0987	0,0825	0,1899	0,0695	26,80

A continuación se muestran dos cromatogramas modelos obtenidos de las reacciones de esterificación del ácido 4-hidroxibenzoico y del ácido benzóico con metanol en las Figuras 51 y 52 respectivamente.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

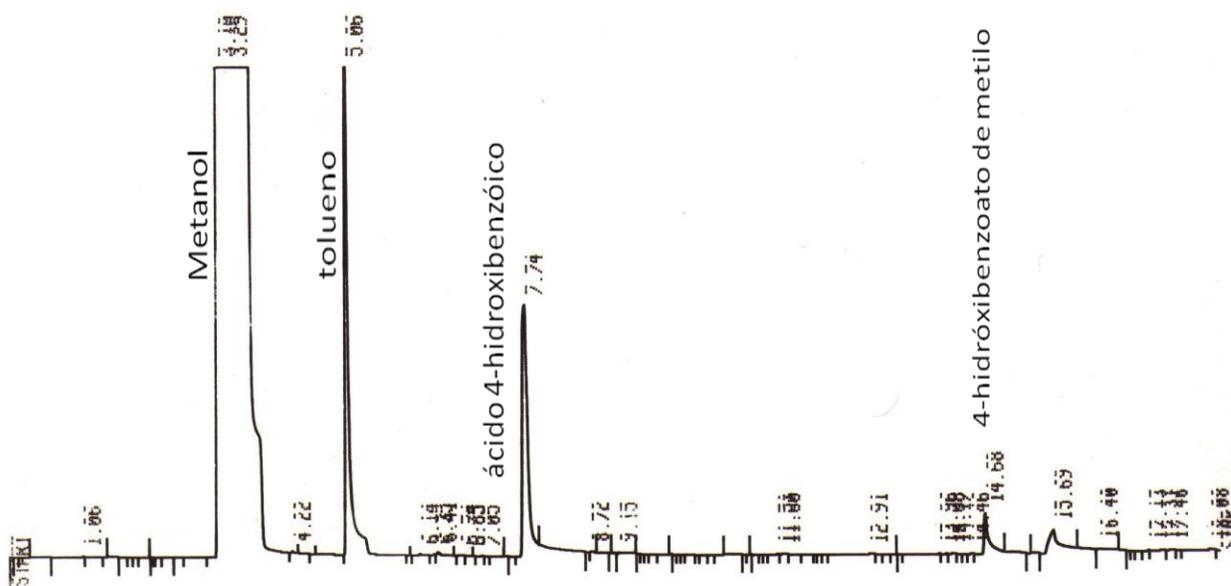


Figura 51. Cromatograma modelo correspondiente a la reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzoico con metanol usando como catalizador la zeolita HZSM-5 microporosa.

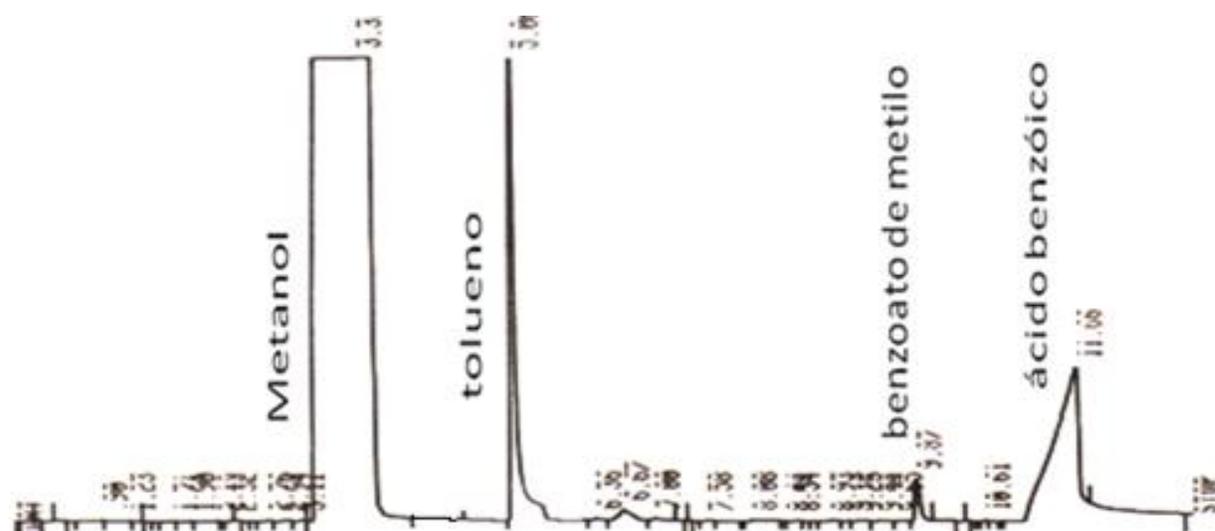


Figura 52. Cromatograma modelo correspondiente a la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol usando como catalizador la zeolita HZSM-5 microporosa.

3. Determinación del área externa.

La determinación del área externa se calculó mediante los resultados obtenidos (Volumen y espesor estadístico) por la técnica de Fisisorción de N_2 en el apartado t-Plot. Se graficó el volumen en función del espesor estadístico. Este cálculo se le realiza a los sólidos mesoporosos, ya que el equipo por error arroja un valor de área externa mayor que el área total de ese tipo de sólidos. A continuación se muestra un modelo de éste gráfico con respecto al material H-AIMCM-41.

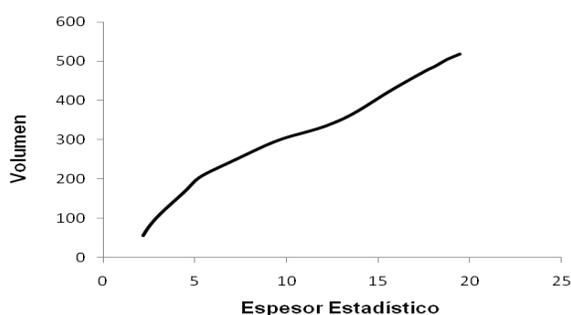


Figura 53. Volumen en función del espesor estadístico del material H-AIMCM-41.

Mediante ésta gráfica, se seleccionó un rango de valores del espesor estadístico (eje x), donde se notó la estabilidad de valores del volumen (eje y) y se procedió a graficar ese rango de datos, obteniéndose la siguiente recta (Figura 54):

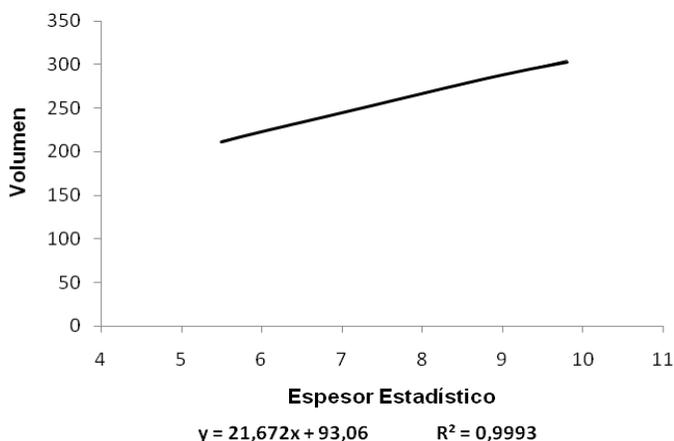


Figura 54. Volumen en función del espesor estadístico del material H-AIMCM-41 con un rango menor de datos.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

De la Figura anterior se toma la pendiente de la recta, para estimar el valor del área externa según la revisión bibliográfica [45]. A continuación se presenta la ecuación para dicho cálculo:

$$As = \frac{Vm}{22,414} \cdot Na\sigma \quad (11)$$

Las unidades de la ecuación (11) son las siguientes:

$$As = m \left(\frac{cm^3}{g \cdot \text{\AA}} \right) \frac{mol}{22,414 cm^3} Na\sigma \quad (12)$$

Las unidades de la ecuación (12) mol / g, son convertidas en m²/g de la siguiente manera:

$$As = m \left(\frac{cm^3}{g \cdot \text{\AA}} \right) \frac{mol}{22,414 cm^3} 3,54 \text{\AA} \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cancel{moléculas}}{1 mol} \frac{1,62 \cdot 10^{-19} m^2}{\cancel{moléculas}} \quad (13)$$

$$As = m \cdot 15,40 \left(\frac{m^2}{g} \right)$$

Por lo tanto el valor del área externa del material H-AIMCM-41 se obtuvo de la multiplicación de la pendiente de la recta mostrada en la Figura 53 por la constante 15,40, como se muestra a continuación:

$$As = 21,672 \cdot 15,40 \left(\frac{m^2}{g} \right) = 333,7488 m^2/g$$

4. Modelo de cálculo del parámetro de celda y del espesor de pared de los sólidos mesoporosos asumiendo simetría hexagonal.

Estos cálculos fueron posibles, basándonos en la revisión bibliográfica [2] y [34], mediante relaciones según la Ley de Bragg (Ver apartado III.6.2), empleados en los sólidos: HZSM-5 (D), HZSM-5 (I) y H-AIMCM-41. A continuación se presenta un modelo del cálculo del parámetro de celda y del espesor de pared del material H-AIMCM-41.

Síntesis y Caracterización de zeolita ZSM-5 Mesoporosa

Del apartado III.6.2, se utilizó la ecuación (1) para hallar la distancia interplanar correspondiente al primer pico de difracción ($d_{(100)}$). Del DRX mostrado en la Figura 41, se seleccionó el valor de θ correspondiente al eje x, en el máximo de intensidad, arrojando un valor de 2,40.

$$d(100) = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} = \frac{1,5404}{2 \operatorname{sen} \frac{2,40}{2}} = 36,777 \text{ \AA}$$

Ahora se sustituyó el valor anterior en la ecuación (2) del apartado III.6.2 para hallar el parámetro de celda:

$$a_0 = \frac{2 d(100)}{\sqrt{3}} = \frac{2 \cdot 36,777 \text{ \AA}}{\sqrt{3}} = 42,317 \text{ \AA}$$

Finalmente se sustituyó el valor del parámetro de celda obtenido anteriormente en la ecuación (3) del apartado III.6.2 para calcular el espesor de pared. De la Figura 43 se seleccionó el diámetro de poro correspondiente al eje x, en el máximo del volumen de poro, arrojando un valor de 22 \AA.

$$t = a_0 - D_p = (42,317 - 22,000) \text{ \AA} = 20,317 \text{ \AA}$$