



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE CATALIZADORES ALUMINOSILICATOS ZEOLÍTICOS
PREPARADOS CON DIFERENTES AGENTES DIRECTORES DE SÍNTESIS Y SUS
ACTIVIDADES CATALÍTICAS EN REACCIONES DE QUÍMICA FINA
(Modalidad: Tesis de grado)

EDIHTCEL MARÍA HIDALGO FERMÍN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2012

ESTUDIO DE CATALIZADORES ALUMINOSILICATOS ZEOLÍTICOS
PREPARADOS CON DIFERENTES AGENTES DIRECTORES DE SÍNTESIS Y SUS
ACTIVIDADES CATALÍTICAS EN REACCIONES DE QUÍMICA FINA

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo

Asesor

Dr. Euclides Velazco

Jurado Principal

Dr. Edgar Márquez

Jurado Principal

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	I
LISTA DE TABLAS	I
LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE ABREVIATURAS.....	I
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
Generalidades de la catálisis	1
Sólidos porosos	2
Generalidades de las zeolitas	3
Selectividad de las zeolitas	9
Síntesis de las zeolitas.....	12
Zeolita ZSM-5.....	13
Síntesis de la zeolita ZSM-5 y los factores que influyen.....	16
Modificación de la zeolita ZSM-5 por intercambio catiónico.....	19
METODOLOGÍA.....	26
Síntesis de los catalizadores.....	26
Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	27
Difracción de rayos X (DRX).....	27
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	28
Medidas del área superficial por el modelo de Langmuir	29
Microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a emisión dispersiva de rayos X (EDX).....	30
Activación de los aluminosilicatos mediante intercambio catiónico con amonio	30
Medidas de actividad catalítica de los aluminosilicatos activados	30
Cromatografía de gases (CG)	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	I
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	I
Análisis por difracción de rayos X (DRX)	32
Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR).....	35
Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).....	37

Análisis del área superficial por el método de langmuir	38
Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	38
Actividad catalítica de los aluminosilicatos a través de la deshidratación del 1-dodecanol.....	41
CONCLUSIONES	I
BIBLIOGRAFÍA	I
HOJA DE METADATOS	55

DEDICATORIA

Es un grato placer dedicar todo mi esfuerzo y trabajo realizado, principalmente, a mi Dios todopoderoso. Por proporcionarme la sabiduría y las fuerzas que me faltaban en momentos difíciles de mi carrera, y con ello darme la dicha de llegar a esta etapa tan importante en mi vida.

A mi hermosa y unida familia, empezando por mis padres, Celia Fermín y Alberto Hidalgo, quienes han sido unos padres ejemplares y verdaderamente dignos de mi amor y aprecio, por el gran apoyo prestado, de manera incondicional, durante lo que llevo de vida y sobre todo en esta fase tan significativa; mi carrera. Por educarme y guiarme por el bien, agradezco inmensamente a ustedes. Los amo.

A mis hermanos, Luis Edilio, Carlos Alberto y Eduardo, por ser unos excelentes hermanos, por darme buenos consejos, apoyarme y siempre estar dispuestos a ayudarme cuando lo he requerido.

A mis sobrinos tremendos y hermosos, Mariedilia, Carlos Daniel y Hector Rafael, quienes me inspiran a ser cada día mejor persona.

A mis cuñadas Kerlys y Dioana, quienes siempre están pendiente de mí y han tratado de ayudarme en lo posible cuando lo he necesitado.

A ti Ana María Luces, por ser siempre mi mejor amiga, estar presente en los buenos y malos momentos, pase el tiempo que pase y sin importar muchas veces la distancia. Más que mi amiga eres como mi hermana; gracias.

Y por último, pero no menos importante, a una persona muy especial, Félix Tortolero, por su amor, dedicación, perseverancia, ayuda y constante apoyo

AGRADECIMIENTO

Agradezco infinitamente a:

La Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por aceptarme, abrirme sus puertas y permitir que me realizara como profesional.

Al Departamento de Química del Núcleo, por brindarme excelentes profesores.

Al Dr. Ernesto Bastardo, quien sin ninguna condición aceptó ser mi asesor en este trabajo, apoyándome y ayudándome siempre en lo necesitado, con paciencia y constancia, convirtiéndose en un gran amigo y en el mejor de los asesores. Muchísimas gracias profesor.

Al Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), en especial al TSU José Luis Prin.

A la Lcda. María Tosta del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por su colaboración.

A la Lcda. Norys Rodríguez del Instituto Universitario de Tecnología (IUT).

A la Refinería El Chaure PDVSA- Puerto la Cruz.

Al personal del taller de Micro mecánica del núcleo, por estar siempre cuando los necesité.

A los profesores: Margot Salas, Ana Chacón, Yvanovis Dasilva, Damaris Aguilera, William Henríquez, Daniel Loroño, Euclides Velazco, Gustavo Liendo, Angel Marcano, Nevel Marcano, por haber dedicado su tiempo impartíendome enseñanzas muy valiosas para mi profesionalización.

A los TSU Simón Sanoja, Hernan Suberos, Moraima Carrillo y al Lcdo. Carlos Mendoza por auxiliarme en ciertos momentos durante mis estudios.

A mis queridos e incondicionales amigos y hermanos académicos, Gabriela Salazar y Manuel León, por haberme acompañado desde el inicio de la carrera y siempre mostrar interés en ayudarme y apoyarme en buenos y malos momentos, haciéndose parte esencial de mis éxitos.

A muchas otras personas tengo que agradecer por ayudarme, sin embargo, por razón de espacio no puedo nombrar.

Desde el fondo de mi corazón, muchísimas gracias.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características generales de las zeolitas.	4
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de sus poros.	5
Tabla 3. Análisis químico de los catalizadores tipo ZSM-5.	37
Tabla 4. Área superficial de los distintos aluminosilicatos sintetizados.	38
Tabla 5. Porcentaje de conversión del alcohol al usar los aluminosilicatos activos.	44

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura típica de las zeolitas: A: Atómica, B: Tetraédrica y C: Cristalina.	5
Figura 2. Tamaños de poro de las zeolitas de acuerdo a las diferentes estructuras.	6
Figura 3. Estructura de las subunidades secundarias de construcción de las zeolitas.	7
Figura 4. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas, TO_4	8
Figura 5. Tipos de selectividad geométrica: (a) Selectividad hacia los reactantes, (b) Selectividad hacia los productos y (c) Selectividad hacia los estados de transición.	11
Figura 6. Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5: (a) Unidad pentasil, (b) Cadenas pentasil y (c) Estructura tridimensional de la zeolita.	15
Figura 7. Sistema de poro de la zeolita ZSM-5.	15
Figura 8. Formación simultánea de la zeolita ácida por intercambio iónico con amoniaco.	20
Figura 9. Mecanismo de la deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos.	24
Figura 10. Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer.	29
Figura 11. Difractogramas de los aluminosilicatos sintetizados con: (a) TPA (60), (b) TPA (40), (c) TPA^+ (60) y (d) TPA^+ (40).	33
Figura 12. Remoción de Si de la estructura de la zeolita ZSM-5 por calcinación.	34
Figura 13. Espectros de infrarrojo de los aluminosilicatos sintetizados con: (a) TPA (60), (b) TPA (40), (c) TPA^+ (60) y (d) TPA^+ (40).	36
Figura 14. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA (60).	39
Figura 15. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA (40).	39
Figura 16. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA^+ (60).	40
Figura 17. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA^+ (40).	40
Figura 18. Espectro FTIR del 1-dodecanol utilizado en la prueba catalítica.	42
Figura 19. Espectros FTIR de los productos de la prueba de actividad catalítica usando el aluminosilicato sintetizado con: (a) TPA (40), (b) TPA (60), (c) TPA^+ (60) y (d) TPA^+ (40).	43
Figura 20. Cromatograma de gases del 1-dodecanol.	45

Figura 21. Cromatogramas de gases de los productos de la prueba de actividad catalítica haciendo uso de los catalizadores sintetizado con tri-propilamina con relación en mol Si/Al: (a) (60), (b) (40) 46

Figura 22. Cromatogramas de gases de los productos de la prueba de actividad catalítica haciendo uso de los catalizadores sintetizado con tetra-propilamonio con relación en mol Si/Al: (a) (60), (b) (40) 47

LISTA DE ABREVIATURAS

ADS: Agente director de síntesis

TPA⁺: Tetra-propilamonio

TPA: Tri-propilamina

DRX: Difracción de rayos X

MEB: Microscopia electrónica de barrido

EDX: Emisión dispersiva de rayos X

CG: Cromatografía de gases

RESUMEN

Se sintetizaron aluminosilicatos zeolíticos, con y sin condiciones hidrotermales, con los ADS bromuro de tetra-propilamonio y tri-propilamina, usando sílice y nitrato de aluminio como fuente de silicio y fuente de aluminio, respectivamente, en relación en mol de 40 y 60. La actividad catalítica de los mismos fue medida con la deshidratación del 1-dodecanol. Según los resultados de DRX, bajo condiciones hidrotermales, ambos ADS promocionaron la misma red zeolítica tipo MFI, asociadas a zeolitas ZSM-5. Mientras que, sin estas condiciones se obtuvieron estructuras totalmente amorfas y exaltaron la importancia de la aplicación de este método de síntesis para la obtención de estructuras zeolíticas altamente cristalinas. Con el ADS TPA, las reflexiones fueron más intensas y definidas, lo que reveló la fuerte función directora de la amina en la cristalización de las zeolitas ante el catión TPA^+ , y éstas, a su vez, disminuyeron su intensidad con una mayor incorporación de aluminio. El ADS y la cantidad de Al influyeron notablemente en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Dicha influencia pudo ser observada, además, en las áreas superficiales y características morfológicas de los materiales. En la prueba de actividad catalítica, las zeolitas fueron muy activas, a excepción de la ZSM-5 (TPA^+) (40) que solo convirtió un 6,17% del alcohol. En cuanto a la selectividad, los elaborados con TPA^+ resultaron ser muy selectivos a diferencia de preparados con TPA, que según CG, promovieron la formación de diferentes sustancias, las cuales podrían atribuirse a la ocurrencia de otro tipo de reacciones. Las condiciones hidrotermales, el ADS y la relación en mol Si/Al intervinieron en la cristalización, características fisicoquímicas y propiedades catalíticas de los aluminosilicatos sintetizados.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se sabe que la rapidez de muchas reacciones químicas cambia al introducir ciertas sustancias, las cuales son diferentes de los reactivos y son necesarias para la formación de un producto en determinado proceso. Dicha sustancia recibe el nombre de catalizador y es por ello que, la catálisis se ha convertido en una herramienta fundamental para numerosos procesos industriales, tanto es así que, la elaboración de los productos químicos industriales más importantes implica a la catálisis (1).

Generalidades de la catálisis

El término catálisis fue usado por el químico sueco Berzelius, en el año 1830, para describir el efecto de una sustancia, denominada catalizador, que incrementa la rapidez de una reacción, sin consumirse durante la misma (2). Los catalizadores se definen como sustancias simples o compuestas de origen orgánico o inorgánico, que poseen la propiedad de acelerar, o retardar una reacción, química *in situ*, modificando su mecanismo y, por ende, su energía de activación, permaneciendo inalterado químicamente al final del proceso. Es decir, no alteran la condición de equilibrio, puesto que dependen únicamente de la diferencia de energía libre estándar (3).

La catálisis o fenómeno catalítico se puede clasificar de acuerdo con la naturaleza física y química de la sustancia catalítica. Algunos autores la clasifican en dos categorías: catálisis homogénea, se cumple si todas las sustancias incluyendo el catalizador se encuentran en la misma fase, por ejemplo, reacciones gaseosas o en disoluciones. Sin embargo, si la catálisis ocurre en una interfase, a consecuencia de que los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases, se trata de la catálisis heterogénea, donde comúnmente el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactantes en fase gaseosa o líquida. La catálisis heterogénea resulta ser una de las ramas más importantes en el área de la catálisis y se tiene la ventaja de que es muy fácil separar el catalizador de los productos (3, 4).

Los catalizadores heterogéneos son especies en la que se absorben las sustancias reaccionantes de modo tal que el catalizador facilita su contacto y, por lo tanto, su reacción (5). Para hacer uso del mismo en la industria, es necesario que esté en condiciones óptimas de actividad, selectividad y estabilidad. En cuanto a su actividad, se refiere a la rapidez de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador. A la selectividad, con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente, debido a la capacidad que posee el catalizador de abrir caminos, por los cuales se requiera menor energía de activación y, que induzcan a una mayor cantidad de productos o nuevos productos. Y a la estabilidad, se hace énfasis a que debe ser un material química y físicamente estable (6).

Hoy en día, se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos, por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas (7).

Sólidos porosos

Los materiales porosos tienen gran impacto en las aplicaciones tecnológicas que involucran transferencia de masa tales como adsorción y catálisis, debido a sus características porosas inter e intrapartícula, por lo que han sido utilizados en procesos industriales para mejorar el medio ambiente y la calidad de vida (8).

Los materiales porosos suelen ser clasificados de acuerdo al tamaño de sus poros por la Unión de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas en inglés) en sólidos macroporoso (>50 nm), mesoporosos (2-50 nm) y microporosos (2 nm) (8). De los diferentes sólidos porosos nombrados, los microporosos resultan tener propiedades especiales y entre ellos se hallan una familia muy peculiar e importante, como lo son las zeolitas.

La publicación inicial del término “zeolita” se debe al químico y mineralógico sueco Crönstedt, en el año 1756, para designar una familia de minerales naturales que

presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Él llamó a dichos minerales “zeolita”, del griego “zeo”, hervir y “lithos” piedra, ya que el material desprendía agua cuando se calentaba a la llama y luego al enfriarlo de nuevo, volvía a hidratarse, pudiendo someterse a sucesivos procesos de hidratación y deshidratación (9,10).

El descubrimiento en los años 30 del siglo XX de que estos minerales se comportaban como tamices moleculares, así como el hallazgo de depósitos masivos de rocas zeolíticas de origen sedimentario, estimuló enormemente el estudio de sus propiedades, con vistas a posibles aplicaciones industriales. Desde entonces, los materiales zeolíticos han desarrollado un amplio rango de aplicaciones en multitud de procesos, destacando entre ellos su uso como catalizadores y en procesos de tamizado molecular e intercambio iónico selectivo. Esto ha provocado un crecimiento exponencial con el tiempo de la investigación en este tipo de materiales, y así, de las zeolitas naturales, se han obtenido análogos sintéticos a algunas de ellas, y también zeolitas sintéticas que no se han observado hasta la fecha en la naturaleza (10).

Como ya se ha comentado, este tipo de materiales pertenecen al grupo de los llamados “tamices moleculares”. El término tamiz molecular fue creado por McBain en 1932 para definir aquellos sólidos porosos que tenían la propiedad de actuar como tamices a nivel molecular, es decir, con poros de diámetro comprendido entre 0,3 y 2 nm (10).

Generalidades de las zeolitas

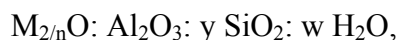
Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos, cuyo sistema de poros y espacio intracrystalino tienen dimensiones bien definidas, en el orden de los tamaños moleculares, que pueden ser modulados mediante procedimientos de síntesis o por tratamientos de post- síntesis. Además, tienen propiedades únicas como la estabilidad térmica, la selectividad de forma, acidez, entre otras (11, 12). Algunas de las características generales e importantes de las zeolitas se pueden observar en la Tabla 1 (13).

Tabla 1. Características generales de las zeolitas.

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	0,2 a 1,2 nm
Diámetro de cavidades	0,6 a 1,2 nm
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 600 mmol/ 100 g
Capacidad de adsorción	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000°C

Las zeolitas, estructuralmente hablando, constan de una unidad estructural básica formada por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno, del tipo TO₄ (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre otros) conectados entre sí a través de átomos de oxígeno comunes (14), las cuales generan los sistemas de canales y cavidades que, suelen estar ocupados por cationes intercambiables y moléculas de agua, particularidad que las hace tan interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones, puesto que esas moléculas de agua y cationes pueden ser eliminados de la estructura, generalmente, por aplicación de calor, sin que el material zeolítico pierda su estructura, dando lugar a un gran espacio vacío en cuyo interior podrá alojar muchos tipos de compuestos. Generándose características excepcionales, tales como la selectividad de entrada de sustratos a sus poros y selectividad en catálisis (10, 15).

Cabe destacar que, oficialmente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos y pertenecen a la familia de los tectosilicatos. La representación química de cada celda unidad de estos materiales es:



donde “y” va desde 2 hasta infinito, “n” es la valencia del catión y “w” representa el agua contenida en las cavidades de la zeolita (10). Los tetraedros que forma la red tridimensional, AlO₄ y SiO₄, que se encuentran conectados mediante átomos de oxígeno compartidos generan la estructura típica de la zeolita, que se observa en la Figura 1 (13).

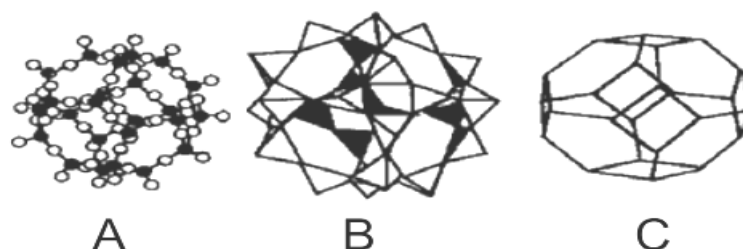


Figura 1. Estructura típica de las zeolitas: A: Atómica, B: Tetraédrica y C: Cristalina.

Siendo el átomo de aluminio trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen carga negativa en la estructura que, para estar en neutralidad, requieren de cationes de compensación de cargas como Na, K, Ca, Mg, Ba, H^+ , entre otros (16). De esta manera la presencia de un metal trivalente como el aluminio, u otro metal M^{3+} , produce, por consiguiente, sitios activos ácidos, los cuales pueden ser de Brönsted (donación de protones) y/o de Lewis (aceptación de electrones), y son oportunamente aprovechados en procesos catalíticos (17). Por lo normal, se observa que la actividad catalítica óptima para una zeolita se alcanza en un alto contenido de aluminio, debido a que se tiene una fuerte correlación entre ésta y la acidez de la zeolita (18).

Si se considera el tamaño de los poros por los cuales se accede al espacio intracrystalino, las zeolitas pueden clasificarse, como se muestra en la Tabla 2 (9).

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de sus poros.

Tamaño de poro	Átomos de oxígeno que forman la abertura	Diámetro de los poros (nm)	Ejemplos
Grande	12	$0,6 < \theta < 0,9$	Modernita
Mediano	10	$0,5 < \theta < 0,6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$0,3 < \theta < 0,5$	Erionita, A

De acuerdo al tamaño de los poros, y por tanto de los átomos de oxígeno que forman el poro, las zeolitas pueden optar diversos tipos de estructura en específico, las cuales son designadas por un código de tres letras, impuesto por la Comisión Estructura de la Asociación Internacional de zeolita de acuerdo con las normas establecido por una Comisión de la IUPAC de nomenclatura de zeolita. Los códigos normalmente

derivan del nombre de la zeolita o tipo de material, por ejemplo, FAU del mineral faujasita, LTA Linde de tipo A, y el MFI de ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil cinco).

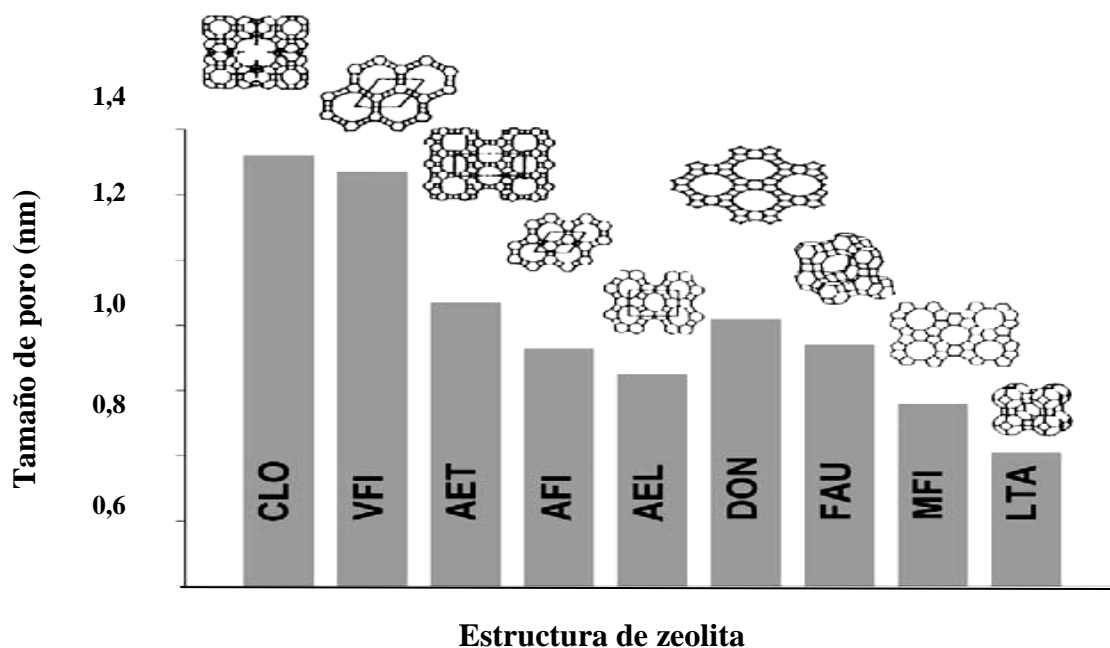


Figura 2. Tamaños de poro de las zeolitas de acuerdo a las diferentes estructuras.

Hay dos tipos de estructuras, unas están formadas por cavidades interconectadas por canales de diferentes tamaños, y otras por sistemas de canales uniformes, interconectados entre sí o no. En la mayoría de las estructuras zeolíticas, las unidades primarias estructurales (los tetraedros de AlO_4 y SiO_4), se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU, del acrónimo en inglés), que pueden ser simples poliedros, como cubos o prismas hexagonales, o más complejos, como cubo-octaedros. Estas SBUs fueron definidas asumiendo que cualquier estructura zeolítica completa se puede construir a partir de un único tipo de SBU. La estructura final del material consistirá en el ensamblaje de esas unidades secundarias de construcción (10).

En la Figura 3, se presentan las 18 SBU propuestas por Meier en 1968, para describir las estructuras zeolíticas conocidas hasta el año 2001. Un gran número de éstas se pueden

construir a partir de una única SBU, como es el caso de la ferrierita, mordenita y ZSM-5, que requieren única y necesariamente la subunidad 5-1. Sin embargo, en ocasiones, se pueden construir a partir de diferentes SBU, como es el caso de la faujasita, que se puede construir indistintamente con las SBU 4, 6, 8 ó 6-6 (10).

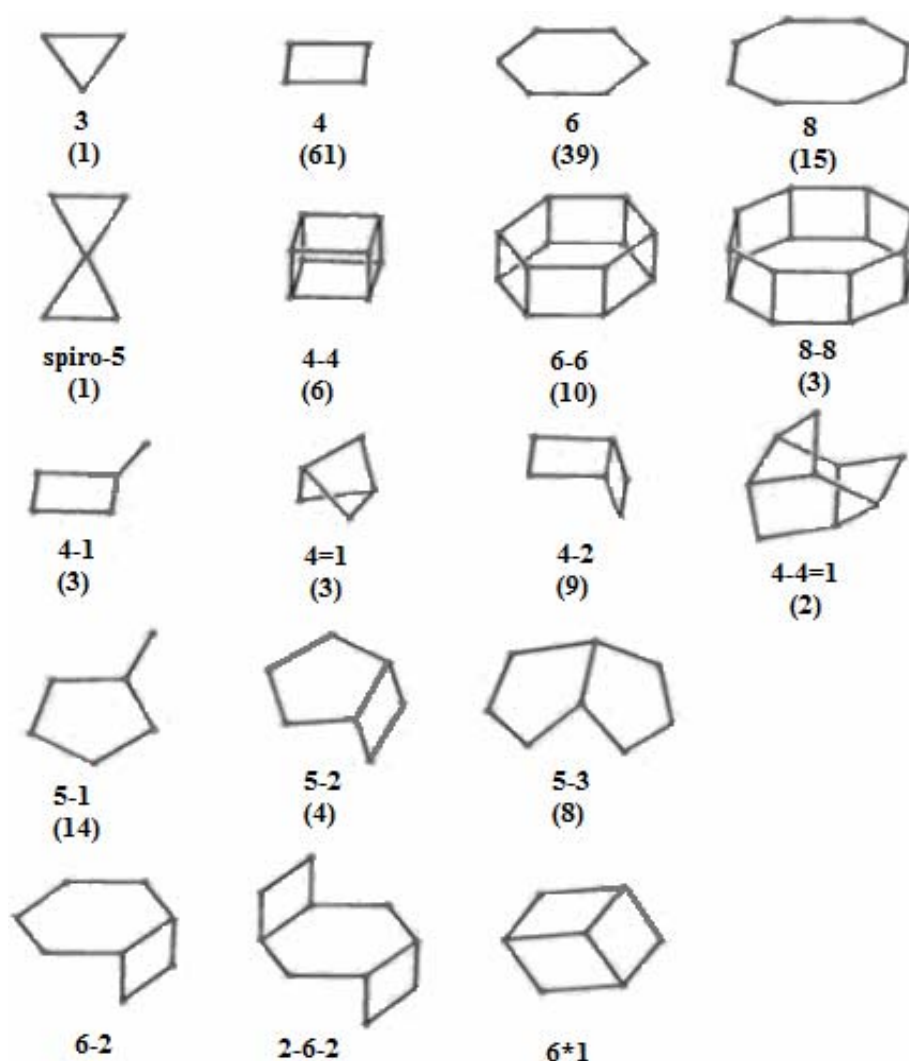


Figura 3. Estructura de las subunidades secundarias de construcción de las zeolitas.

En la Figura 3, cada vértice de cada SBU representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T, mientras que los átomos de oxígeno no se muestran, para mayor claridad. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en estructuras zeolíticas

(10).

El proceso de complejidad creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción hasta la estructura microporosa final, se representa en la Figura 4. La unidad básica primaria para construir un material zeolítico es siempre un tetraedro TO_4 . La unión de un pequeño número de tetraedros genera las subunidades secundarias de construcción. El tercer y último paso que dará lugar a las diferentes estructuras zeolíticas consiste en las distintas maneras en que estas subunidades secundarias se ensamblarán entre sí para construir finalmente la red microporosa (10).

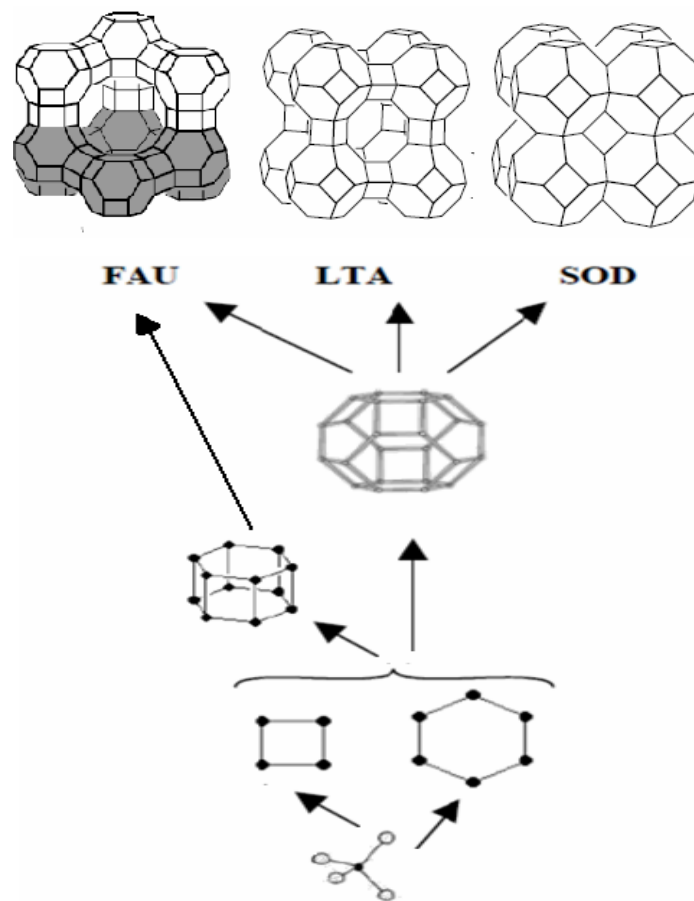


Figura 4. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas, TO_4 .

Los canales que conforman las estructuras pueden disponerse en una, dos o en las tres direcciones del espacio dando lugar a sistemas de canales mono, bi, o tridireccionales. Además, es posible que existan interconexiones entre los canales y, por tanto, se incremente el volumen interno. La forma del canal, aún estando delimitado por el mismo número de tetraedros, puede variar, existiendo canales circulares, elípticos, con “cavidades o bolsillos” laterales. Además existen estructuras formadas por combinaciones de canales de diferente tamaño, como por ejemplo canales de 10 y 12 tetraedros (10).

Estos tipos de estructuras microporosas (CLO, VFI, AET, AFI, AEL, DON, MFI y LTA) hacen que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación con su superficie externa. Así, la microporosidad de este tipo de sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Puesto que la capacidad de absorción de las zeolitas depende del volumen y tamaño de los poros, éstas suelen ser utilizadas como adsorbentes tanto en procesos de purificación como en procesos de separación de compuestos. Sin embargo, como esta propiedad depende del tamaño de los poros de la zeolita, la transferencia de materia se ve limitada, ya que sólo podrán ingresar, o salir, del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. Dicha propiedad es principalmente conocida como propiedad de selectividad (9).

Selectividad de las zeolitas

La estructura cristalina microporosa le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular, tanto para la absorción como para la catálisis. Ella presenta dos aspectos fundamentales: la selectividad geométrica o de forma y la selectividad energética o electrostática (9).

La selectividad energética viene determinada, fundamentalmente, por la composición química del sólido, es decir, relación Si/Al y naturaleza del catión de compensación,

entre otros, mientras que la selectividad geométrica depende, básicamente, de la estructura y de la geometría de los poros (9).

La utilización de zeolitas como catalizadores se debe tanto a sus excepcionales propiedades ácidas, como a sus no menos impresionantes propiedades de tamices moleculares, porque los sitios activos se encuentran fundamentalmente dentro de la estructura microporosa de la zeolita y, como ya se dijo anteriormente los poros, canales y cavidades presentan dimensiones tales que limitan o impiden el acceso, formación o salida de moléculas muy voluminosas respecto al tamaño de esos poros y canales, originándose tres tipos de selectividad geométrica (9):

Selectividad hacia los reactivos: Ocurre sólo cuando las moléculas reaccionantes son lo suficientemente pequeñas ante los poros de las zeolita y se pueden difundir en el interior del catalizador y por lo tanto se transforman en productos al haber alcanzado los sitios ácidos. Un ejemplo es la formación selectiva de parafinas lineales, con respecto a las parafinas ramificadas en la zeolita A (Fig. 5 (a)) (19).

Selectividad hacia los productos: Sucede cuando las moléculas producto tienen un tamaño adecuado y pueden difundirse fuera de los poros. En este caso la formación de moléculas más grande dentro de los poros se convierten en productos suficientemente pequeños, por ejemplo, a través de una reacción de equilibrio, de modo que se difunda fuera de los mismos. Un ejemplo es la alquilación de tolueno con metanol en zeolitas ZSM-5. La selectividad a la p-isómero es mayor, debido a su mayor difusividad, con respecto a él o-y m-isómeros (Fig. 5 (b)) (19).

Selectividad hacia los estados de transición: En ciertas reacciones a pesar de que los reactivos y productos pueden difundirse libremente en los poros, se pueden ver dificultada, a consecuencia de que el tamaño de los correspondientes intermedios de reacción sean mayores que el espacio disponible dentro de los poros. Un ejemplo es la reacción de trans-alquilación bimolecular de dimetilbencenos, en la que la formación del

isómero 1, 3, 5- es obstaculizado, debido al tamaño de la reacción intermedia, que supera el diámetro de poro (Fig. 5 (c)) (19).

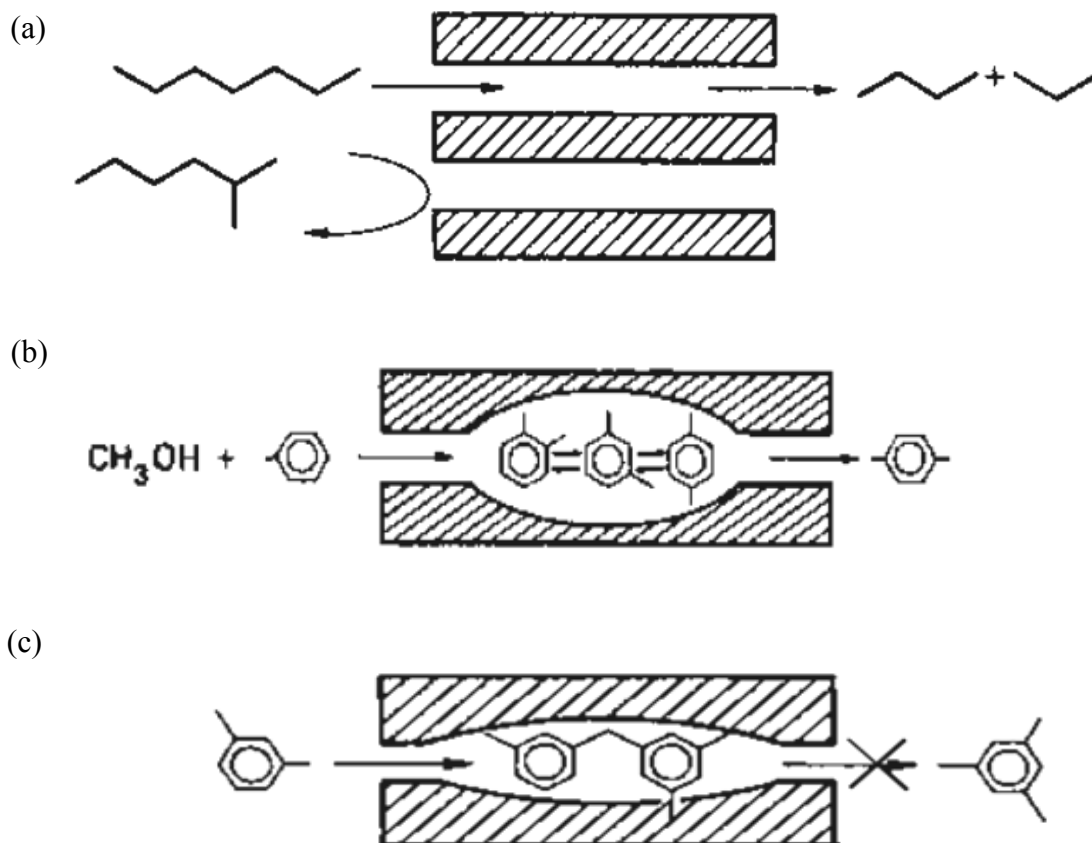


Figura 5. Tipos de selectividad geométrica: (a) Selectividad hacia los reactantes, (b) Selectividad hacia los productos y (c) Selectividad hacia los estados de transición.

La estructura y la selectividad geométrica de las zeolitas hacen que estos sólidos tengan numerosas aplicaciones tanto en la catálisis de procesos de refinación, petroquímica y síntesis orgánica, así como en la separación de mezclas complejas de hidrocarburos. Las aplicaciones más importantes hasta el momento se encuentran en el campo de la catálisis. El descubrimiento de un número importante de nuevas zeolitas así como la posibilidad de modificarlas a través de numerosas maneras: modificaciones de porosidad, de acidez, agregado de fases catalíticamente activas, entre otras, permiten

todavía proveer desarrollos importantes como catalizadores (9).

Síntesis de las zeolitas

A partir de la aplicación industrial de las zeolitas en el año 1950, su síntesis ha tomado un auge tan inusitado, hasta el punto de que hoy día se conocen más de 10.000 patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales. Estos sólidos son sintetizados a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperatura comprendido entre 25 y 300°C (9).

Algunos investigadores han propuesto que la cristalización de las zeolitas se realiza en fase sólida, mientras que otros opinan que ella se realiza en fase líquida. Pero hay quienes indican que ambos mecanismos de cristalización pueden producirse, dependiendo de la naturaleza de los productos de partida. Lo indudable es, que la formación de estos aluminosilicatos cristalinos, generalmente, tienen lugar en un medio bastante complejo el cual contiene de partida al menos una fase sólida y una fase líquida. El caso más frecuente es la cristalización de un gel (9).

Se han propuesto dos tipos de mecanismos: Un mecanismo A, donde la cristalización se produce a través de una reorganización progresiva de la fase sólida del gel sin una participación directa de la solución en dicho proceso. Esta hipótesis hoy en día se encuentra prácticamente descartada. Y un mecanismo B, el cual supone que la formación de cristalización de zeolita se produce en solución. Esta hipótesis asume que la aparición de gérmenes cristalinos y su posterior crecimiento resultan de reacciones de condensación entre algunas especies presentes en solución. Estas especies son suministradas a la solución por disolución de la fase sólida de la mezcla reaccionante, la cual, actúa como un reservorio de reactivos (9).

Las zeolitas suelen sintetizarse mediante un método hidrotermal, puesto que él mismo es particularmente adecuado para el desarrollo de grandes cristales de buena calidad, manteniendo un buen control sobre su composición. La síntesis hidrotermal se puede

definir como un método de síntesis de monocristales que depende de la solubilidad de los minerales en el agua caliente a alta presión. El crecimiento de los cristales se realiza en un aparato que consta de un recipiente de acero a presión, llamado autoclave (20).

En general, una síntesis hidrotermal típica de las zeolitas se puede describir brevemente de la siguiente manera (21):

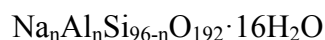
1. Reactivos amorfos que contienen sílice y alúmina se mezclan con una fuente de catión, por lo general en un medio básico (pH alto).
2. La mezcla de reacción acuosa se calienta, a menudo (con temperaturas de reacción superiores a 100°C) en el autoclave.
3. Durante algún tiempo después de elevar la temperatura de síntesis, los reactivos permanecen amorfo.
4. Después de lo anterior “período de inducción”, la zeolita cristalina producto puede ser detectada.
5. Poco a poco, básicamente todo el material amorfo es reemplazado por una masa aproximadamente igual de cristales de la zeolita, que se recupera por filtración, lavado y secado.

La naturaleza de la zeolita viene determinada, básicamente, por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas (9).

Debido a las distintas condiciones de síntesis, se han generado distintos sistemas de poros y cavidades que forman las redes, hasta concebir las 165 redes zeolíticas conocidas en la actualidad (10). Entre ellas existe una denominada ZSM-5 que causa gran interés, debido a sus conocidas aplicaciones catalíticas en un gran número de procesos químicos y petroquímicos (22).

Zeolita ZSM-5

Las zeolitas ZSM-5 reciben también el nombre genérico de zeolita pentasil, que se atribuye a una nueva familia de zeolitas caracterizadas por un alto contenido en silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito). Estas zeolitas, pertenecientes al grupo C₅-T₁, presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



Desde el punto de vista estructural, la ZSM-5 es miembro extremo de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias (9).

La ZSM-5 fue sintetizada por primera vez por Argauer y Landolt, investigadores de la Mobil Oil Corporation, en 1972. Ésta es una zeolita con poro medio (de aproximadamente 0,6 nm) con canales de tres dimensiones, definidos por anillos de 10 átomos de oxígeno, por lo que su estructura corresponde a la MFI (23).

La construcción de la misma se hace a partir de unidades pentasil, las cuales son unidades formadas por ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura 6 (a)). Dichas unidades se enlazan mediante puente de oxígeno para formar cadenas pentasil corrugadas (Figura 6 (b)) que al combinarse, igualmente con ese tipo interacción, conducen a la estructura tridimensional de la zeolita (Figura 6 (c)). Las láminas pentasil adyacentes están relacionadas entre sí por un centro de inversión (24). La estructura resultante es tridimensional de simetría ortorrómbica (9).

La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos paralelos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal y a los que se logra ingresar por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 0,6 nm (Figura 7).

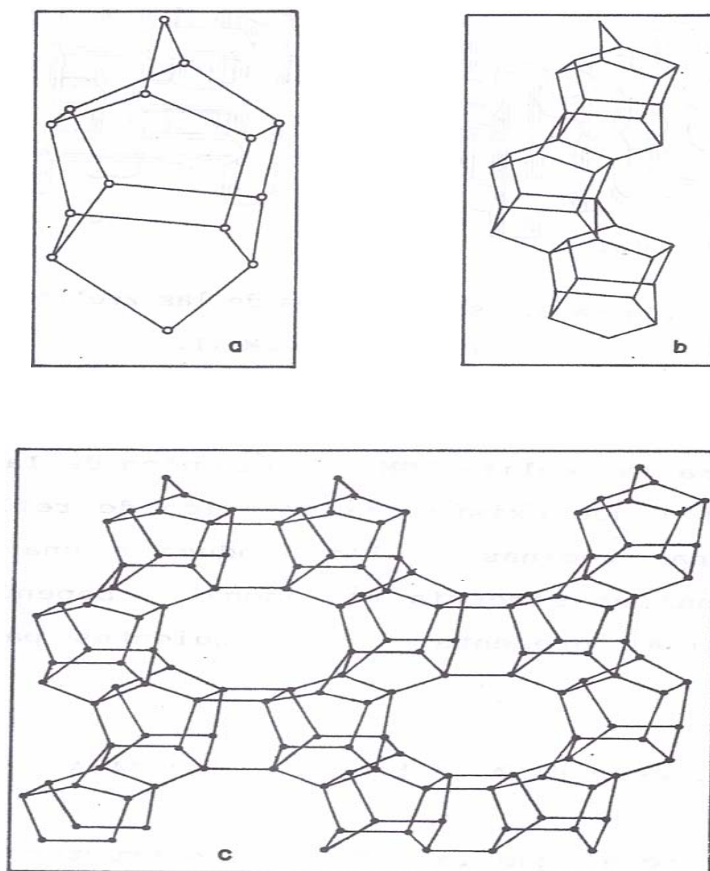


Figura 6. Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5: (a) Unidad pentasil, (b) Cadenas pentasil y (c) Estructura tridimensional de la zeolita.

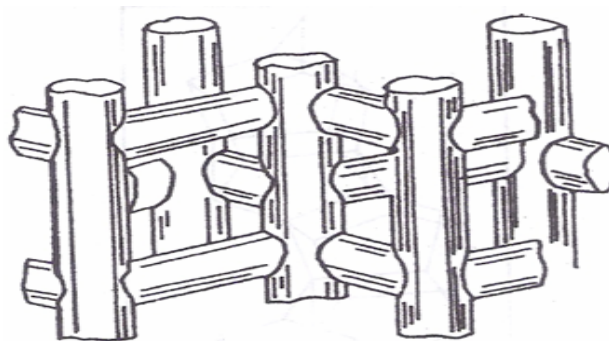


Figura 7. Sistema de poro de la zeolita ZSM-5.

Según ciertos autores, los átomos de aluminio, y por ende los sitios metálicos y/o protónicos, están localizados en la intersección de los canales (25).

Debido a la singular estructura del canal, la estabilidad térmica, la acidez, las propiedades de selectividad de forma, entre todas las zeolitas de poro medio, la ZSM-5 se ha utilizado como absorbentes y catalizadores, y se aplica a los procesamientos petroquímicos, la producción de química fina y separación de líquidos y gases. El aumento de la atención se ha dedicado a la síntesis, propiedades y aplicaciones de la zeolita ZSM-5 (23).

Síntesis de la zeolita ZSM-5 y los factores que influyen

La zeolita ZSM-5 suele sintetizarse a partir de hidrogeles que contiene un agente director de síntesis y los precursores de las especies de silicio y aluminio, en composiciones adecuadas, bajo presión autógena a temperaturas superiores a los 100°C (22). Autores afirman que durante las primeras horas de síntesis se detecta la formación de una fase de gel sólido amorfo, que consiste en partículas con tamaños inferiores a los 10 nm y pueden atribuirse a las unidades primarias que se someten a un proceso de agregación para producir partículas secundarias con un tamaño alrededor de 20 nm. La agregación y zeolitización de las partículas secundarias conducen a la formación de los cristales finales de la zeolita con tamaños en el rango de 50-100 nm (26).

El agente director de síntesis (ADS) es un compuesto orgánico utilizado para la cristalización de las zeolitas altamente silíceas como la ZSM-5, y permiten la formación de las unidades secundarias de construcción que van a favorecer el crecimiento de la estructura zeolítica alrededor de la propia molécula (27). Una variedad de especies orgánicas han sido utilizadas para la síntesis de la ZSM-5, pero el catión tetrapropilamonio (TPA^+) ha sido conocido como el agente director más eficaz (28).

La vía del proceso de cristalización, así como la morfología y las propiedades singulares (tamaño de cristal y distribución) de la zeolita del tipo MFI se ven influenciadas por distintas variables: la fuente de silicio y de aluminio, el contenido de aluminio, la relación ADS/Si y Si/Al, la naturaleza de los cationes presentes en el medio de síntesis, la alcalinidad, la temperatura de cristalización, el contenido de agua, entre otras (29).

Las fuentes de aluminio pueden influir en diferentes aspectos en la cristalización de la ZSM-5, conduciendo a un cambio en las propiedades del producto final. La cristalinidad de zeolita ZSM-5 a partir de mezclas de precursores que contienen diferentes fuentes de aluminio, por ejemplo, aluminato de sodio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio y alúmina, se han estudiado. Las muestras producidas fueron investigadas mediante difracción de rayos X (DRX), SEM, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El material preparado con aluminato de sodio, como fuente de aluminio, fue el que presentó mayor cristalinidad. Sin embargo, con hidróxido de aluminio y alúmina se obtuvieron diferentes fases. Se encontró que el promedio de tamaño de los cristales aumento en el siguiente orden, alúmina < hidróxido de aluminio < sulfato de aluminio < aluminato de sodio. El aumento de superficie en el siguiente orden: sulfato de aluminio < aluminato de sodio < hidróxido aluminio < alúmina, debido al aumento en el porcentaje de cristalinidad de la ZSM-5 (30). Cabe destacar que, según investigadores, la concentración de aluminio provoca una disminución de la tasa de crecimiento de los cristales, en el numero de cristales producidos y en el rendimiento de la ZSM-5 (30).

Es de gran importancia aclarar que las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con ADS diferentes presentan propiedades distintas. Algunos de los efectos del ADS en las propiedades de las zeolitas ZSM-5, fueron estudiados sintetizando zeolitas ZSM-5, con similares relación en mol Si/Al, usando diferentes ADS; n-butilamina, etilamina, isopropilamina, etilendiamina, etanol, etanol-amonio y sin ADS, en condiciones hidrotermales. Las muestras se caracterizaron por DRX, microscopia electrónica de barrido (MEB), desorción de temperatura programada de amoniaco (DTP-NH₃) y medidas de área superficial por el método de BET, a fin de establecer las diferencias de las muestras de ZSM-5. La síntesis de ZSM-5 con ADS orgánicos fue relativamente más fácil que con los no orgánicos y sin ADS, originando materiales más cristalinos. Los resultados de MEB revelaron que las ZSM-5 sintetizadas no presentaban las mismas morfología y tamaño de las partículas. La relación Si/Al experimental y superficie específica BET de la muestra preparada con etanol fue la más baja. Los resultados de DTP-NH₃ mostraron

que la muestra sintetizada sin templante tenía menos sitios ácidos fuertes que otros (23).

En la mayoría de las aplicaciones de la ZSM-5, la disminución del tamaño del cristal tiene un efecto positivo, ya que favorece la difusión de medidas intracristalinas. Se ha observado que el manejo de la temperatura durante la síntesis de los materiales cumple un papel importante en el tamaño de los cristales. ZSM-5 con un tamaño de cristal ultrapequeño (10-20 nm) ha sido preparado por la cristalización hidrotérmica de mezclas de síntesis a bajas temperaturas (70-90°C) y presión atmosférica. En comparación con el convencional, el tratamiento en autoclave conduce a una reducción significativa en el tamaño del cristal, aunque con menores rendimientos, que ha sido asignado a las condiciones suaves utilizados (baja temperatura y presión atmosférica), ya que pueden impedir el crecimiento de los cristales por la agregación /densificación de las unidades primarias en el rango nanométrico. La caracterización de las muestras obtenidas en momentos de síntesis por rayos X y difracción de electrones muestran que eran materiales altamente cristalino, lo que indicó que el tamaño ultra-pequeño de los cristales es compatible con la detección de cristalinidad. Después de la calcinación, la mayoría de los átomos de Al permanecieron coordinados en tetraedros, que es una prueba de su estabilidad. ZSM-5 nanométrico exhibe un área de superficie externa muy alta (por lo general alrededor de 200 m²/g), como consecuencia de sus cristales pequeños, por lo que este material es un catalizador potencialmente interesantes para la conversión de moléculas voluminosas. Por otra parte, autores han concluido que la alta alcalinidad y el agua con alto contenido de cationes alcalinos, como el Na⁺, son factores negativos para obtener cristales pequeños (22).

El tiempo de cristalización también puede influir en diferentes aspectos sobre la ZSM-5 y puede conducir a un cambio en las propiedades del producto final. Se ha demostrado mediante las técnicas de DRX, microscopia de transmisión (MET), FTIR y área superficial de BET, que la muestra sintetizada con un tiempo de cristalización de 45 h presentaron cristales de geometría ortorrómbica y concluyeron que este período de cristalización fue el mejor para la producción de cristales más grandes (55, 6 nm), mayor

grado de cristalinidad (97,4 %) y un área superficial de 360 m²/g (29).

En la síntesis de la zeolita ZSM-5 la relación Si/Al puede influir en sus propiedades morfológicas, ácidas y de tamaño de partícula. Para investigarlo fueron sintetizadas zeolitas con diferentes relaciones Si/Al, las cuales se caracterizaron por DRX, FTIR y MET, determinando que estas propiedades dependían directamente de dicha relación molar utilizada. Se observó que el tamaño de las partículas y el área superficial (según BET) aumentó directamente con la cantidad de silicio y aluminio incorporado en la estructura, influyendo a la vez en la acidez de las zeolitas (31).

Los métodos de preparación de las zeolitas ZSM-5, también, parecen influir en sus particulares características. La identificación de una vía de síntesis adecuada para la zeolita ZSM-5 con propiedades ácidas y diámetros de cristal de aproximadamente 100 nm o menos, se han evaluado mediante cuatro métodos diferentes de preparación. Tres de ellos han sido adoptados de la literatura, y uno fue adoptado por los investigadores. Los materiales fueron sintetizados a partir de mezclas con relación molar Si/Al fija y luego fueron caracterizados por DRX, MEB, anemometría laser y NH₃-TPD. Dos métodos resultaron ser exitosos y reproducibles y según las técnicas de caracterización la distribución del tamaño del cristal y la relación Si/Al pueden ser bien controlados y los productos podrían ser transferidos a la H- ZSM-5 por medios convencionales, sin causar el colapso de la estructura cristalina (32).

Modificación de la zeolita ZSM-5 por intercambio catiónico

Las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos (intercambio catiónico, desaluminación, realuminación, tratamientos hidrotérmicos, entre otros) por medio de las cuales es posible darles las propiedades físicas y químicas deseadas (9).

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambio total o parcialmente de sus cationes de compensación, generalmente Na⁺ y K⁺, por otros cationes. Dicho intercambio conduce a una modificación importante en la acidez, en la

capacidad de absorción y en la capacidad térmica. Mientras las zeolitas sódicas y potásicas son inactivas en reacciones de catálisis ácida, las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos y metales tierras raras presentan una gran actividad catalítica (9).

Siendo las estructuras de las zeolitas extremadamente abiertas, ellas permiten el ataque por ácido de sus átomos de aluminio. La estabilidad de las zeolitas en dicho medio quedará limitada por la solubilidad del aluminio intrarreticular. A esta clase de zeolitas se les denomina zeolitas protónicas y pueden clasificarse en tres grupos dependiendo de la estabilidad de su forma ácida (33): El grupo 1, son las zeolitas que no pueden obtenerse en forma ácida sin colapso en la estructura cristalina. Grupo 2, aquellas que pueden prepararse en forma ácida por intercambio iónico con una solución ácida. Grupo 3, las que pueden obtenerse en forma ácida solamente por método indirecto. Este implica el intercambio de la zeolita con un ión (como por ejemplo NH_4^+), el cual por calentamiento se descompone, originando la zeolita ácida:

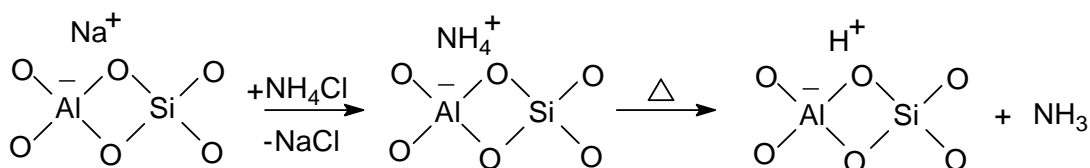


Figura 8. Formación simultánea de la zeolita ácida por intercambio iónico con amonio.

Normalmente, se prefiere el método indirecto para la obtención de la H-zeolita. El intercambio con ácidos conduce a la desaluminaciones, en la mayoría de los casos acompañada de pérdidas de cristalinidad. Aunque aparentemente el proceso de desamoniación es sencillo, éste es sumamente delicado debido a que, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se realice, se pueden producir reacciones de deshidroxilación y de desaluminación (9).

La síntesis de las zeolitas ZSM-5 y las variaciones de los factores que la afectan y modificación en las mismas una vez sintetizadas, han generado que eventualmente sean

adecuadas, o no, como catalizadores y/o absorbentes en determinadas reacciones químicas. A continuación se señalan algunos de los trabajos realizados que demuestran ciertos usos de dicha zeolita:

Se estudiaron las interacciones de moléculas orgánicas con zeolitas de tamaños de poros diferentes (NaY, ZSM-5 desaluminizada y H-ZSM-5). El comportamiento de la absorción de las moléculas fue investigado por medio de ^1H MAS RMN. Las mediciones demostraron que el complejo de interacciones ocurre entre el 2-buteno o acetona y los grupos OH en las zeolitas que también tienen influencia en la actividad de los sitios catalíticos. Durante la absorción de las moléculas en las diferentes zeolitas activadas la ^1H MAS RMN muestran cambios espectroscópicos que se pueden atribuir a la conversión catalítica, donde los sitios ácidos de Brönsted y de Lewis de las zeolitas están involucrados, ya que una transferencia de protones entre los grupos Al-OH-Si y las moléculas de 2-buteno absorbidas pudieron ser fácilmente detectadas (34).

Por otra parte, se han sintetizado zeolitas ZSM-5 con bromuro de tetra-propilamonio como agente director de síntesis bajo tratamiento hidrotermal y posterior trato a 1173 K para observar su actividad catalítica, usando como prueba la oxidación directa del N_2O . Mediante ^1H , ^{27}Al y ^{29}Si RMN se han caracterizado las propiedades de las muestras y dieron evidencia de que las mismas presentaban especies de aluminio adicionales cinco veces coordinadas cuando el producto es tratado a 1173 K y se rehidrata después, lo que arrojó datos claves que demostraron una alta efectividad del catalizador (35).

Zeolitas apoyadas con Pt-Sn se han sintetizado con el fin de tratar de eliminar los nitritos y nitratos en el agua potable por hidrogenación catalítica. Los catalizadores bimetalicos (Pt-Sn/H-ZSM-5) se caracterizaron por reducción de temperatura programada (RTP), quimisorción de H_2 , espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia ^{119}Sn Mössbauer. Las técnicas de caracterización mostraron una disminución significativa en la relación H/Pt con la adición de estaño, mientras que el estaño enriquecía la superficie del catalizador se formaban aleaciones de Pt-Sn y el platino

catalizaba la reducción del estaño. El catalizador Pt-Sn/HZSM-5 puso claramente de manifiesto la alta actividad catalítica para la reducción del nitrato para formar N_2 . En el catalizador bimetalico, el papel de estaño es de reducir el nitrato o nitrito de acuerdo a un proceso redox, mientras que el platino mantiene estaño en estado metálico (36).

Catalizadores soportados en zeolitas H-ZSM-5 que contienen Pt, Pd, Ir, Re, se han utilizado para la hidroconversión del ciclohexeno (CHE). Para el estudio se utilizó un reactor de lecho de flujo continuo de gas H_2 . Se encontró que la hidroconversión del CHE incluyó la dishidrogenación del benceno a través de ciclohexadienos (CHEs) como productos intermedios, su isomerización al carbono 5 del anillo (C_5) que contiene cicloolefinas (metilciclopentenos, MCPEs), seguido de su hidrogenación para formar metilciclopentano (MCPA). Por otra parte, del hidrocrackeo y productos de alquilación (tolueno y xilenos) se encontraron a temperaturas más altas. Las reacciones de hidrogenación y de deshidrogenación no sólo se llevaron a cabo en los sitios metálicos, sino también en los sitios ácidos de la zeolita a temperaturas comparativamente más altas. Las actividades de hidrogenación/deshidrogenación de los metales se encontró en el orden: Pd > Pt > Ir > Re. Sin embargo, el renio fue catalíticamente inactivo en casi todas las medidas de hidroconversión (37).

Una variedad de zeolitas, incluyendo MOR, MCM-22, SAPO-34, SAPO-11, SAPO-5 y ZSM-5 con diferentes relación SiO_3/Al_2O_3 , se utilizaron para catalizar la alquilación de tolueno con metanol para producir el xileno. La actividad catalítica de la zeolita para la alquilación de tolueno es aproximadamente proporcional al número de sus sitios ácidos fuerte, a excepción de SAPO-34 con pequeños canales y MOR con fuerte acidez. Por otro lado, los sitios ácidos para catalizar la alquilación de tolueno son más débiles en la fuerza, pero un poco más fuertes que los de catalizar la reacción de metanol a hidrocarburos. Las zeolitas con canales de anillos de 12 miembros pueden llevar a cabo rápidamente la alquilación del xileno, pero prontamente sufre desactivación por coque. Zeolitas con canales de 8 miembros pueden restringir la alquilación de tolueno, sólo es favorable para la formación de hidrocarburos no aromáticos. Como resultado, las

zeolitas con aberturas de 10 miembros muestran una acidez media-alta, fuerte selectividad y buena actividad catalítica para la metilación del tolueno (38).

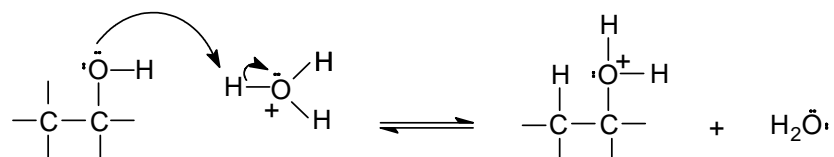
La influencia de la composición (relación molar Si/Al, además de Ga y Pd) y el tamaño del cristal de la zeolita ZSM-5 para la conversión directa de gas de síntesis a los productos de gasolina de alto octanaje con catalizadores híbridos que comprende una mezcla física de un catalizador a base de hierro FTS (KFeCo) fueron estudiados a 310 °C, 20 bar, y $H_2:CO = 1:1$. La presencia de la zeolita alteró la distribución del producto hacia la formación de isoparafinas, una gama de gasolina y aromáticos a través del craqueo, isomerización esquelética, transferencia de hidrógeno y las reacciones de aromatización que ocurren en los sitios ácidos de zeolitas. El alcance de estas reacciones aumentó con la densidad de los sitios ácidos de Brønsted. Una pérdida progresiva de la actividad de la zeolita para las reacciones ácido-catalizada ocurrió con las horas. La estabilidad de la zeolita mejoró sustancialmente al disminuir su tamaño de los cristales. La incorporación de Ga en la zeolita ZSM-5 mejoró la formación de los compuestos aromáticos, pero aumentó la tasa de desactivación de la zeolita, promoviendo reacciones de deshidrogenación que lleva a la formación de coque. Por el contrario, la adición de pequeñas cantidades de Pd a la zeolita ZSM-5 pareció una buena estrategia, junto con la disminución del tamaño de los cristales, para mejorar la vida útil de la zeolita (39).

Los sitios ácidos activos en las zeolitas, que bien pueden ser de Brønsted y/o Lewis, son los responsables de que se desencadenen diferentes tipos de reacciones en el interior de estos aluminosilicatos y así cumplan un rol importante en catálisis ácida y muchas otras aplicaciones. Unas de las reacciones que pueden ocurrir en el interior de este tipo de materiales y que permite determinar su actividad catalítica es la deshidratación de alcoholes, el cual es un método común para la obtención de alquenos y suele ser un proceso reversible. Deshidratación significa literalmente “pérdida de agua” (40).

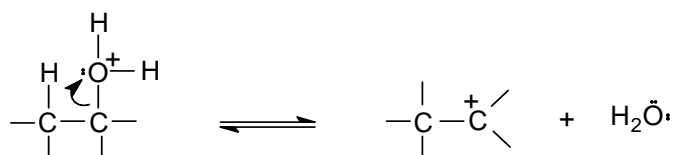
El mecanismo de deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos se parece al

mecanismo de eliminación E1, que se denomina también unimolecular e implica la pérdida de dos átomos o grupo del sustrato para formar un enlace π característicos de los alquenos. En este caso el grupo hidroxilo del alcohol (OH^-) es un pobre grupo saliente, pero la protonación por el catalizador ácido lo convierte en un buen grupo saliente (H_2O). En el segundo paso, la pérdida de agua del alcohol protonado da lugar a un carbocatión. El carbocatión es un ácido muy fuerte y cualquier base débil como el agua puede abstraer el protón en el paso final para formar el alqueno, así como se muestra en la Figura 9 (40).

Paso 1: Protonación del grupo hidroxilo (equilibrio rápido).



Paso 2: Ionización (lento; limitante de la rapidez).



Paso 3: Abstracción de protón (rápido).

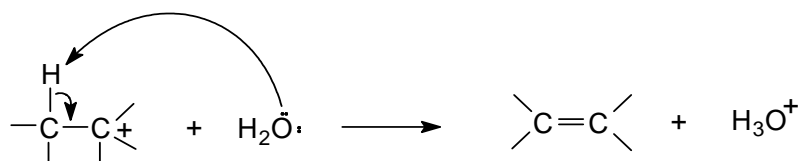


Figura 9. Mecanismo de la deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos.

Como en otras reacciones E1, la deshidratación de alcoholes sigue un orden de reactividad que refleja la estabilidad del carbocatión: los alcoholes terciarios reaccionan más rápidamente que los secundarios y los alcoholes primarios son los menos reactivos

(40).

En vista de que estos materiales tiene interesantes propiedades catalíticas y que en su preparación el agente director de síntesis es uno de los elementos más importantes, ya que orienta hacia la estructura cristalina en la cual se formaran los sólidos, su morfología y en sus actividades catalíticas, en el presente Trabajo de Grado se sintetizaron aluminosilicatos zeolíticos con diferentes ADS y relaciones molar Si/Al, para evaluar sus diferentes propiedades y obtener catalizadores que sean más activos y adecuados en reacciones de química fina.

METODOLOGÍA

La realización del estudio de las zeolitas preparadas con diferentes agentes directores de síntesis y su actividad catalítica en reacciones de química fina consistió en una serie de etapas: primero fueron sintetizados los aluminosilicatos usando como ADS el bromuro de tetra-propilamonio (TPA^+Br^-) y tri-propilamina (TPA), bajo relaciones Si/Al de 40 y 60 con y sin condiciones hidrotermales. Posteriormente, fueron caracterizadas por técnicas fisicoquímicas a modo de apreciar sus propiedades y características. Seguidamente fueron activadas mediante un intercambio catiónico con amonio, con el fin de conferirle propiedades ácidas, para finalmente realizar la determinación de la actividad catalítica, usando como prueba la deshidratación de un alcohol.

Síntesis de los catalizadores

La síntesis de los catalizadores fue realizada, con y sin tratamiento hidrotermal, y consistió principalmente en la preparación y mezcla de tres soluciones, como se explica a continuación:

Solución 1 (fuente de silicio). Fue preparada disolviendo 8,00 g de hidróxido de sodio en 80 ml de agua desionizada en un beaker de 500 ml. Luego, se agregó a la solución 6,00 g de óxido de silicio, lentamente, bajo agitación constante y calentamiento a 60°C , aproximadamente, hasta completa disolución. Posteriormente, la misma, se dejó enfriar a temperatura ambiente en continua agitación magnética.

Solución 2 (fuente de aluminio). Se obtuvo mezclando en un beaker de 250 ml 2,15 g de hidróxido de sodio en 60 ml de agua desionizada. Seguidamente, se le agregó muy lentamente la fuente de aluminio (0,93 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para una relación Si/Al de 40, y 0,62 g para una relación Si/Al de 60) disuelto en una pequeña cantidad de agua desionizada, bajo agitación magnética fuerte hasta lograr la homogeneidad de la solución.

Solución 3 (agente director de síntesis). Se elaboró disolviendo simplemente el agente director de síntesis seleccionado en 60 ml de agua desionizada que contenía disuelto 0,8 g de NaOH, en un beaker de 1 litro. Los ADS utilizados fueron el bromuro de tetrapropilamonio y tetrapropilamina, de los cuales se tomarán las cantidades de 5,43 g y 4 ml, respectivamente.

Una vez preparadas todas las soluciones, la fuente de aluminio se agregó lentamente a la solución del agente director de síntesis, con agitación magnética constante. Luego, a esta mezcla le fue adicionada la fuente de silicio, muy lentamente y, con agitación constante. Seguidamente, a la solución final se le ajustó el pH a aproximadamente 9,5 con la adición de H₂SO₄ diluido, y dejó agitando por un espacio de 2 horas. El gel resultante se introdujo en el autoclave y fue llevado a la estufa a 100°C por 48 horas. El autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto contenido en él se filtró, lavó con 4 porciones de 250 ml de agua destilada, y posteriormente se secó en la estufa a 70°C por toda la noche. Finalmente, el sólido resultante se calcinó en una mufla a 550°C por 16 horas, para obtener los aluminosilicatos zeolíticos con diferentes agentes directores de síntesis y con relaciones en mol Si/Al de 40 y 60.

Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

A modo de justificar las propiedades y mejoras catalíticas de los variados materiales aluminosilicatos preparados con diferentes agentes directores de síntesis, se les sometió a pruebas de caracterización fisicoquímicas, las cuales suministraron información acerca de su composición superficial, carácter estructural, área superficial y composición química elemental. Las técnicas que se utilizaron fueron las siguientes:

Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, dando lugar al fenómeno de difracción, lo cual hace que se

genere un patrón de reflexiones que es característico para cada material, por lo que se considera como una huella dactilar de las sustancias. Dicho patrón puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación (41):

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (\text{Ec.1})$$

donde:

λ = Longitud de la onda de los rayos X.

n = Orden de reflexión.

θ = Ángulo de difracción.

d = Distancia entre los planos.

La interacción de los rayos X con la materia en estado cristalino permite la identificación de la sustancia estudiada, ya que aporta información acerca de la red o de las fases cristalinas. Además, se pueden diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimar el tamaño de las partículas. Con el fin de obtener todos estos parámetros para los aluminosilicatos se empleará un difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 con radiación $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ y una velocidad de paso utilizando $0,02^\circ/\text{segundo}$, con un barrido de $2-40^\circ/2\theta$.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz infrarrojo cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula (42). Aunque la espectroscopia infrarroja había sido utilizada previamente en el estudio de algunas zeolitas, no fue sino a partir de 1971 con la aparición de la

correlación FK, que la espectroscopia IR se generalizó como técnica de caracterización estructural de las zeolitas, siendo hoy en día una de las más utilizadas para tal fin, rebarcando a la vez información acerca de las modificaciones estructurales, relación intrarreticular y cambios en el orden estructural (9). Con este propósito se utilizó un espectrofotómetro de Fourier Magna-IR 560, marca Nicolet.

Medidas del área superficial por el modelo de Langmuir

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer, figura 10), lo cual indica el completo llenado de los poros con el adsorbato, que comúnmente es el nitrógeno, a presiones relativamente bajas ($P/P_0 \leq 0,15$). Aunque, inicialmente, este tipo de isoterma fue asignada a una absorción en monocapa, hoy en día, se sabe que la misma es características de una adsorción en multicapas en sólidos microporosos, donde el valor límite de la absorción refleja el completo llenado de los microporos, permitiendo determinar el área superficial del material poroso analizado (9). Los cálculos se realizan utilizando la respectiva ecuación de Langmuir (Ec.2):

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{Ec.2}$$

donde p es la presión del gas o su concentración y K es la constante de adsorción de Langmuir.

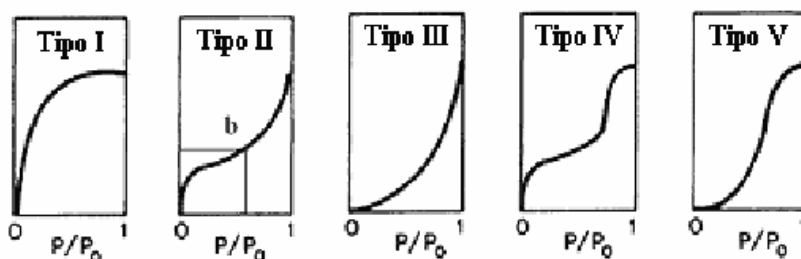


Figura 10. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer.

Para la revelación del parámetro antes mencionado de los materiales sintetizados se aplicó el modelo de Langmuir (adsorción de nitrógeno) utilizando un porosímetro ASAP 2010 marca Micromeritics.

Microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a emisión dispersiva de rayos X (EDX)

La microscopia electrónica de barrido permite elucidar las características físicas de las muestras problemas, entre ellos, la forma, tamaño, aspecto y textura. La caracterización de morfológica y química de las muestras es pieza clave para su estudio. Es por esto que tanto las imágenes (micrografías), como los análisis semi-cuantitativos a nivel elemental, se llevaron a cabo a 15 kV utilizando un equipo de EDX de marca Thermo Scientific Ultradry, que posee una resolución específica de 129, y puede comenzar a determinar a partir del átomo de Be, con un sistema de Análisis Espectral NSS versión 2.1, adaptado a un microscopio de barrido marca Hitachi modelo S-800 FE.

Activación de los aluminosilicatos mediante intercambio catiónico con amonio

El intercambio catiónico conduce a una modificación importante en la acidez de las zeolitas, haciendo que presenten una gran actividad catalítica. Con el fin de conseguirlo para los aluminosilicatos sintetizados, éstos fueron sometidos a intercambio catiónico con amonio. Para ello se tomó, aproximadamente, un gramo de cada material y fue mezclado con 100 ml de una solución de NH_4Cl 1 mol/l, en un Erlenmeyer de 250 ml, bajo agitación magnética constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Seguidamente, los sólidos fueron filtrados, lavados y secados en la estufa a 70 °C por toda la noche y posteriormente calcinados a 500 °C por 4 horas.

Medidas de actividad catalítica de los aluminosilicatos activados

La prueba de actividad catalítica fue realizada colocando 250 mg de cada catalizador y 4 ml del alcohol (1-dodecanol) en un microreactor de 25 ml, el cual fue cerrado herméticamente y, posteriormente, fue introducido en la estufa a 200°C por 4 horas.

Trascurrido el tiempo los microreactores fueron retirados de la estufa y dejaron enfriar a temperatura ambiente. El líquido producido, libre de sólidos, fue decantado y analizado por espectroscopia infrarroja y luego por cromatografía de gases con la finalidad de ver el porcentaje de conversión del alcohol.

Cromatografía de gases (CG)

Esta herramienta se utiliza ampliamente para identificar los componentes de mezclas que contengan un número limitado de compuestos. En esta técnica la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna cromatográfica. La elución se genera por el flujo de una fase móvil de gas inerte, produciéndose la separación de los componentes de la muestra según sus diferencias de polaridades, los cuales son detectados y registrado mediante señales expuestas en un cromatograma (18). Con el propósito de saber el porcentaje de conversión de las muestras que se obtendrán en el estudio de la actividad catalítica en este trabajo, se empleó un cromatógrafo de gases Varian Saturn 2000/CG/MS/MS 4890D, con una columna SP-Sil 8 CB 3m·0,25 mm·0,25 µm, utilizando helio como gas de arrastre, con un flujo constante de 100 ml/min. El horno inició a 50°C y permaneció a esa temperatura durante 9 min. Posteriormente se incrementó a 30°C/min hasta alcanzar los 90°C, permaneciendo a esta temperatura durante 18 min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras sintetizar los distintos aluminosilicatos zeolíticos le fueron realizadas una serie de caracterizaciones fisicoquímicas haciendo uso de la técnica de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, área superficial por el modelo de Langmuir, microscopia electrónica de barrido y la actividad catalítica a través de cromatografía de gases. A continuación se muestran los resultados arrojados por cada una de las técnicas mencionadas.

Análisis por difracción de rayos X (DRX)

A partir de este análisis fue posible obtener los difractogramas de los diferentes materiales zeolíticos sintetizados en un rango de $2-40^\circ/2\theta$, la cuales se pueden apreciar en la Figura 11. En todos ellos se alcanza observar patrones de difracción que constan de cuatro reflexiones de mayor intensidad, ubicadas específicamente entre $7-9^\circ$ y $22-25^\circ/2\theta$, que corresponden a los planos (101), (200), (501) y (303). Dichos planos son característicos de la unidad básica de construcción llamada pentasil, que al unirse sucesivamente entre sí forman la celda unidad MFI, que suele ser asociada a zeolitas tipo ZSM-5.

Los difractogramas obtenidos para los materiales preparados bajo condiciones hidrotermales demuestran que todos ellos exhiben una misma estructura zeolítica, denominada MFI. Por lo tanto, se puede decir que bajo estas condiciones, ambos ADS utilizados promocionaron tetraedros estables para la formación de la unidad básica pentasil, que conllevó a la obtención de materiales ZSM-5 altamente cristalinos. Como lo manifestaron las reflexiones basales ubicadas entre 7 y $9^\circ/2\theta$, al ser intensas y agudas. En cambio, los materiales zeolíticos sintetizados sin condiciones hidrotermales, presentaron difractogramas que expresan la obtención de estructuras totalmente amorfas. Debido a que no observaron reflexiones definidas y características de estructuras cristalinas de una zeolita en específico; por lo que no se continuaron analizando sus propiedades fisicoquímicas ni catalíticas. A partir de estos resultados, se puede decir que

el método de síntesis hidrotermal influyó considerablemente en la formación de los cristales característicos de la zeolita ZSM-5. Esto ocurre porque en la síntesis hidrotermal se da un mejor empaquetamiento de agregados moleculares originados por la interacción electrostática entre el ADS y la fuente inorgánica, debido a las presiones ejercidas en el autoclave.

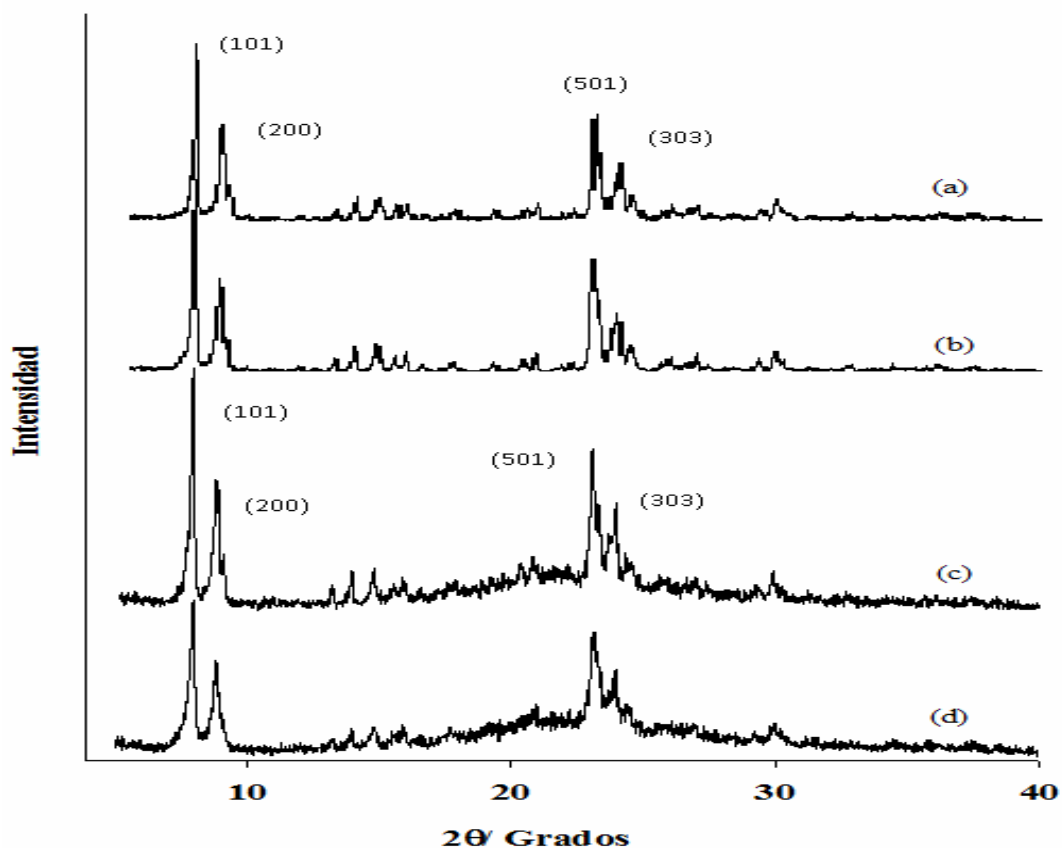


Figura 11. Difractogramas de los aluminosilicatos sintetizados con: (a) TPA (60), (b) TPA (40), (c) TPA⁺ (60) y (d) TPA⁺ (40).

Al comparar los difractogramas mostrados en la Figura 11, se estima que los materiales preparados con tri-propilamina adoptaron estructuras altamente cristalina y con un orden estructural elevado. Sin embargo, es notorio que los catalizador sintetizados con TPA⁺, a pesar de que también son cristalinos, presentaron cierta amorficidad, la cual se puede identificar por las reflexiones indefinidas, representativas a la sílice amorfa, situadas

entre los 22 y 25°/2θ. Su aparición puede atribuirse a la remoción de átomos de silicio del esqueleto cristalino del material durante su calcinación, según la reacción mostrada en la Figura 12, dando origen a zeolitas con menor orden estructural. De esta manera queda en manifiesto la fuerte función directora de la amina en la cristalización de las zeolitas, ante el catión amonio cuaternario.

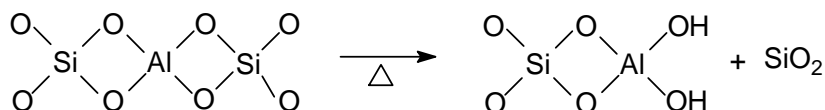


Figura 12. Remoción de Si de la estructura de la zeolita ZSM-5 por calcinación.

A través de los difractogramas también se logró observar que las zeolitas sintetizadas con relación en mol Si/Al 40 presentaron reflexiones un poco menos intensas que las sintetizadas con relación Si/Al 60. Esto es indicativo de una menor cristalinidad en las estructuras de los materiales, como consecuencia de un incremento de la cantidad de aluminio agregada al gel de síntesis. Se produce un mayor desorden estructural por deformaciones en las redes cristalinas, que en ocasiones colapsan parcial o totalmente por su expansión. Esto ocurre debido a que la distancia interplanar se hace más grande, puesto que la longitud del enlace O-Al (1,72Å) es mayor a la del enlace Si-O (1,65Å), ocasionando que el esqueleto cristalino del sólido, formado por enlaces Si-O-Al, se deforme progresivamente a medida que aumenta la cantidad de aluminio. De esta manera, se obtienen sólidos con estructura poco ordenada, con un empaquetamiento poco compacto de los cristales y con baja simetría y cierta amorficidad.

Otros de los efectos causados por la incorporación de átomos de aluminio a los catalizadores, se pueden ver al detallar los difractogramas de la Figura 11. Donde se encuentra que, el respectivo al material elaborado con el ADS neutro y relación en mol Si/Al 40 se encuentra un poco desplazado a ángulos menores en comparación con el que posee relación en mol Si/Al 60. Esto era de esperarse, debido a que al aumentar la distancia interplanar las reflexiones se desplazan a ángulos menores, según la ecuación de la ley de Bragg (Ec.1). Sin embargo, este efecto no se logra apreciar entre los

difractogramas correspondientes a los materiales sintetizados con el ADS catiónico. Ésto puede asociarse a la presencia de amorficidad en los mismos, sobre todo en el que posee relación Si/Al 40, las cuales hacen que sus estructuras se contraigan y cuando se someten a difracción de rayos X, se observan sus reflexiones a los mismos grados. A partir de estas observaciones se puede decir que, en este caso, el TPA⁺ no crea sitios tetraédricos tan estables como la TPA para la cristalización y retención de la estructura del material zeolíticos, ante la incorporación de átomos de aluminio, generándose amorficidad.

Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)

En esta técnica de análisis es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO₄ y AlO₄ o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica. Las vibraciones se asignan en general a los grupos TO₄ y a los enlaces T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representen un promedio de la composición Si/Al y de las características de enlace del átomo central T. De este modo en un espectro FTIR de una zeolita se presentaran dos tipos de vibraciones: vibraciones internas de los tetraedros TO₄, que son insensibles a las modificaciones estructurales y vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, los cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraédricos simétricos.

Los espectros FTIR para las distintas zeolitas ZSM-5 sintetizadas se pueden apreciar en la Figura 13. En estos se logran distinguir bandas intensas de adsorción características de este tipo de materiales. La banda que se encuentra a aproximadamente 3451 cm⁻¹ se asocia a las vibraciones de estiramiento (stretching) de los enlaces silanoles (Si-OH), la cual a su vez se encuentra solapada por la banda de estiramiento del enlace O-H del agua, que está presente en estos catalizadores a consecuencia de su gran poder adsorbente. Se logra corroborar la presencia de dicha sustancia en estos sólidos, por la banda ubicada a aproximadamente 1636 cm⁻¹, la cual se atribuye a la deformación (bending) del enlace O-H presente en la misma. Otras de las bandas intensas observables son las que se ubican entre los 1000 y 900 cm⁻¹ que están igualmente solapadas y se

relacionan con las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. Asimismo se puede estimar la banda afiliada a la formación de los enlaces Si-O-Al a 794 cm^{-1} .

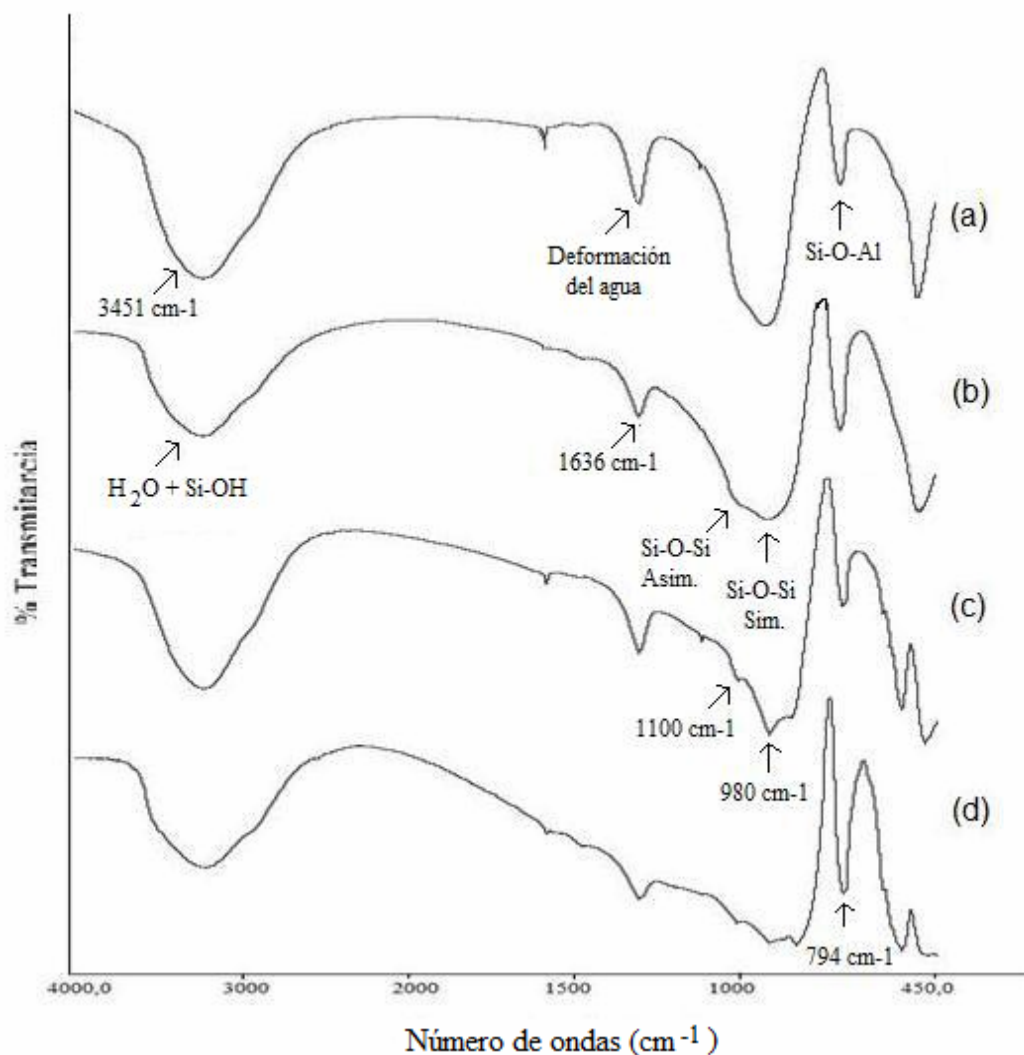


Figura 13. Espectros de infrarrojo de los aluminosilicatos sintetizados con: (a) TPA (60), (b) TPA (40), (c) TPA⁺ (60) y (d) TPA⁺ (40).

Al observar detalladamente los espectros infrarrojos englobados en la Figura 13, es apreciable que para los materiales con relación en mol Si/Al 40, la banda debida a la estructura silícea ubicada entre los $1100\text{ y }900\text{ cm}^{-1}$, se hacen menos intensas y con ello más anchas. Esto debido a que dicha estructura sufre una reorganización al ser

reemplazados átomos de silicio por átomos de aluminio, lo que promueve la disminución de los enlaces Si-O-Si y el consecuente aumento de enlaces Si-O-Al. La banda situada a los 794 cm^{-1} confirma el incremento de este tipo de enlaces (Si-O-Al) en la red silícea, al ser más pronunciada cuando mayor cantidad de aluminio es incorporado al gel de síntesis.

Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX)

Los aluminosilicatos, como su nombre lo indica, constan de átomos de aluminio, silicio y oxígeno. Con la aplicación de esta técnica fue posible ratificar la presencia de estos componentes en los catalizadores y a su vez determinar semi-cuantitativamente su proporción.

Tabla 3. Análisis químico de los catalizadores tipo ZSM-5.

Material	% Si	%Al	% O	Si/Al Exp.
ZSM.5 (TPA) (60)	35,76	0,52	63,72	66,31
ZSM.5 (TPA) (40)	33,84	0,99	65,17	32,96
ZSM.5 (TPA ⁺) (60)	37,42	0,63	61,95	57,28
ZSM.5 (TPA ⁺) (40)	35,03	0,83	64,14	40,69

La Tabla 3 muestra que verdaderamente los variados materiales elaborados contienen los elementos antes mencionados en diferentes proporciones, pero en porcentajes poco variable entre cada catalizador.

Según la Tabla 3, todas las zeolitas adquirieron relaciones molares Si/Al cercanas a las teóricas, pudiéndose decir que ambos agentes directores de síntesis dirigen la incorporación de las especies principales en sus cuerpos cristalinos. Sin embargo, cabe destacar, que el material sintetizado con tri-propilamina y relación Si/Al 40, presentó una relación más baja de lo esperado; con un valor de 32,96. Esto posiblemente ocurrió, porque el ADS pudo haber permitido una mayor incorporación de átomos de aluminio en el material, situación que se certifica por presentar el más alto de los porcentajes de Al, entre todos los catalizadores.

Análisis del área superficial por el método de langmuir

La absorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), lo cual indica un casi completo llenado de los poro a presiones relativamente bajas y permiten la determinación del área superficial de la zeolita. Al aplicar este método de caracterización a los aluminosilicatos sintetizados se logró obtener sus áreas superficiales, que se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Área superficial de los distintos aluminosilicatos sintetizados.

Material	Área superficial de Langmuir (m²/g)
ZSM.5 (TPA) (60)	336
ZSM.5 (TPA) (40)	303
ZSM.5 (TPA ⁺) (60)	327
ZSM.5 (TPA ⁺) (40)	316

Al observar la Tabla 4, se aprecia que los distintos aluminosilicatos presentaron áreas superficiales relativamente altas, considerando el rango característico para este tipo de materiales, el cual oscila entre los 330 y 380 m²/g. Además, se hace evidente una disminución inversamente proporcional del área de los materiales y el porcentaje de aluminio presente en los mismos. Dicho comportamiento se debe a que hay un aumento de masa de los catalizadores directamente relacionado con la mayor cantidad de átomos del metal aluminio incorporado a los sólidos por unidad de área. Estos últimos ocupan gran parte del área superficial interna de los materiales, y en ocasiones causan el colapso de muchos de estos espacios, lo que distorsiona la red porosa y conlleva a la obtención de zeolitas con bajo orden estructural y poca área superficial.

Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)

A partir de los resultados arrojados por microscopia electrónica de barrido fue posible analizar la morfología de los distintos materiales sintetizados, que se mostraran a continuación.

Las Figuras 14 y 15 muestran las micrografías para la ZSM-5 sintetizada con TPA en relación Si/Al de 60 y 40, respectivamente. La primera expone que la morfología de los cristales de esta zeolita es esférica, y que los mismos, a su vez, se encuentran inmersos en un conglomerado de pequeñas partículas, que en conjunto forman como una especie de esponja. En cambio, la Figura 15 exhibe que este tipo de materiales presenta una morfología irregular, al mostrar partículas con formas alargadas y puntiagudas, otras esféricas y algunas con forma de nubes, en las que resaltan zonas claras muy ricas en aluminio e indican una buena incorporación del metal. Mientras que, también, es evidente que adoptan tamaños que varían en un amplio rango en la escala de los micrómetros, observándose desde partículas muy grandes hasta las más pequeñas.

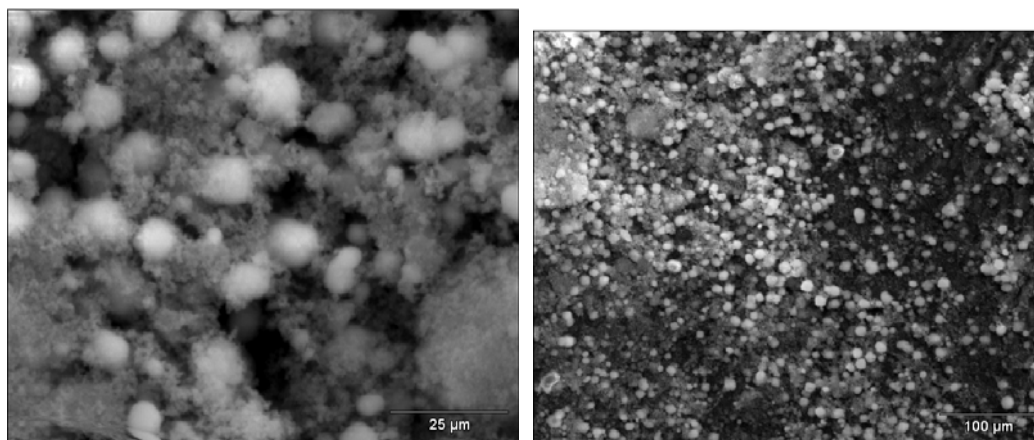


Figura 14. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA (60).

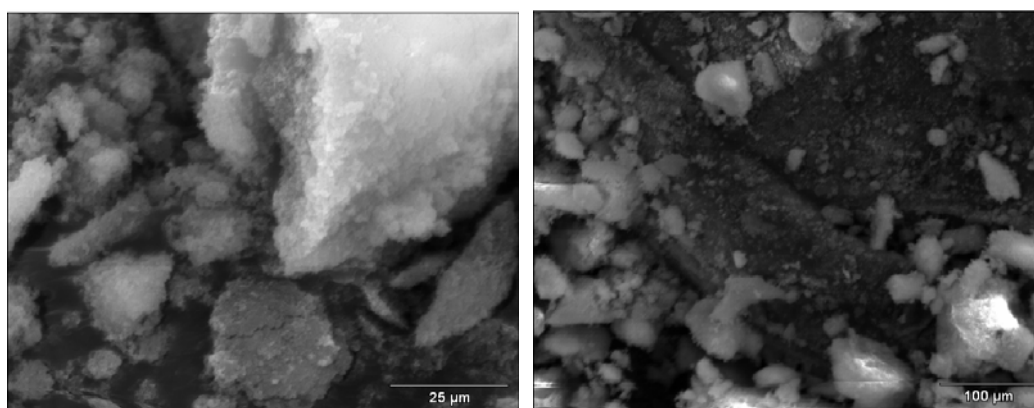


Figura 15. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA (40).

Por otro lado, las Figuras 16 y 17 exponen las morfologías de los materiales sintetizados con el catión tetra-propilamonio en relaciones Si/Al de 60 y 40, correspondientemente. Como se puede ver en las figuras mencionadas, ambos tipos de ZSM-5 presentan morfologías irregulares, pero en la sintetizada con relación Si/Al de 60 se observan pocos cristales con forma de cubo con tamaños próximos a los 100 μm y muchos con forma de hojuelas de dimensiones cercanas a los 25 μm . Mientras tanto, la ZSM-5 de relación Si/Al 40 presenta un conglomerado de partículas de formas variadas entre esféricas, cubicas, en forma de nubes y alargadas.

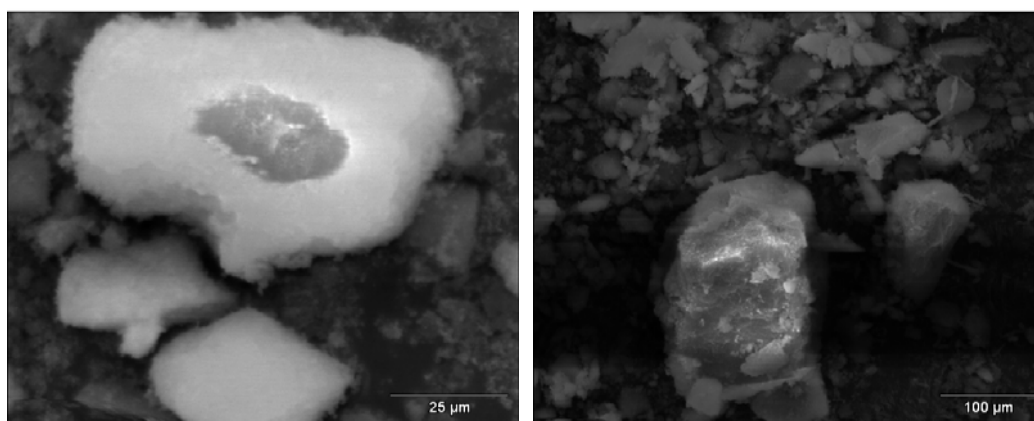


Figura 16. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA⁺ (60).

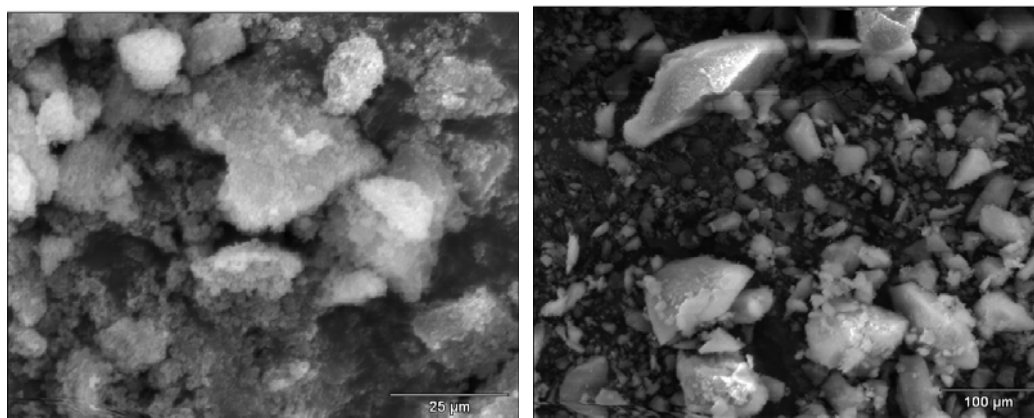


Figura 17. Micrografía electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5 TPA⁺ (40).

Es evidente al observar las micrografías mostradas anteriormente, que las morfologías de los materiales fue diferente. Debido a que se trabajó bajo las mismas condiciones de

síntesis, excepto por la variación del agente director de síntesis y la relación en mol Si/Al, se puede decir que fueron éstos los factores que provocaron las diferentes morfologías, comprobándose que esta característica depende notablemente de las condiciones de síntesis y en específico de los reactivos utilizados. En cuanto al ADS, la diferencia de morfología pudo ser causada por los diferentes tamaños y formas geométricas de los mismos, puesto que así la manera de llenado de los canales del ADS son diferentes y de esta forma el crecimiento y orientación de los cristales también es diferente, produciendo consecuentemente las variaciones en las morfologías.

Actividad catalítica de los aluminosilicatos a través de la deshidratación del 1-dodecanol

La deshidratación de un alcohol comúnmente se realiza con un ácido concentrado, como el ácido sulfúrico y/o el ácido fosfórico, para obtener el alqueno respectivo, puesto que éstos ácidos actúan como catalizadores y agentes deshidratantes. Sin embargo, al activar las zeolitas, es decir, al conferirles propiedades ácidas, ellas pueden actuar como estos ácidos y deshidratar alcoholes de manera similar. Aquí, los átomos de aluminio presentes en el cuerpo cristalino de las zeolitas cumplen un papel importante, debido a que son ellos lo que ocasionan que se generen los sitios ácidos en él mismo para compensar la carga del átomo metálico y lograr la neutralidad.

Con el propósito de determinar la actividad catalítica de los aluminosilicatos activados y su selectividad, se utilizaron como catalizadores en la deshidratación del alcohol 1-dodecanol, cuyo mecanismo de reacción se aprecia en la Figura 9. Los resultados se observaron al realizar el análisis por FTIR y CG del alcohol de partida y los productos de la deshidratación, que se observaran a continuación.

El espectro IR con transformada de Fourier del alcohol de partida, se muestra en la Figura 18, donde se observan bandas características de este tipo de sustancia.

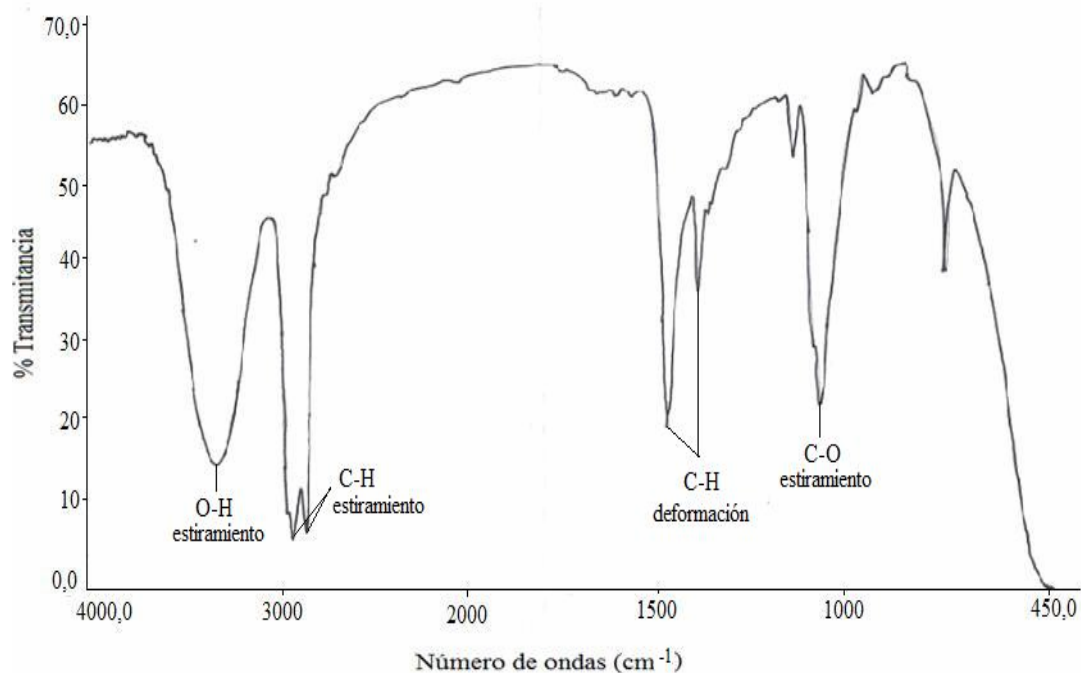


Figura 18. Espectro FTIR del 1-dodecanol utilizado en la prueba catalítica.

Si se compara el espectro de IR anterior (Figura 18) con los mostrados en la Figura 19, los cuales pertenecen a los productos obtenidos después de la deshidratación del alcohol seleccionado, se observa a simple vista la aparición de una pequeña pero muy importante y reveladora banda alrededor de los 1600 cm⁻¹. Ésta no se aprecia en el espectro del alcohol de partida, y constituye a la tensión del doble enlace C=C. Por lo tanto se certifica que ocurrió la deshidratación del alcohol, y con ello la formación del 1-dodeceno. Sin embargo, es notoria también, la persistencia de la banda correspondiente al grupo O-H del alcohol, lo cual indica que pudo haber quedado una porción del alcohol sin reaccionar. También, es posible que se produjera la formación de alcoholes de cadenas más cortas, como producto de un craqueo catalítico o isomerización de la molécula o bien por ambas reacciones en paralelo, y por esta razón siga apareciendo la banda debida al enlace O-H. Además no se puede descartar el hecho de que no ocurriera una deshidratación completa por el envenenamiento de los catalizadores, ya que el alcohol utilizado tiene una cadena lo suficientemente larga como para causarlo.

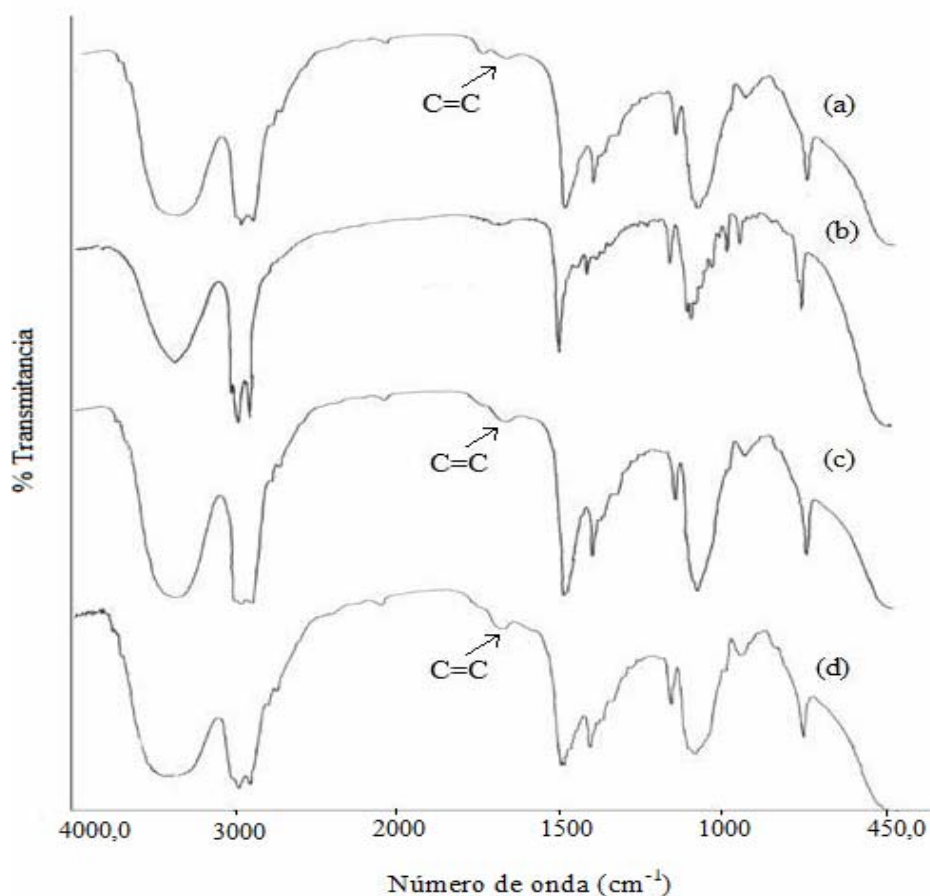


Figura 19. Espectros FTIR de los productos de la prueba de actividad catalítica usando el aluminosilicato sintetizado con: (a) TPA (40), (b) TPA (60), (c) TPA⁺ (60) y (d) TPA⁺ (40).

De los espectros FTIR expuestos en la Figura 19, puede notarse que todos exhiben las mismas bandas, incluyendo la banda correspondiente al enlace C=C del alqueno, sólo que unas son más intensas y anchas que en otros. Sin embargo, cabe resaltar, que el producto de la deshidratación usando el catalizador sintetizado con TPA (60) no muestra una banda significativa, debida al doble enlace del alqueno. Esta situación claramente revela que no ocurrió la formación del 1-dodeceno por deshidratación del alcohol. En cambio los demás actuaron muy bien como catalizadores ácidos en la deshidratación del 1-dodecanol.

Con el fin de obtener el porcentaje de conversión del 1-dodecanol y saber cuál de ellos

resultado ser el más activo, se realizó un análisis por cromatografía de gases. Mediante las áreas de las señales y la aplicación de la Ec. 3, se obtuvieron los siguientes porcentajes (Tabla 5).

$$\% \text{ conversión} = \left(1 - \frac{A_E}{A_0} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

donde A_0 es el área de la señal del alcohol de partida y A_E es el área de la señal del alcohol después de haber sufrido transformación catalítica.

Tabla 5. Porcentaje de conversión del alcohol al usar los aluminosilicatos activos.

Muestra	% de conversión
ZSM.5 (TPA) (60)	99,61
ZSM.5 (TPA) (40)	96,97
ZSM.5 (TPA ⁺) (60)	100,00
ZSM.5 (TPA ⁺) (40)	6,17

Según la Tabla 5, los catalizadores fueron muy activos, a excepción del sintetizado con TPA⁺ (40), que arrojó un porcentaje de conversión del alcohol de 6,17% a pesar de mostro buena área superficial. Este comportamiento puede asociarse a la poca disposición de los sitios ácidos activos del catalizador, como consecuencia del poco orden estructural, debido a la presencia de material amorfo y al posible colapso de la red zeolítica por la mayor incorporación de átomos de aluminio. Con esto se ratifica que la obtención de áreas superficiales grandes no implica del todo la directa accesibilidad del sustrato a los sitios ácidos activos del catalizador y posterior conversión.

A través de la Tabla 5, también se puede apreciar que existe una relación inversa entre el porcentaje de conversión del alcohol y la cantidad de aluminio incorporado al catalizador. Así, los catalizadores con relación molar Si/Al 60, presentan los mayores porcentajes de conversión, alcanzándose en una ocasión un 100% de conversión. Esto se debe a que estos materiales exhibieron estructuras altamente cristalinas y muy ordenadas, ya que con la poca incorporación de aluminio en su esqueleto cristalino, se

evitan las deformaciones por expansión y logra que los sitios ácidos activos de Brønsted generados, sean más accesibles y ocasionaran una mayor conversión catalítica.

Para averiguar cuan selectivos eran los catalizadores, se obtuvieron cromatogramas de gases para el 1-dodecanol y para los productos de su deshidratación con los diferentes materiales. El cromatograma del alcohol de partida se ilustra en la Figura 20, y se puede apreciar una señal intensa, indicativo de una alta abundancia, a un tiempo de 32,58 minutos, que se asocia al 1-dodecanol y otras pequeñas señales correspondiente a impurezas presente en el mismo.

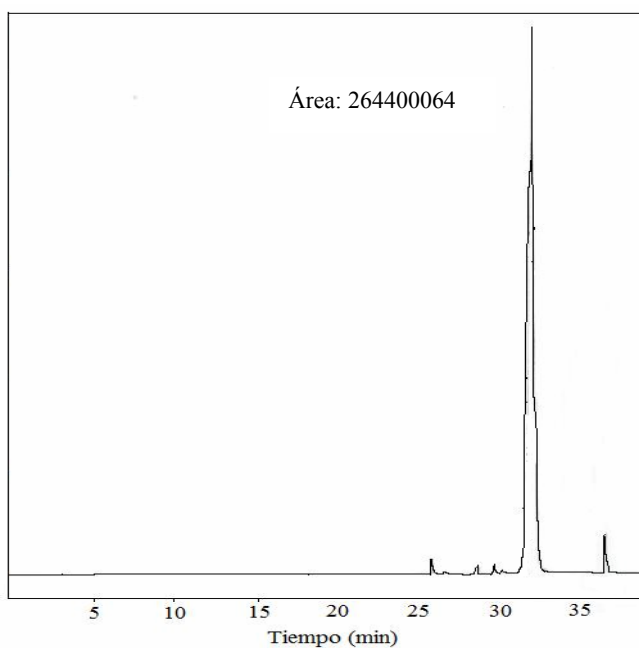


Figura 20. Cromatograma de gases del 1-dodecanol.

Los cromatogramas de gases para los distintos productos de la prueba de actividad catalítica con las zeolitas ZSM-5, se revelan en las Figuras 21 y 22. En líneas generales, se observa que los catalizadores tuvieron buena actividad catalítica en la deshidratación y transformación del alcohol, aunque unos fueron más efectivos que otros. Se logra ver que además de una deshidratación pudo haber ocurrido otro tipo de reacciones, debido a que se observan diferentes señales a distintos tiempos de retención. Las Figuras 21 (b) y

22(a) y 22(b) además de mostrar posiblemente la señal asociado al 1-dodeceno a, aproximadamente, un tiempo de retención de 28,50 minutos, muestran señales en otros tiempos menores, que por esta razón pueden asociarse a moléculas más pequeñas que el alcohol deshidratado, posiblemente por la ocurrencia de un craqueo catalítico. En cambio la ZSM-5 TPA (60) (Figura 21 (a)) exhibe muchas señales a excepción de la asociada al 1-dodeceno. Dicha diferencia puede deberse a que esta zeolita pudo promover el fraccionamiento del alcohol antes de que ocurriera la quimisorción, obteniéndose por lo tanto diferentes productos.

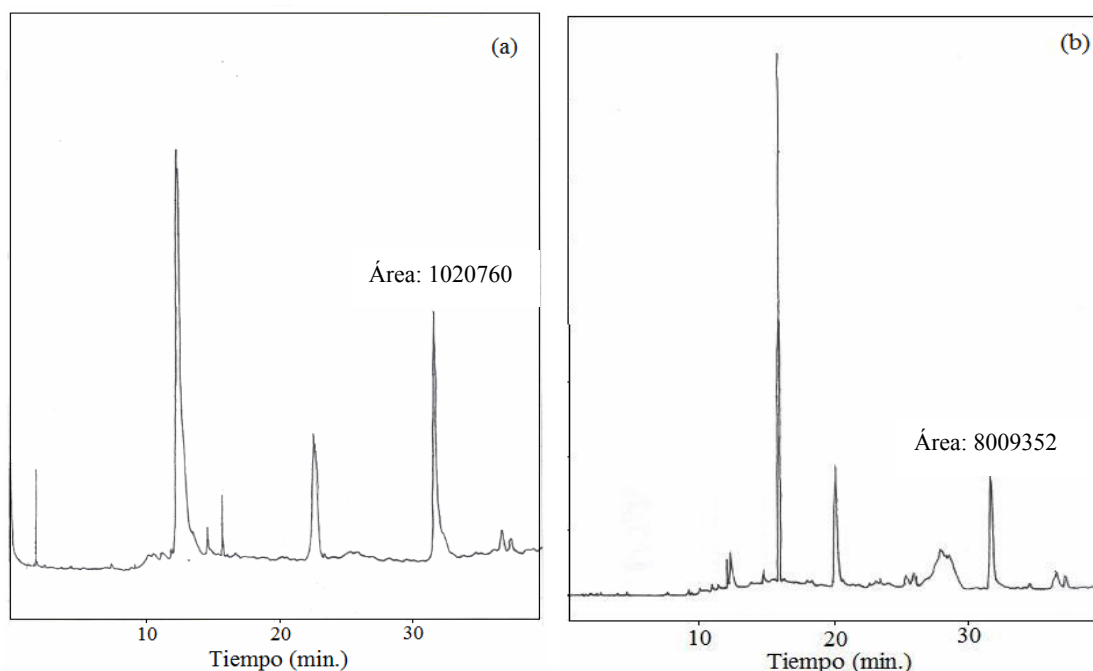


Figura 21. Cromatogramas de gases de los productos de la prueba de actividad catalítica haciendo uso de los catalizadores sintetizado con tri-propilamina con relación en mol Si/Al: (a) (60), (b) (40)

A partir de las señales puestas en evidencia en los cromatogramas de la Figura 21, se puede decir que los catalizadores preparados con tri-propilamina resultaron ser muy poco selectivos, al observarse en sus cromatogramas muchas señales, que indican la formación de variadas sustancias. Mientras que los sintetizados con tetra-propilamonio son muy selectivos en cuanto a los productos, al promover la formación de pocas

moléculas diferentes, como se puede observar mediante sus cromatogramas (Figura 22). Finalmente, se puede decir que los agentes directores de síntesis tienen una importante influencia en las diferentes propiedades de los catalizadores, incluyendo la propiedad de selectividad geométrica, que depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros.

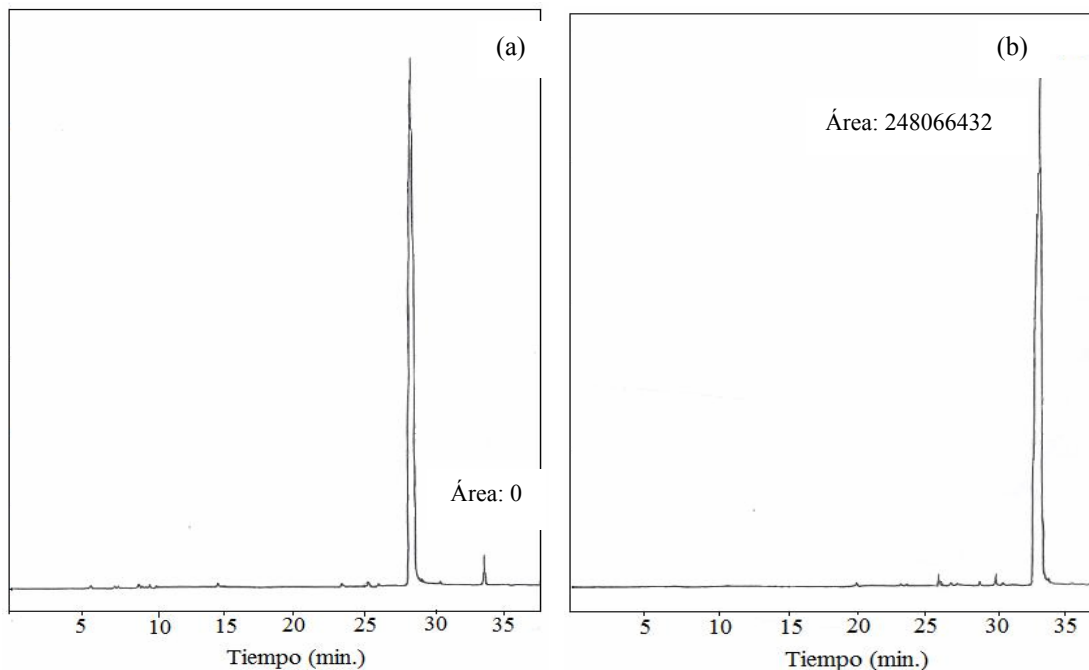


Figura 22. Cromatogramas de gases de los productos de la prueba de actividad catalítica haciendo uso de los catalizadores sintetizado con tetra-propilamonio con relación en mol Si/Al: (a) (60), (b) (40)

CONCLUSIONES

Mediante los análisis por DRX, se observó que, bajo condiciones hidrotermales, ambos ADS promocionan la misma estructura cristalina MFI, asociadas a zeolitas ZSM-5.

La aplicación del método de síntesis hidrotermal es clave para la formación de los cristales de la zeolita ZSM-5.

El agente director de síntesis causa efectos en la cristalinidad de los catalizadores. La TPA promueve la formación de estructuras zeolíticas más cristalinas que el TPA⁺, por la generación de tetraedros más estables.

La cristalinidad de las zeolitas disminuye con el aumento de la cantidad de átomos de aluminio incorporado, mostrando cierta amorficidad por la expansión y distorsión del esqueleto de cristalino.

Por FTIR se observó la disminución de las bandas asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si de la red silícea de los materiales, con el aumento de la cantidad de aluminio incorporada. Esto, debido a la mayor formación de enlaces Si-O-Al, lo cual se ratificó con el aumento de la banda debida a estos enlaces.

A través de EDX se logró corroborar la existencia de las especies más importantes de este tipo de catalizadores (Al, Si y O), encontrándose una buena correlación entre las relaciones en mol Si/Al experimentales y teóricas.

Las áreas superficiales de los aluminosilicatos fueron relativamente altas con valores superiores a los 300 m²/g y se vieron afectadas por la relación Si/Al utilizada, obteniéndose áreas superficiales mayores cuando menor era la proporción de Al.

Mediante MEB se encontró una variada morfologías de los cristales para los diferentes

catalizadores y con ello se pudo comprobar que tanto el ADS como la relación Si/Al utilizada en la síntesis, interfieren notablemente en esta caracterización.

A partir de los espectros FTIR realizados a los productos de la deshidratación del 1-dodecanol se pudo observar la formación una banda alrededor de los 1600 cm^{-1} , que confirmó la formación de un alqueno, posiblemente el 1-dodeceno. A excepción de la ZSM-5 (TPA) (60).

Los catalizadores sintetizados son muy activos, mostrando porcentajes de conversión muy altos, exceptuando la ZSM-5 (TPA⁺) (40) que tuvo baja actividad catalítica.

Por medio de CG se observó que los productos de la deshidratación del alcohol, son una mezcla de distintas sustancias, donde se halla el 1-dodeceno. Por lo tanto pudieron haber ocurrido, además de una deshidratación, una serie de reacciones distintas.

Los catalizadores elaborados con TPA⁺ resultaron ser muy selectivos en cuanto a los productos, a diferencia de los sintetizados con TPA que, promovieron la formación de diversas sustancias.

Las zeolitas ZSM-5 sintetizadas bajo las mismas condiciones a excepción del ADS y la relación Si/Al, presentaron evidentemente características fisicoquímicas y catalíticas muy diferentes, por lo que realmente estos factores interfieren en gran medida en sus propiedades.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gates, B.; Katzer, J. y Shuit, G. 1979. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill. New York.
2. Ball, D. 2004. *Fisicoquímica*. International Thomson Editores. México.
3. Blanco, J. y Linarte, R. 1989. *Catálisis*. Tercera edición. Editoriales Trillas. México.
4. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press. Oxford.
5. Satterfield, C. 1980. *Heterogeneous catalysis in practice*. New York McGraw Hill Company. USA.
6. Martínez, A. 2000. *Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico*. Trabajo de pregrado. Centro de química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
7. Flores, Z. 2005. *Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrodesulfuración de tiofeno*. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
8. Urrego, S.; Bernal, C.; Mesa, M.; Lopez, B. y Sierra, L. 2007. *Caracterización de materiales sólidos porosos mediante termoporometría*. Departamento de química, Universidad tecnológica de Pereira. Colombia.
9. Giannetto, G. 1990. *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica. Venezuela.
10. Gomez, L. 2006. *Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos*. Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Departamento de Química-Física aplicada, Universidad Autónoma de Madrid. España.
11. Kumar, N.; Masloboischikova, O.; Kustov, L.; Heikkila, T.; Salmi, T. y Murzin, D. 2006. Synthesis of Pt modified ZSM-5 and beta zeolite catalysts: Influence of ultrasonic irradiation and preparation methods on physico-chemical and catalytic properties in pentane isomerization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 122-130.

12. Soualah, A.; Berkani, M. y Chater, M. 2004. Synthèse et caractérisation des zeolites de type ZSM-5. *C.R. Chimie*, 7: 713-720.
13. Gutiérrez, M. 2003. *Zeolitas. Características y propiedades*. México.
14. Pujado, R.; Rabo, J. y Genbicki, S. 1992. Acid function in zeolites. Recent progress. *Cat. Today*, 13: 113.
15. Auerbach, S; Carrado, K. y Dutta, P. (ed). 2003. *Handbook of zeolite science and technology*. Editorial Marcel Dekke, Inc. New York.
16. Ozaki, J; Takahashi, K; Sato, M. y Oya, A. 2005. Preparation of ZSM-5 nanoparticles supported on carbon substrate. *Carbon*, 44: 1243–1249.
17. Bastardo, E. 1997. *Synthesis and characterization of modified mesoporous molecular sieves*. Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemistry, University of Cambridge, Corpus Christi.
18. Dimitrova, R; Gunduz, G; Dimitrov, L; Tsoncheva, T; Yialmaz, S. y Urquieta, E. 2004. Acidic sites in beta zeolites in dependence of the preparation methods. *Journal of Molecular Catalysis*, 214: 265–268.
19. Forni, L. 1998. Estandar reaction tests for microporous catalysts characterisation. *Catalysis Today*, 41: 221-228.
20. O'Donoghue, M. 1983. *A guide to man-made Gemstone*. Gran Bretaña.
21. Cundy, C. y Cox, P. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82: 1–78
22. Aguado, J.; Serrano, D.; Escola, J. y Rodriguez, J. 2004. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. *Microporous and mesoporous materials*, 75: 41-49.
23. Sang, S; Fuxiang, Ch; Zhongmin, L; Changqing, H; Yanli, H. y Lei, X. 2004. Difference of ZSM-5 Zeolites synthesized with various templates. *Catal Today*, 93-95: 729-734.

24. Čejka, J.; Bekkum, H.; Corma, A. y Schüth, F. (eds). 2007. *Introduction to zeolite science and practice*. ELSEVIER. Oxford.
25. Dejaifve, P.; Vadrine, J.; Bolis, V. y Derouane, E. 1980. Properties and application of zeolites. *J. Cat.*, *63*: 331.
26. Van Grieken, R.; Sotelo, J.; Menéndez, J. y Melero, J. 2000. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Micropor. Mesopor. Mater.*, *39*: 135–147.
27. Beck, J.; Varutli, J.; Roth, W.; Leonowicz, M.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J. y Schlenker, J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal template. *J. Am. Chem. Soc.*, *114*: 10834-10846.
28. Cheng, Y.; Wang, L.; Li, J.; Yang, Y. y Sun, X. 2005. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, *59*: 3427–3430.
29. Mohamed, R; Fouad, O. y Ibrahim, I. 2005. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Materials Letters*, *59*: 3441–3444.
30. Ismail, A; Mohamed, R; Fouad, O. y Ibrahim, I. 2006. Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources. *Cryst. Res. Technol*, *41*: 145 – 149.
31. Shirazi, L.; Jamshidil, E, y Ghasemi, M. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and cristal size. *Cryst. Res. Technol*, *43* (12): 1300-1306.
32. Reding, G.; Mäurer, T. y Kraushaar-Czarnetzki, B. 2003. Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, *57*: 83-92.
33. McDaniel, C. y Maher, P. 1976. *Zeolite chemistry and catalysis*. Washington.
34. Winfried, B. y Dieter, M. 2001. ¹H MAS NMR Studies of Molecules Adsorbed on Activated Zeolites. *Journal of Catalysis*, *202*: 421–426.

35. Kanellopoulos, J.; Ungerb, A.; Schwieger, W. y Freude, D. 2006. Catalytic and multinuclear MAS NMR studies of a thermally treated zeolite ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 237: 416–425.
36. Rodriguez, R.; Pfaff, C.; Melo, L. y Betancourt, P. 2005. Characterization and catalytic performance of a bimetallic Pt–Sn/HZSM-5 catalyst used in denitratation of drinking wáter. *Catalysis Today*, 107–108: 100–105.
37. Aboul-Gheit, A.; Aboul-Fotouh, S. y Aboul-Gheit, N. 2005. Hydroconversion of cyclohexene using catalysts containing Pt, Pd, Ir and Re supported on H-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 283: 157–164.
38. Zhu, Z.; Chen, Q.; Xie, Z.; Yang, W. y Li, C. 2006. The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88: 16–21.
39. Martínez, A. y López, C. 2005. The influence of ZSM-5 zeolite composition and cristal size on the in situ conversion of Fischer–Tropsch products over hybrid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 294: 251–259.
40. Wade, L.G. 2003. *Química orgánica*. Quinta edición. Pearson Prentice Hall. España.
41. Jenkins, R. y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry*. John Wiley. New York.
42. McMurry, J. 2008. *Química orgánica*. Sexta edición. Cengage Learning Editores, S.A. México.

43. Hidalgo, B. 2003. Introducción a la microscopía electrónica de transmisión. Curso teórico-práctico. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, Universidad de Oriente, Cumaná.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ESTUDIO DE CATALIZADORES ALUMINOSILICATOS ZEOLÍTICOS PREPARADOS CON DIFERENTES AGENTES DIRECTORES DE SÍNTESIS Y SUS ACTIVIDADES CATALÍTICAS EN REACCIONES DE QUÍMICA FINA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Hidalgo, Edihtcel	CVLAC	19.538.137
	e-mail	Edihtcel-18@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

ZSM-5
Agente director de síntesis
Relación en mol Si/Al
Actividad catalítica

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron aluminosilicatos zeolíticos, con y sin condiciones hidrotermales, con los ADS bromuro de tetra-propilamonio y tri-propilamina, usando sílice y nitrato de aluminio como fuente de silicio y fuente de aluminio, respectivamente, en relación en mol de 40 y 60. La actividad catalítica de los mismos fue medida con la deshidratación del 1-dodecanol. Según los resultados de DRX, bajo condiciones hidrotermales, ambos ADS promocionaron la misma red zeolítica tipo MFI, asociadas a zeolitas ZSM-5. Mientras que, sin estas condiciones se obtuvieron estructuras totalmente amorfas y exaltaron la importancia de la aplicación de este método de síntesis para la obtención de estructuras zeolíticas altamente cristalinas. Con el ADS TPA, las reflexiones fueron más intensas y definidas, lo que reveló la fuerte función directora de la amina en la cristalización de las zeolitas ante el catión TPA^+ , y éstas, a su vez, disminuyeron su intensidad con una mayor incorporación de aluminio. El ADS y la cantidad de Al influyeron notablemente en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Dicha influencia pudo ser observada, además, en las áreas superficiales y características morfológicas de los materiales. En la prueba de actividad catalítica, las zeolitas fueron muy activas, a excepción de la ZSM-5 (TPA^+) (40) que solo convirtió un 6,17% del alcohol. En cuanto a la selectividad, los elaborados con TPA^+ resultaron ser muy selectivos a diferencia de preparados con TPA, que según CG, promovieron la formación de diferentes sustancias, las cuales podrían atribuirse a la ocurrencia de otro tipo de reacciones. Las condiciones hidrotermales, el ADS y la relación en mol Si/Al intervinieron en la cristalización, características fisicoquímicas y propiedades catalíticas de los aluminosilicatos sintetizados.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Bastardo, Ernesto	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10.460.755
	e-mail	<i>ernieluis@hotmail.com</i>
	e-mail	
Velazco, Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.975.901
	e-mail	<i>Evelazco98@hotmail.com</i>
	e-mail	
Márquez, Edgar	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	14.064.155
	e-mail	<i>eamarquez@udo.edu.ve</i>
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	03	26
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-Hidalgofermin.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química.

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Química.

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *[Firma]*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUNTELO
Secretario



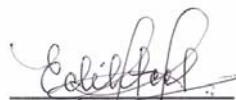
C.C.: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

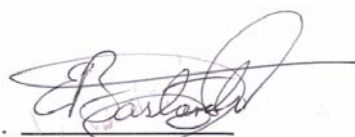
Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".



Hidalgo, Edjhtcel
Autor



Bastardo, Ernesto
Asesor