



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE LA ZEOLITA MCM-22 COMO
CATALIZADOR ALTERNATIVO EN LA
ALQUILACIÓN DE BENCENO CON OLEFINAS
LIGERAS**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS ÁNGEL BRIONES JUÁREZ



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. MARTIN G. HERNÁNDEZ LUNA

VOCAL: PROF. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SECRETARIO: PROF. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS

1er. SUPLENTE: PROFA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

2º SUPLENTE: PROFA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**EDIFICIO E. POSGRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA. L-223.
LABORATORIO EN INVESTIGACIÓN DE PROCESOS.**

ASESOR:

Jorge Alcaraz Cienfuegos

SUSTENTANTE:

Luis Ángel Briones Juárez

Agradecimientos.

Agradezco a mi familia todo el apoyo incondicional que se me ha brindado ya que sin ellos hubiera sido imposible llegar hasta este punto cumbre de mi vida.

A esos profesores que marcaron mi camino y que se merecen mi respeto y admiración pues dejaron una parte de ellos en cada enseñanza adquirida. En especial a mí Tutor Jorge Alcaraz Cienfuegos, por ser siempre profesor para mí, de quien aún me falta por aprender.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Especial a la Maestra Cecilia Salcedo Luna por los trabajos realizados que permitieron dar forma y sustento a esta Tesis.

Dedicatorias.

Dedicada a todas las personas que conforman mi familia.

Con todo mi cariño a mis padres y hermano, así como el resto de mi familia.

Dedicada a mis siempre constantes y mejores amigos: Alfonso Mayrén, Misael Ramírez, Eduardo Miguel Cornejo, Juan Carlos Ortega y su familia por permitirme entrar a su hogar, ya que durante 7 años han sido el desahogo y alivio del tedio y frustraciones que se me han presentado en la vida esperando sean muchos años más; sin olvidar a mi estimada María Fernanda Correa por permitirme ser su cómplice y poder aprender de otras tantas cosas de su gran baúl de conocimientos para ser usado en el momento adecuado; y claro sin olvidar a mi buena amiga y compañera Lesly Alejandra Oliveros quien me tendió su mano en los inicios de esta travesía. Y a la recientemente conocida Señorita Erika Amézquita por haberme permitido conocerla y trabajar juntos.

A esas pequeñas personas que le dieron sentido a mi misión en la vida y esperando haya dejado en ellos un poco de mí para formarlos como buenos profesionistas: Alicia Hernández, Astrid García, Claudia Morales, Ilse Hernández, Isis Castro, Verónica Rodríguez Muñiz, Guillermo Cauich, Kevin Trejo, Oliver Funabazama, Paola Nogales, Bernabé Bustamante y Leslie Morales.

***"Todo se puede en esta Vida..." Basta con fijar las metas....
El universo siempre está conspirando en cada decisión que uno toma.***

Nomenclatura

ADE	Agente Director de Estructura.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
Dp	Diámetro de Poro.
DRX	Difracción de Rayos X.
EDS-X	Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X Ray).
FCC	Fluid Catalitic Cracking (Desintegración Catalítica Fluidizada).
H-M1	Muestra Ácida 1.
H-M2	Muestra Ácida 2.
H-M3	Muestra Ácida 3.
HMI	Hexametenimina.
IR	Infrarrojo.
ITQ-2	Instituto de Tecnología Química-2.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
IZA	Asociación Internacional de Zeolitas (International Zeolite Association).
MCM-22	Mobil Composite of Matter-Twenty Two.
MCM-36	Mobil Composite of Matter-Thirty Six.
MFI	Mobil Five.
MWW	Mobil Twenty Two.
P-MCM-22	Precursor MCM-22.
RX	Rayos X.
SEM	Scanning Electron Microscopy.
Sg	Superficie Específica.
TEOS	Orto Silicato de Tetraetilo (Tetraethylortosilicate).
TPA	Tetrapropilamonio.
TPD	Desorción a Temperatura Programada (Termoprograming Desorption).
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación.
V	Volúmen.
ZSM-5	Zeolite Soconi Mobil-5.

Resumen	1
Introducción.	2
Objetivo:	3
Capítulo I. Antecedentes.	5
I.1. Zeolitas.	5
I.1.1. Características y propiedades generales	5
I.1.1.1. Estructura	5
I.1.1.2. Características Ácido-Base.	7
I.1.1.3. Aplicaciones.	8
I.1.2. Síntesis de Zeolitas.	8
I.1.3. Clasificación y tipos de Zeolitas.	11
I.1.4. Sólidos laminares.	13
I.1.4.2. Zeolitas laminares.	14
I.2. Zeolita MCM-22.	15
I.2.1. Características estructurales.	16
I.2.2.2. MCM-36	20
I.2.2.3. ITQ-2	20
I.2.3. Síntesis de la Zeolita MCM-22.	21
Capítulo II. Desarrollo Experimental.	27
II.1. Reactivos, material y equipos para la síntesis.	27
I.1. Procedimiento.	28
I.1.1. Síntesis.	29
I.1.2. Decationización y Acidificación de la zeolita.	31
I.1.2.1. Intercambio Iónico.	31
I.1.3. Calcinación	32
I.2. Técnicas de Caracterización.	32
I.2.1. Difracción de Rayos X, DRX.	32
I.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo, IR.	34
I.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.	35
I.2.4. Análisis Textural.	37
I.2.5. Quimisorción Selectiva de Amoniacó.	40

I.2.6.	Desorción a Temperatura Programada, TPD.....	41
I.2.7.	Análisis Químico.....	42
Capítulo III.	Resultados y Análisis.....	45
III.1.	Parámetros estudiados: Superficie específica, Distribución de tamaño de poro, Porcentaje de Cristalinidad, Pureza, densidad de sitios ácidos.....	45
III.2.	Efecto del tiempo de maduración.....	48
III.3.	Efecto de la relación Si/Al.....	53
III.4.	Efecto de la temperatura de Síntesis.....	58
III.5.	Efecto en la variación de las concentraciones del resto de los reactivos.....	62
III.5.1.	Variación de la concentración del Agente Director de Estructura, HMI.....	62
III.5.2.	Variación de la concentración de Agua.....	64
III.5.3.	Variación de la concentración de Sodio.....	68
III.6.	Acidez.....	74
III.6.1.	Determinación de la Fuerza ácida mediante TPD-NH₃. ...	75
III.7.	Actividad Catalítica. (Pruebas preliminares).....	77
III.7.1.	Reacción de Alquilación de Benceno con Propileno.....	77
Capítulo IV.	Conclusiones.....	85
Anexo A.	I
Anexo B.	VI
Apéndice.	XIV

Resumen

El estudio y desarrollo de nuevos materiales catalíticos sólidos ha sido de gran importancia en el progreso de la industria química.

Dentro de la gran variedad de catalizadores, las zeolitas tienen un gran potencial y constituyen una clase importante de catalizadores heterogéneos en diversas áreas en la industria química.

Una de las problemáticas actuales es el manejo del benceno debido a sus características carcinógenas el cual está presente en la gasolina.

La Zeolita MCM-22 ha presentado gran interés debido a sus características estructurales y químicas las cuales varían de acuerdo a sus condiciones de síntesis. Este material presenta gran potencial como catalizador y así erradicar el benceno presente en la gasolina.

En el presente trabajo se estudian y establecen los parámetros operativos para producir un material zeolítico de tipo MCM-22 de propiedades específicas para distintas aplicaciones en catálisis ácida.

Se plantearon hipótesis sobre el comportamiento estructural de los sólidos sintetizados en función de los cambios en las variables de síntesis, obteniéndose resultados que validaron o rechazaron las hipótesis; además se realizaron pruebas preliminares de actividad catalíticas efectuando reacciones de alquilación de Benceno con Propileno con buenos resultados en conversión y selectividad hacia el monoalquilado, dando pauta para desarrollar el diseño de experimentos que conlleven a un correcto modelamiento cinético y del proceso de alquilación.

Introducción.

A través de las décadas, la industria química se ha venido desarrollando en función de mejorar los procesos ya sea para: la optimización del uso de la energía o la disminución los efluentes contaminantes u obtención de productos con mejor calidad con la menor cantidad de recursos a utilizar de manera segura o mediante la implementación de nuevos y más eficiente catalizadores, etc.

En la actualidad la mayor parte de los productos que consumimos se obtiene a través de transformaciones químicas en las que intervienen procesos catalíticos (más del 90%), lo que ha dado la pauta para desarrollar y diseñar materiales catalíticos sólidos que permitan ser aplicados en áreas específicas y así lograr la obtención de los productos deseados. Es por eso que el estudio y desarrollo de estos materiales ha sido de gran importancia en el desarrollo de la industria química. Ya hace unos años que se han mejorado y creado este tipo de materiales, con el fin de aumentar la calidad de los productos a obtener. Recordemos que existen una gran variedad de catalizadores que de acuerdo a sus características fisicoquímicas, tienen una finalidad sobre un proceso dado. Entre esta gran variedad, *las zeolitas tienen un gran potencial como catalizadores ácido-base y constituyen una clase importante de catalizadores heterogéneos tanto en la industria química fina, farmacéutica y en la refinación de petróleo, además, son ampliamente utilizados como adsorbentes y soportes para catalizadores, así como en la adsorción de gases residuales y residuos de tratamiento de agua.*^[1]

La preparación de un material zeolítico es de gran importancia en la estructura final y por ende sus propiedades químico-físicas que puedan ser aplicables a uno o varios procesos, pues, depende de las transformaciones químico-físicas y las leyes que gobiernan dichas

transformaciones, así como variables de proceso: presión, temperatura, etc., y parámetros como concentración, acidez y tiempo, y en algunos casos el equipo de preparación.

Una de las Zeolitas que ha presentado mayor interés en los últimos años es la MCM-22 cuyas características le han atribuido aplicaciones que van desde alquilación de compuestos Aromáticos, isomerización, FCC, etc.^[2-6]. Así también se ha interesado en la modificación del precursor laminar de este material para la obtención de otros con la finalidad de ser aplicados en otros procesos. Además de aprovechar este sólido como soporte para otros catalizadores que sean bifuncionales.

En el presente trabajo se estudian y establecen los parámetros operativos para producir un material zeolítico de tipo MWW de propiedades específicas para distintas aplicaciones en catálisis ácida, principalmente, en la disminución de la concentración de Benceno en el producto de Reformación de Naftas mediante el uso de Gas de Síntesis proveniente de las plantas FCC rico en olefinas simples (etileno y propileno), para obtener así una gasolina dentro de especificaciones internacionales.

Objetivo:

Establecer una metodología y los parámetros operativos: temperatura, presión, composición y tiempo, para sintetizar un material zeolítico cuyas características texturales y químicas permitan llevar a cabo principalmente reacciones de alquilación de compuestos Aromáticos con Olefinas ligeras como etileno y propileno con alta selectividad. Así como dar pauta para la búsqueda de nuevos catalizadores en base a esta metodología y/o modificaciones, para llevar a cabo reacciones de interés industrial.

Bibliografía:

1. Corma, Avelino. Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura* No. CLXXXVII, 83-102. 2011.
2. Moliner, Manuel. *Síntesis de nuevos materiales microporosos mediante técnicas de alta capacidad "High-Throughput"*. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. 2008.
3. Laredo, Georgina., Castillo, J. Jesús., et. al. Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Comparison of Beta and MCM-22 catalysts. *Applied Catalysis A: General*. No. 413-414, 140-148. 2012.
4. Corma, Avelino., Gonzáles-Alfaro, V., Orchilles, A.V. Catalytic cracking of alkanes on MCM-22 zeolite. Comparison with ZSM-5 and beta zeolite and its possibility as an FCC cracking additive. *Applied Catalysis A: General*. No. 129, 203-215. 1995.
5. Corma, Avelino., Martínez-Triguero, Joaquín. The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. *Journal of Catalysis*. No. 165, 102-120. 1997.
6. Dumitriu, E., Meloni, D., Monaci, R., Solinas V. Liquid-phase alkylation of phenol with *t*-butanol over various catalysts derived from MWW-type precursors. *Comptes Rendus Chimie*, No. 8, 441-456. 2005.

Capítulo I. Antecedentes.

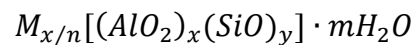
I.1. Zeolitas.

I.1.1. Características y propiedades generales

I.1.1.1. Estructura.

Las Zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son silicoaluminatos con elementos de los grupos I y II como cationes, y poseen una variedad de propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua, propiedad que da el nombre a estos materiales, zeo: hervir, lithos: piedra.

En general la fórmula química de una zeolita por unidad de celda puede escribirse como:



Donde M es un catión de valencia n , m es el número de moléculas de agua de hidratación y la suma de x y y es el número de tetraedros coordinados por unidad de celda. ^[14]

Su estructura está conformada por unidades primarias de tetraedros TO_4 (figura I.1) donde T puede ser átomos de silicio o aluminio, -aunque no exclusivos pues también es posible introducir heteroátomos en posiciones tetraédricas como pueden ser Zn, Ga, Be, Ge, Ti, Sn, P, B, etc.^[2]-, que se unen para generar subunidades estructurales idénticas repetitivas denominadas unidades secundarias de construcción (figura II.2), donde las esquinas corresponden a los tetraedros TO_4 conectados mediante átomos de oxígeno. Cuando las unidades de construcción secundarias se unen para crear una red infinita pueden construir anillos más grandes, ventanas de oxígeno, que contienen 8, 10 o 12 tetraedros ligados. Por ejemplo la conexión de cuatro y seis anillos

conduce a la unidad de construcción terciaria llamada β - o caja sodalita (Figura II.3).

Dependiendo de la forma en que estos tetraedros están unidos, se forman una notable variedad de estructuras que contienen canales y / o cavidades de dimensiones moleculares, que se intersectan y/o se cruzan lo que le da porosidad y elevada superficie específica y que varía para cada tipo de zeolita conocida.

Los sistemas de canales pueden ser uniformes o consisten en huecos de cajas interconectadas. Dentro de la estructura porosa se encuentra confinada la mayor cantidad de los sitios activos.

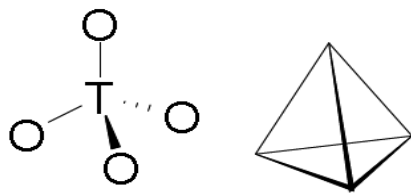


Fig. I.1 Esquematización de la unidad primaria de construcción.

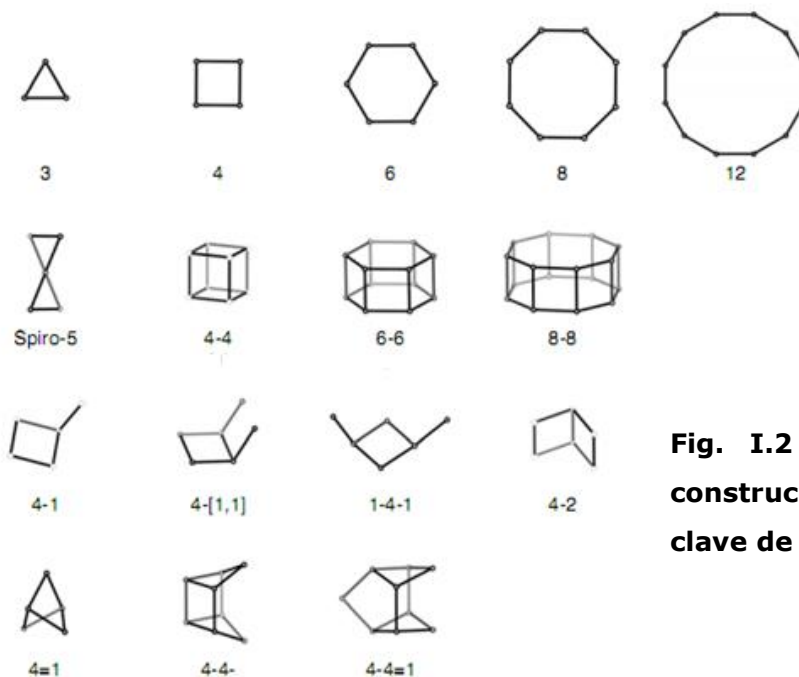


Fig. I.2 Algunas unidades de construcción secundarias con su clave de identificación.

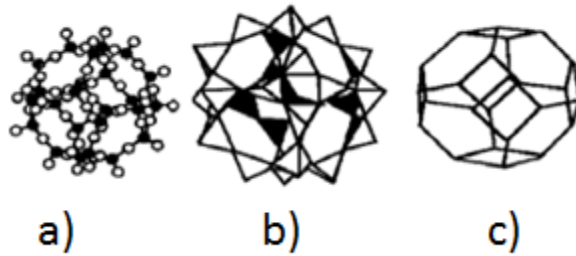


Fig.I.3. Representación esquemática de la Caja sodalita: a) Atómica, b) Tetraédrica, c) Cristalina^[13]

I.1.1.2. Características Ácido-Base.

El aluminio dentro de las zeolitas juega un papel muy importante pues los tetraedros de Al^{3+} , como aluminato $[\text{AlO}_4]^{5-}$, provocan cargas negativas en la estructura las cuales son equilibradas mediante cationes intercambiables rodeados por moléculas de agua, así a su vez las propiedades ácidas de la zeolita dependen del sitio, la geometría y el número de coordinación del Aluminio en las zeolitas. La ubicación del aluminio dentro de la estructura de la zeolita determina su función como sitios ácidos de Brønsted o de Lewis. Los sitios ácidos de Brønsted se producen debido a la presencia de iones H^+ unidos covalentemente a un átomo de oxígeno junto al aluminio, lo que significa que un aumento en el contenido de aluminio en la estructura, puede aumentar el número de sitios activos. Sí los átomos de aluminio se encuentran coordinados o como cationes provocan sitios ácidos de Lewis.

La acidez total de una zeolita puede ser considerada como una contribución de ambas, un factor extensivo, que corresponde al número de sitios ácidos y un factor intensivo, que corresponde a la fuerza de los sitios ácidos. ^[2,4,6]

I.1.1.3. Aplicaciones.

El hecho de que estos materiales contengan cavidades de tamaños específicos, limita la accesibilidad de entrada y salida de moléculas reactivas, es decir, únicamente podrán entrar o salir moléculas cuyas dimensiones sean menores al diámetro de poro, el cual difiere de una a otra zeolita.

Existe una gran variedad de estos materiales, tanto naturales como sintéticos y se les han dado aplicaciones *en diferentes campos como catálisis heterogénea, la separación selectiva y adsorción, purificación y secado, así como los procesos de intercambio iónico y como soporte para metales activos, reactivos o enzimas*, debido a sus características específicas texturales y geométricas.^[2]

I.1.2. Síntesis de Zeolitas.

Las zeolitas naturales son producto de cambios en el entorno, temperatura, presión, tiempo etc., y generalmente se encuentran en la naturaleza en forma de betas en estratos de la corteza terrestre cuya composición es elevada en silicatos y aluminatos, formando mezclas de diferentes fases cristalinas en el sólido, sin embargo se han podido generar técnicas de síntesis de Zeolitas permitiendo desarrollar nuevos materiales en el laboratorio de diverso interés.^[13]

Como ya se ha mencionado, las zeolitas son materiales que esencialmente están conformados por óxidos de silicio y aluminio y cationes metálicos aunque para poder obtener una estructura deseada es necesario un agente que module dicha estructura; de entre las metodologías reportadas en la literatura para efectuar la síntesis, la más común es la síntesis hidrotérmica, método en el cual una disolución acuosa a pH básico, con los reactivos necesarios, es calentada a

temperaturas entre los 60-200°C y a presión autógena. Las primeras zeolitas que se obtuvieron presentaban una relación Si/Al baja, debido a la utilización de cationes inorgánicos de compensación como alcalinos y alcalinotérreos. Ejemplos conocidos son las zeolitas A, X, Y, L, erionita y ofretita. Posteriormente, los cationes orgánicos fueron introducidos en el medio de síntesis, obteniendo zeolitas de alta relación Si/Al. Utilizando alquilamonios cuaternarios se sintetizaron las zeolitas Beta y ZSM-5. [2]

De forma muy general, para llevar a cabo la síntesis de una zeolita es necesario compuestos que den un aporte de óxidos de elementos T, por ejemplo silicio y aluminio, un agente director para la estructura del material pudiendo ser una molécula orgánica, neutra o polar, un agente mineralizante que promueva la hidrólisis de las especies (OH^- o F^-)^[2], y agua como medio de síntesis. Las materias primas comunes a utilizar, son sílice (SiO_2), aluminato de sodio (NaAlO_2), hidróxido de sodio (NaOH) como agente mineralizante, agua y algún agente modulador de la estructura deseada.

La forma clásica de preparar la solución madre es:

Disolución del Aluminato de sodio y sosa en agua con agitación vigorosa, seguido de la adición del Agente Director de Estructura (ADE) y finalmente la adición del Sílice poco a poco, lo que forma una solución turbia y viscosa. Este proceso es mejor conocido como Sol-Gel y es válido para sintetizar prácticamente la mayoría de las zeolitas conocidas.^[14]

Aunque la metodología parezca ser fácil, la forma final de estos materiales depende de las condiciones de síntesis, parámetros de operación como temperatura, tiempo etc., y la composición inicial de los reactivos, pues basta con modificar algunas de estas variables para

poder obtener una u otra zeolita o mezclas de fases cristalinas con cierto grado de cristalización.

La cristalización de zeolitas consta de una serie de pasos que no están claramente diferenciados, de los cuales los más importantes son la nucleación y el crecimiento cristalino.^[2]

Se han propuesto dos mecanismos de formación de los núcleos de zeolita:

- a) Sistemas donde las especies silicato están en disolución. Aquí se da una difusión de las especies desde la fase líquida hasta el centro de nucleación.
- b) Existen mezclas heterogéneas de partículas coloidales de distinta forma, tamaño y densidad que forman un gel. Estas partículas se reordenan para formar la estructura zeolítica en la interfase líquido-gel.^[2]

Otra aportación acerca del mecanismo de formación de las zeolitas, fue propuesto por Burkett y Davis para el caso de la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI) en presencia de cationes tetrapropilamonio (TPA⁺) como agente director de estructura.^[2]

Este mecanismo se basa en el "atrapamiento" de las moléculas orgánicas por moléculas de agua, para este caso el catión TPA⁺ se encuentra rodeado por una esfera de agua de coordinación que lo estabiliza la cual provoca el intercambio de las especies silicato generando una pre-estructura de gran parecido con las cavidades de la ZSM-5, señalando el efecto director de estructura de estos cationes orgánicos. El intercambio agua-silicato está favorecido termodinámicamente, siendo dirigido por las fuerzas de Van der Waals originadas en los contactos entre las moléculas orgánicas y las especies

silicato. El ensamblaje de estas entidades generará el entramado final de la zeolita ZSM-5.^[2]

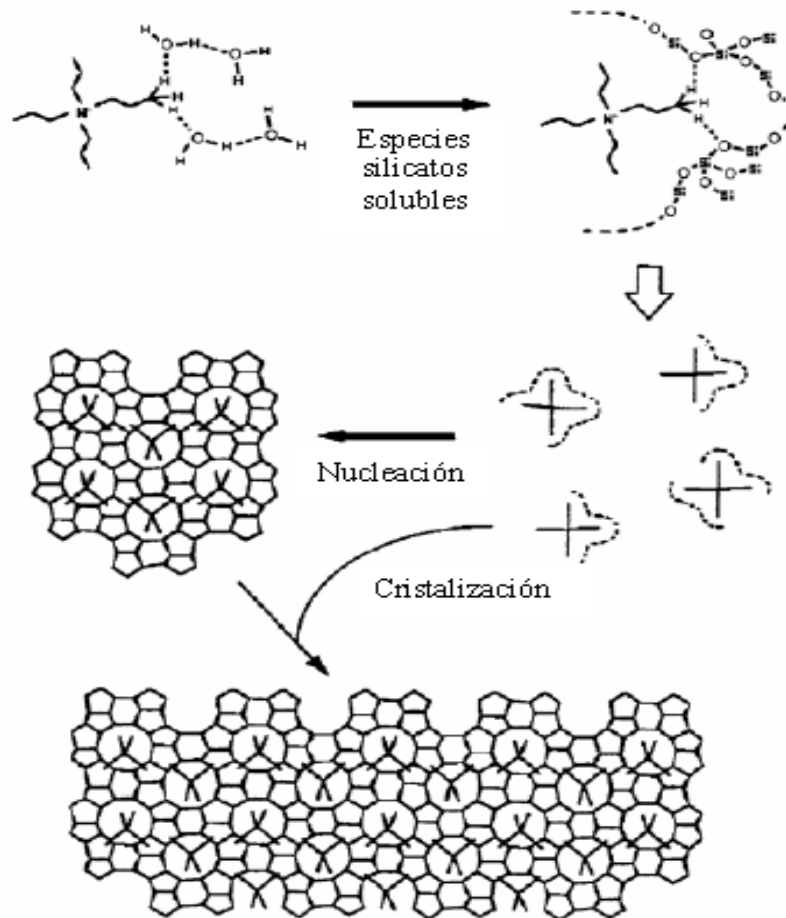


Figura I.3. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5.^[2]

I.1.3. Clasificación y tipos de Zeolitas.

Las zeolitas, como sólidos cristalinos, no comprenden una familia fácilmente definible. En un inicio, las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, hoy se hace en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas. Aunque la clasificación y nomenclatura todavía están en proceso de refinamiento, pues en algunos casos es confusa debido a una caracterización inadecuada de

zeolitas previamente nombradas.^[13] La Asociación Internacional de Zeolitas, IZA por sus siglas en inglés, normada por la IUPAC, se ha encargado de la nomenclatura y clasificación de estos materiales.

El criterio que sigue para diferenciar los materiales zeolíticos de los demás tectosilicatos más densos, está basado en la densidad de la estructura, Framework Density (FD), el número de átomos coordinados tetraédricamente en la estructura (átomos T) por 1000 \AA^3 , entre otros parámetros estructurales, El FD máximo para una zeolita varía de 19 a más de 21 átomos por $T/1000 \text{ \AA}^3$, dependiendo del tipo de anillo más pequeño presente, mientras que el mínimo para estructuras más densas varía de 20 a 22.^[12]

Para esto se estableció un código de tres letras mayúsculas que son generados de los nombres de cada tipo de zeolita y no incluyen números y caracteres que no sean letras mayúsculas romanas, por ejemplo:

El código MFI corresponde a una zeolita con anillos de cinco miembros (**FI**ve), a esta clasificación le corresponde la zeolita ZSM-5 (Zeolite Soconi **M**obil Five) la que le da el código, aunque a este mismo le corresponden las zeolitas: AMS-1B, AZ-1, Bor-C, Boralite C, Encilite, FZ-1, LZ-105, entre otras.

Otro ejemplo es el código MTW que corresponde a una estructura cuyos canales están conformados por anillos de doce miembros (**TW**elve), dentro de este código se encuentran los tipos, ZSM-12 que de manera análoga al ejemplo anterior es la que le da el código, también entran la CZH-5, NU-13, TPZ-12, Theta-3 y VS-12.

De esta forma el código es más una técnica nemotécnica, dada por el descubridor, que permite su rápida identificación basados en el número de miembros T en los anillos conformantes siendo esto algo subjetivo,

aunque deberá cumplir las reglas según la IZA en su Apéndice B de *Atlas of Zeolite Frameworks Types*.^[12]

I.1.4. Sólidos laminares.

Se dice que los materiales denominados laminares, son sólidos bidimensionales que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando planos y débilmente ligados en la dirección perpendicular de estos, la región de interacción débil se conoce como región interlaminar.

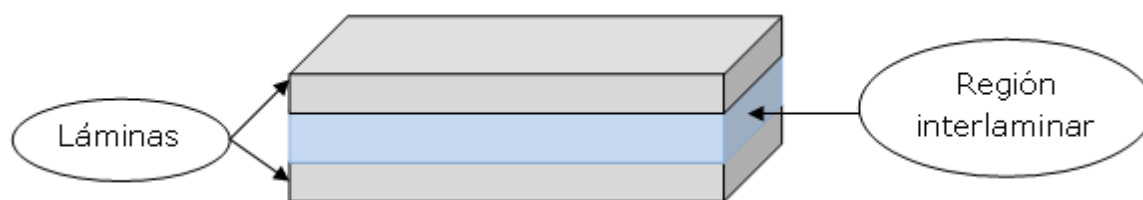


Fig. I.4. Representación de un sólido laminar.

Si las láminas son eléctricamente neutras, como en el caso del grafito, la región interlaminar se encuentra vacía y las láminas adyacentes están en contacto mediante interacciones del tipo de Vander Waals; dentro de estas láminas pueden ser incorporadas moléculas neutras, formando un derivado regularmente intercalado, esta incorporación es acompañada por una reacción de transferencia electrónica entre la molécula y la lámina.

En muchas clases de sólidos laminares, las láminas poseen carga eléctrica debido a sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red. Entre estos últimos se incluyen diferentes tipos de arcillas, hidróxidos dobles laminares y fosfatos de metales en estado de oxidación (IV), para lograr la neutralidad electrónica de la estructura

existen iones de carga contraria normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, que ocupan la región interlaminar y se conocen como iones de compensación.

Las moléculas de solvatación pueden ser eliminadas mediante desgasificación a elevadas temperaturas, Calcinación, provocando que la región interlaminar colapse, especialmente si los iones compensadores de carga intercalados son pequeños en relación al espacio ocupado.

Los sólidos laminares poseen áreas superficiales elevadas, entre 100 y 1000 m²/g. En muchos casos, la superficie interlaminar es accesible solamente al agua y a otras moléculas polares pequeñas que son capaces de solvatar los iones de compensación.

Cabe señalar que los sólidos laminares, pueden ser modificados mediante introducción de otros agentes a la zona interlaminar, ya sea que sirvan como pilares, pilarización, o ampliar la zona interlaminar, hinchamiento, y así producir variaciones del material original; En este trabajo se mencionaran algunas de estas variaciones que se logran al modificar el material recién sintetizado mediante estos métodos, sin profundizar en ellos. ^[4,6]

I.1.4.2. Zeolitas laminares.

Las zeolitas laminares son materiales que al ser recién sintetizados, presentan características de sólidos laminares y son mejor conocidos como *precursores laminares*, pues al ser calcinados, como ya se mencionó, la estructura colapsa y forma estructuras tridimensionales permitiendo una mayor accesibilidad y conservando las propiedades de las zeolitas. ^[2,4,6]

I.2. Zeolita MCM-22.

La zeolita MCM22 (**M**obil **C**omposite of **M**atter-**tW**enty **tW**o), nombre que le da el código IZA: MWW, fue descubierta por Rubin y colaboradores en 1990, empleando como Agente Director de Estructura (ADE) la hexametilenimina (HMI). Más adelante Lenowicz y col., publican la estructura conformada por dos sistemas de poros independientes, ambos accesibles mediante anillos de 10 miembros (10 Member Ring).

La zeolitas MWW presentan características estructurales muy especiales, pues sus precursores son sólidos laminares cuyo precursor tiene un espesor de 25 Å, conformada con dos sistemas de anillos de 10 y 12 miembros por unidad de celda (veintidós en total) figura (II.5).

A esta clasificación también corresponden las zeolitas: [Ga-Si-O]-MWW, [Ti-Si-O]-MWW, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 Y SSZ-25.[12]

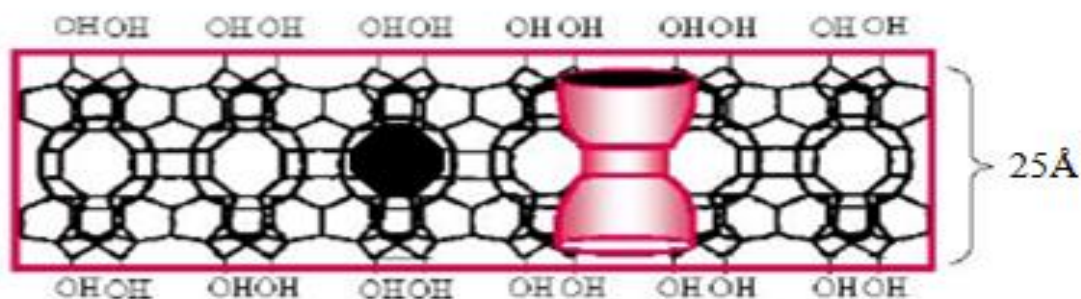


Fig. I.5 Esquema de la estructura característica de los materiales MWW, las secciones en oscuro indican los anillos de 10 y 12 miembros (frente y superior respectivamente).^[3]

I.2.1. Características estructurales.

El precursor de la MCM-22 es un tamiz molecular que cristaliza en forma de delgadas láminas y tiene una estructura cristalina única. Los delgados cristales exhiben morfología hexagonal, con el eje c de la celda unitaria perpendicular a la superficie de las láminas (Figura I.6), estas láminas presentan grupos silanos que interactúan con las moléculas del Agente Director de Estructura (ADE) dando lugar al espacio interlaminar característico. En el momento que se remueve la materia orgánica del precursor dichas láminas colapsan, condensando los grupos silanos, y reorganizando la estructura (Figura II.7) dando lugar a los dos sistemas de poros independientes entre sí, uno de estos sistemas está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros, mientras que el otro sistema de poros incluye supercavidades con un diámetro interno de 7.1 \AA definido por anillos de 12 miembros y una altura de 18.2 \AA , el acceso a estas supercavidades es a través de 6 anillos de 10 miembros, además, la superficie exterior de esta zeolita posee otras cavidades exteriores, en forma de bolsillos con aperturas de 12 miembros ($7.0 \times 7.1 \times 7.1 \text{ \AA}$), cada uno de estos bolsillos equivale a la mitad de una supercavidad tal como las que se encuentran en el interior de la estructura (Figura I.8).^[1-4,6]

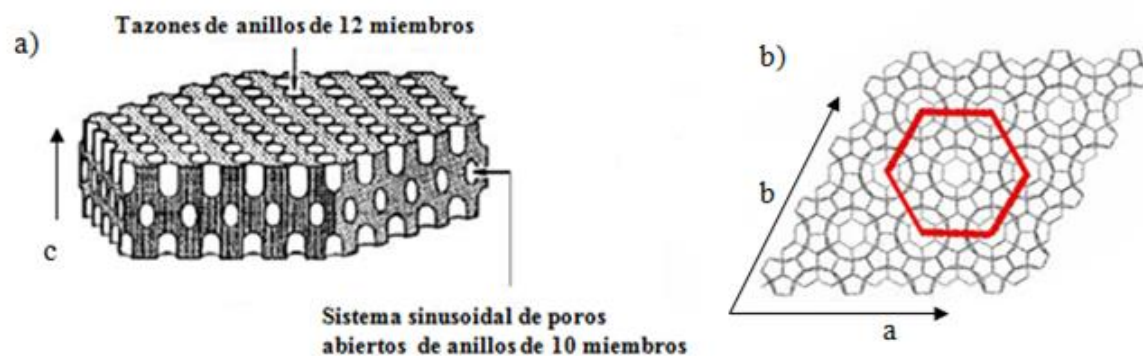


Fig. I.6 Esquema de un cristal de MCM-22: a) representación de una lámina donde se observan los poros; b) proyección hacia abajo [001].^[3]

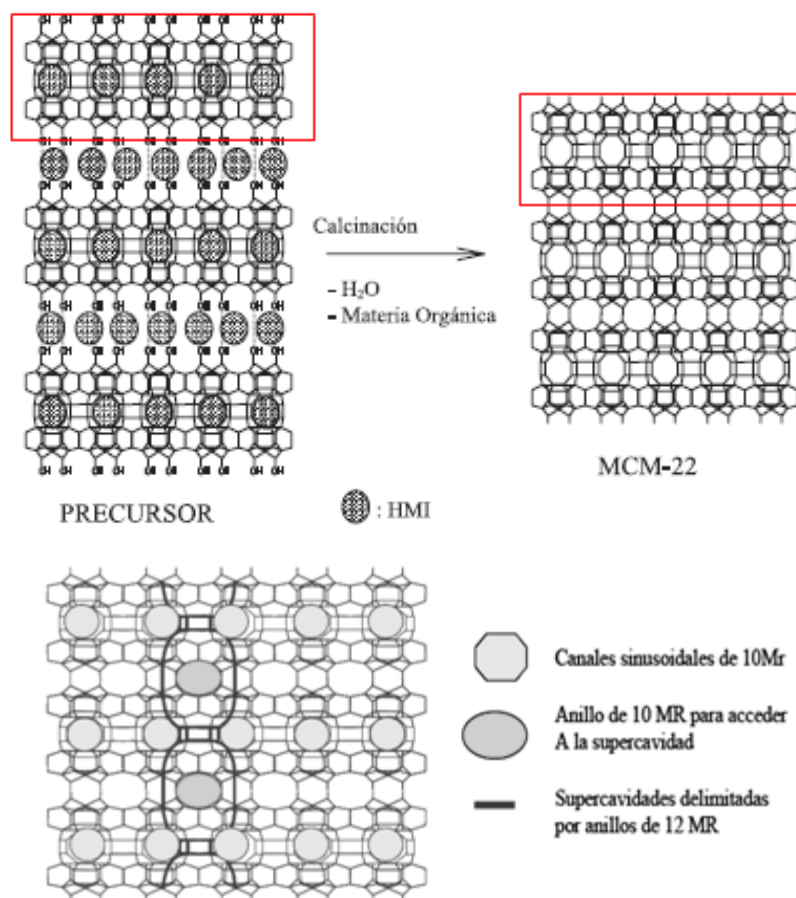


Fig. I.7 Colapso de la región interlamina tras la calcinación reordenando la estructura dando lugar a las supercavidades.^[1-3]

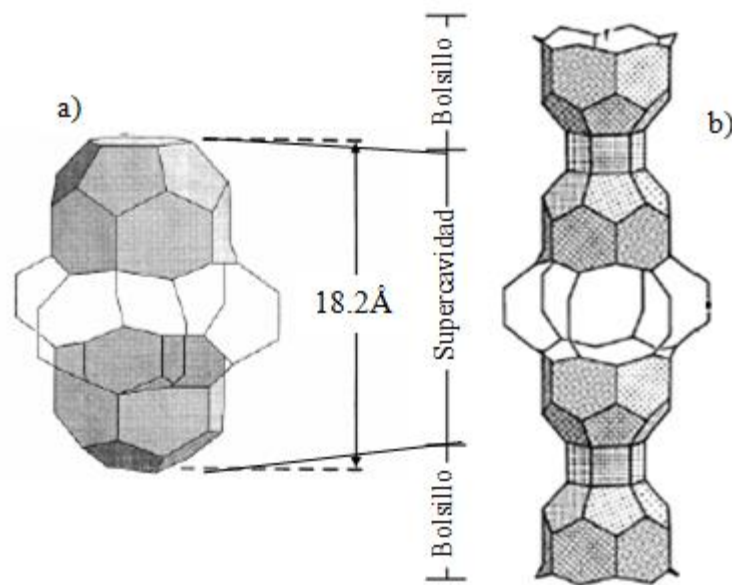


Fig. I.8 Esquema de la estructura de la supercavidad: a) supercavidad mostrando los accesos a ella; b) unión de dos bolsillos o láminas que forman la supercavidad.^[6]

Dicho material posee un Difractograma de rayos X característico (Figura I.9) que permite identificar con facilidad el material [Corma et. al], así como algunas de sus propiedades estructurales ya mencionadas por ejemplo se observan las bandas asignadas como 001 y 002 correspondientes a un compuesto laminar. Además, las bandas de difracción del precursor (P-MCM-22) son en general más anchas que las del material calcinado (MCM-22).

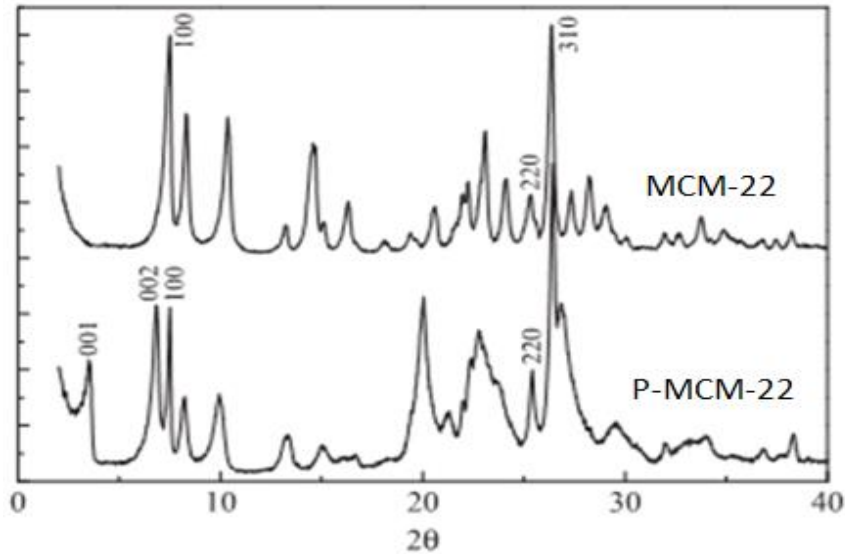


Fig. I.9. Difractograma característico del precursor MCM-22 (P-MCM-22) y la forma calcinada^[1]

I.2.2. Materiales producidos por la modificación del precursor MCM-22.^[2,4,6]

Como ya se mencionó, los sólidos laminares presentan la cualidad de ser modificados mediante introducción de otras moléculas en su región interlaminares de tal manera que produzcan cambios en la estructura final. Así al precursor MCM-22 es posible modificarlo produciendo nuevos materiales.

Sí al precursor P-MCMC-22 se le introduce una molécula polar, como hexadeciltrimetilamonio, que intercambie las moléculas que se encuentran en la región interlaminares produce un aumento en la separación de la región interlaminares este proceso se conoce como "hinchamiento"

A partir de esta modificación se han podido generar materiales que presentan características diferentes tanto del precursor laminar como el de la zeolita.

I.2.2.2. MCM-36

Es la forma pilareada del precursor MCM-22, se forma a partir del hinchamiento del precursor MCM-22 e introduciendo un agente pilareante como Tetraetilortosilicato (TEOS).

Mediante la incorporación de los pilares, la accesibilidad del sistema de poros de la MCM-22 que consiste en supercavidades se incrementa, generando mesoporos entre 30 y 35Å de tamaño. El sistema de poros que consiste en canales sinusoidales de anillos de 10 miembros no se ve afectado.

I.2.2.3. ITQ-2

Es la forma deslaminada del material hinchado, es decir a dicho material se le remueve (o exfolia) mediante calcinación, las moléculas ubicadas en la región interlaminar, provocando que las láminas no condensen, encontrándose las láminas separadas de manera desordenada.

La figura I.10 muestra de manera simplificada la obtención de cada uno de estos materiales.

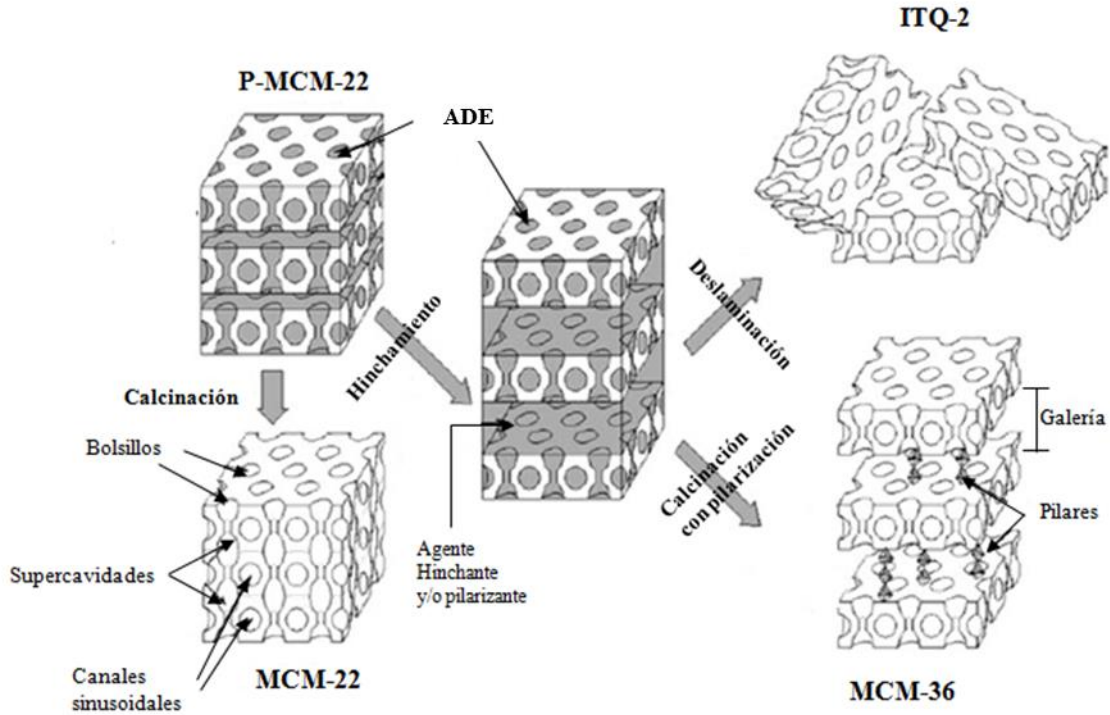


Fig. I.10 Secuencia de obtención del P-MCM-22 y sus derivados.^[11]

I.2.3. Síntesis de la Zeolita MCM-22.^[1,3-10]

Como ya se ha mencionado para la síntesis de cualquier material zeolítico son indispensables los reactivos adecuados, sin embargo para una zeolita en especial las relaciones entre los reactantes y las condiciones de síntesis son específicas para poder obtener uno u otro material.

Para la MCM-22 se han reportado en la literatura diversos procedimientos y relaciones molares de reactivos diversas lo cual dificulta la elección de alguno de estos métodos.

Algunos de estos procedimientos presumen de efectuar la síntesis en un menor tiempo o bajo condiciones estáticas (sin agitación), o con una pureza de la fase cristalina cercana al 100%. Independientemente de la forma de sintetizar el material los reactivos a usar son: compuesto con

aporte de Si, compuesto con aporte de Al, Hexametilenimina (HMI) como Agente Director de Estructura (ADE), Hidróxido de Sodio y Agua desionizada.

Para poder establecer el mejor método o el que mejor se ajustara a nuestra infraestructura, se analizaron algunas de las siguientes metodologías de los siguientes autores:

Yajing Wu, Xiaoqian Ren, Youdong Lu, Jun Wang.^[10]

Reactivos utilizados:

- TEOS: 11.31g.
- Solución acuosa de HCl 0.3M:10.25mL.
- Hidróxido de Sodio: 0.315g.
- Aluminato de Sodio: 0.415g.
- HMI: 3.44 mL.
- Agua desionizada: 8.4 mL.

Tiempo de Maduración: 3 días

Temperatura de síntesis: 158°C

Agitación durante la maduración: No

I. Güray, J.Warzywoda, N. Baç, A. Sacco Jr.^[9]

Reactivos Utilizados:

- Aluminato de Sodio (ICN Biomedicals)
- Hidróxido de Sodio (granular >97%, Aldrich)
- HMI (99%, Sigma)
- Ácido silícico (refinado, 99.9%, Superficie Específica $S=750 \text{ m}^2/\text{g}$, Aldrich)
- Silica Gel (TLC estándar $S=500 \text{ m}^2/\text{g}$, Aldrich)

- Ultrasil Silica Precipitada ($S=176 \text{ m}^2/\text{g}$, Degussa).

Relaciones molares utilizadas:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15-80$
- $\text{Na}/\text{SiO}_2=0.18-0.5$
- $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.35$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=19.5$

Tiempo de Maduración: 7-12 días

Temperatura de Síntesis: 150°C

Agitación durante la maduración: 60rpm y estático.

Corma A., et al.^[1, 4, 5, 8]

Reactivos:

- Sílice (Aerosil 200)
- Aluminato de sodio (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O)
- HMI (Aldrich)
- Hidróxido de Sodio (98% Prolabo)
- Agua MiliQ

Relaciones molares utilizadas:

- $\text{Si}/\text{Al}=15-100$
- $\text{Na}/\text{SiO}_2=0.18$
- $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$

Tiempo de Maduración: 7-11 días

Temperatura de Síntesis: 135 y 150°C

Agitación durante la maduración: 60rpm.

La idea primordial es generar un hidrogel tal y como se ha descrito con anterioridad, para llevarlo a condiciones hidrotermales y así obtener el material deseado, sin embargo la discrepancia entre las relaciones molares utilizadas para cada autor indica que dicho material puede ser sensible a una o varias de estas relaciones así como el tiempo de maduración y temperatura de síntesis, aunque sin mucha justificación.

Bibliografía:

1. Corma, Avelino., Fornés, Vicente. y Pergher, Sibebe. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 795-802. Abril de 2003.
2. Moliner, Manuel. *Síntesis de nuevos materiales microporosos mediante técnicas de alta capacidad "High-Throughput"*. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. 2008.
3. Schenkel, Renate. *Sorption of small polar molecules on micro- and mesoporous zeolitic materials*. Tesis (Doctor en Ciencias). Múnich Alemania: Universidad Técnica de Múnich. 2004.
4. Corma, Avelino., Fornés, Vicente. y Pergher, Sibebe. Materiales Laminares Pilareados: Preparación y propiedades. *Quim. Nova*, Vol. 22, No.5, 693-709. Diciembre de 1998.
5. Van den Brink, Peter, John; Corma Canos, Avelino; Creyghton, Edward, Julius; Fornes Segui, Vicente y Martínez Soria, Vicente. Alquilación de compuestos aromáticos. España 2 223 590 (C07C 2/66 C07C 15/02). 15 Marzo 2005, App. 00967735.2 20 Septiembre 2000, 10 p.
6. Barea, Eva María. *Ácidos Silícicos como Catalizadores y Fuente de Silicio/Metal para Zeolitas*. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. 2005.
7. Ravishankar R., Bhattacharya D., Jacob, S. Sivasanker N.E. Characterization and catalytic properties of zeolite MCM-22. *Microporous Materials*, No. 4, 83-93. 2005.
8. Corma, Avelino., Corell, C., Pérez-Pariente, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites* No. 15, 2-8. 1995.

9. Güray, I., Warzywoda J., Baç N., Sacco Jr, A. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, No. 31, 241-251. 1999.
10. Wu Yajing, Ren Xiaoqian, Lu Youdong, Wang Jun. Rapid synthesis of zeolite MCM-22 by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. *Materials Letters*, No. 62, 317-319. 2008.
11. Dumitriu, E., Meloni, D., Monaci, R., Solinas V. Liquid-phase alkylation of phenol with *t*-butanol over various catalysts derived from MWW-type precursors. *Comptes Rendus Chimie*, No. 8, 441-456. 2005.
12. Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Olson, D.H. *Atlas of Zeolite framework types*. [PDF En Linea]. Sixth ed., 2007. Published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association. Elsevier.
http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas_6ed.pdf
13. Bosch P y Schifter I. *La zeolita. Una piedra que Hierve*. México: Fondo de Cultura Económica. 1997.

Capítulo II. Desarrollo Experimental.

II.1. Reactivos, material y equipos para la síntesis.

Se efectuaron una serie de experimentos en los cuales se variaron diferentes parámetros de síntesis para analizar el efecto principalmente sobre la cristalinidad y características texturales. Cada una de estas pruebas se realizó bajo el mismo procedimiento utilizando los mismos reactivos, material y equipos para su síntesis.

Los reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo fueron:

- Sílice (Silica catalyst support grade 951), Aldrich.
- Aluminato de Sodio anhidro (50-56% Al_2O_3 , 40-45% Na_2O , 0.05% máx. Fe_2O_3).
- Hidróxido de Sodio, 99.3% J.T. Baker.
- Hexametenimina (HMI), 99% Aldrich.
- Agua desionizada.
- Nitrato de Amonio, RA, J.T. Baker.

El material requerido fue:

- Vasos de 100, 150 y 500mL.
- Matraces kitazato de 500 y 1000mL.
- Vidrio de reloj.
- Pipetas graduadas de 10mL.
- Buretas graduadas de 10 y 50mL.
- Parrilla eléctrica con agitador y barras magnéticas.
- Balanza analítica con hasta $\pm 1 \times 10^{-4}$ g de precisión.
- Papel Filtro.

El equipo utilizado con el que se efectuaron las síntesis es un reactor tipo Batch (Por lotes) marca Parr de acero inoxidable con sello magnético, agitador mecánico y mantilla de calentamiento acoplado a un controlador de temperatura y velocidad de agitación, y acondicionado con manómetros.

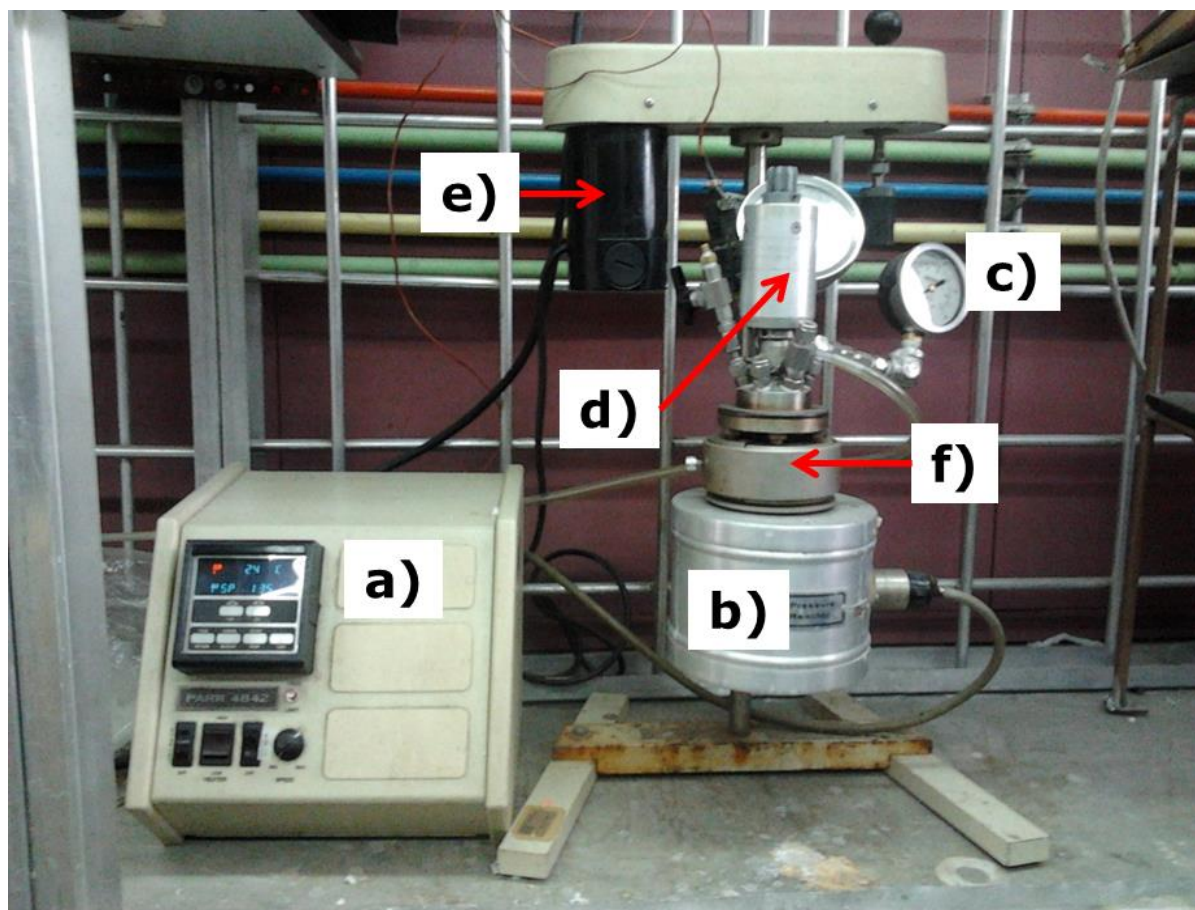


Figura II.1. Equipo Utilizado para la síntesis del material. a) Control de temperatura y agitación, b) Mantilla de Calentamiento, c) Manómetros, d) Vástago del agitador a la tapa, e) Motor, f) recipiente de reacción.

I.1. Procedimiento.

La secuencia desarrollada se puede resumir en las siguientes etapas:

Síntesis → Separación → Lavado → Calcinación

De esta se obtiene el material en forma sódica; para eliminar los iones sodio dentro de la estructura se efectúan los siguientes pasos:

Intercambio Iónico → Calcinación

I.1.1. Síntesis.

El procedimiento de síntesis es una modificación del descrito por Corma et al.^[1,5] (Método 1), debido a la similitud de los reactivos a emplear, además de contar con una mayor información sobre este pues las dos metodologías adicionales, la descrita por Yajing Wu, et al.^[10] (Método 2) y la de I. Güray, et al.^[9] (Método 3) mostraron incongruencias en los resultados obtenidos con los que reportan, principalmente por la no obtención del material, (Figura II.2).

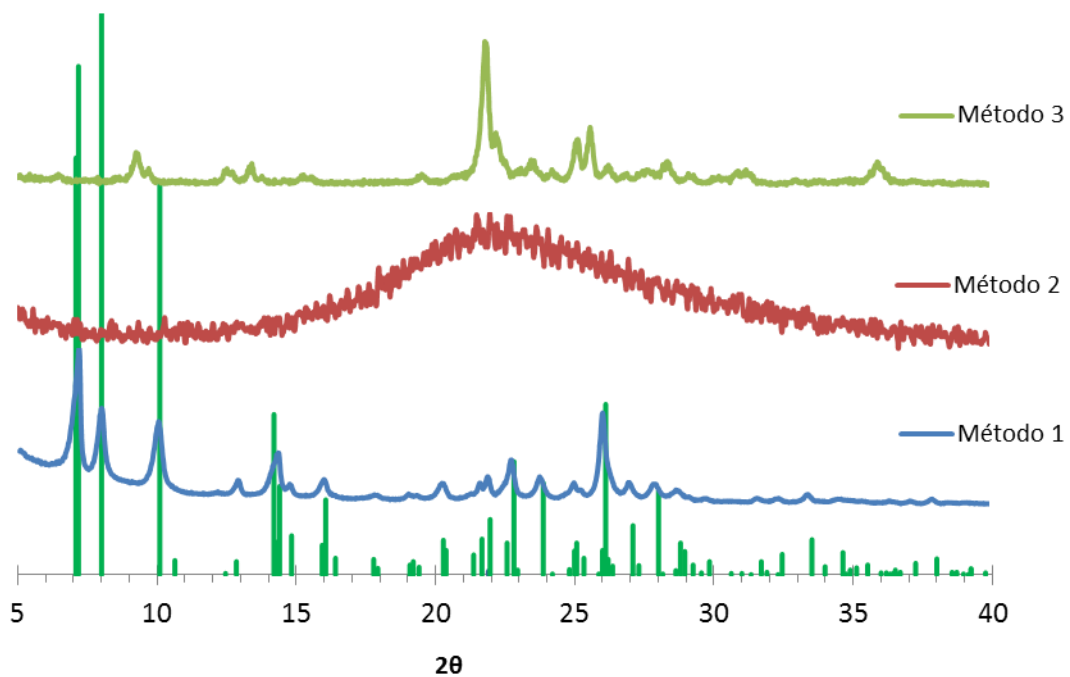


Figura II.2. Comparación de los Difractogramas de los sólidos sintetizados bajo los Métodos de Síntesis propuestos.

Una vez seleccionado el método, se realizaron los cálculos apropiados para cumplir con las relaciones molares nominales, referidas por Corma en base a los reactivos que se utilizaron (Anexo I), de esta forma se estimaron las cantidades necesarias para obtener un volumen de operación ≥ 100 mL que garantizara la agitación dentro del reactor (Tabla1 Anexo A) y así establecer las condiciones experimentales de operación.

Procedimiento Típico:

1. Se disolvieron Aluminato de sodio e Hidróxido de sodio en la cantidad de agua necesaria bajo agitación vigorosa con ayuda de una parrilla y un agitador.
2. Se añadió el HMI poco a poco con agitación vigorosa (teniendo precaución en posibles evaporaciones) hasta obtener una disolución amarillenta y transparente.
3. Se agregó la sílice requerida a la mezcla poco a poco para evitar la formación de polvo en el aire debido al tamaño de partícula de la sílice, hasta formar una solución turbia ligeramente viscosa (gel).
4. El reactor se cerró y se colocó en su estación dejándolo con agitación vigorosa durante 30 min a temperatura ambiente.
5. Pasado el tiempo de mezclado, se inició el calentamiento del reactor hasta la temperatura predeterminada, manteniéndose a esa temperatura con agitación de entre 60-90 rpm durante el tiempo de maduración establecido.
6. Transcurrido el tiempo de maduración se desmontó el reactor y se enfrió con agua corriente hasta alcanzar temperatura ambiente.
7. Una vez frío se filtraron los productos, separando el producto sólido del líquido, y lavando con abundante agua.
8. Una vez lavado se filtra con abundante agua hasta un pH del líquido de lavado ≤ 9 .

9. El sólido recuperado se secó a 100°C por 14 horas.
10. Una vez seco, se trituró hasta obtener un polvo muy fino. Pesando 1g del sólido triturado se calcinó a 600 °C durante 8 h en atmósfera de aire.

En cada una de estas operaciones se realizaron las pesadas requeridas para determinar el rendimiento.

El material calcinado se encuentra en forma sódica y las pruebas de caracterización se realizaron con este material.

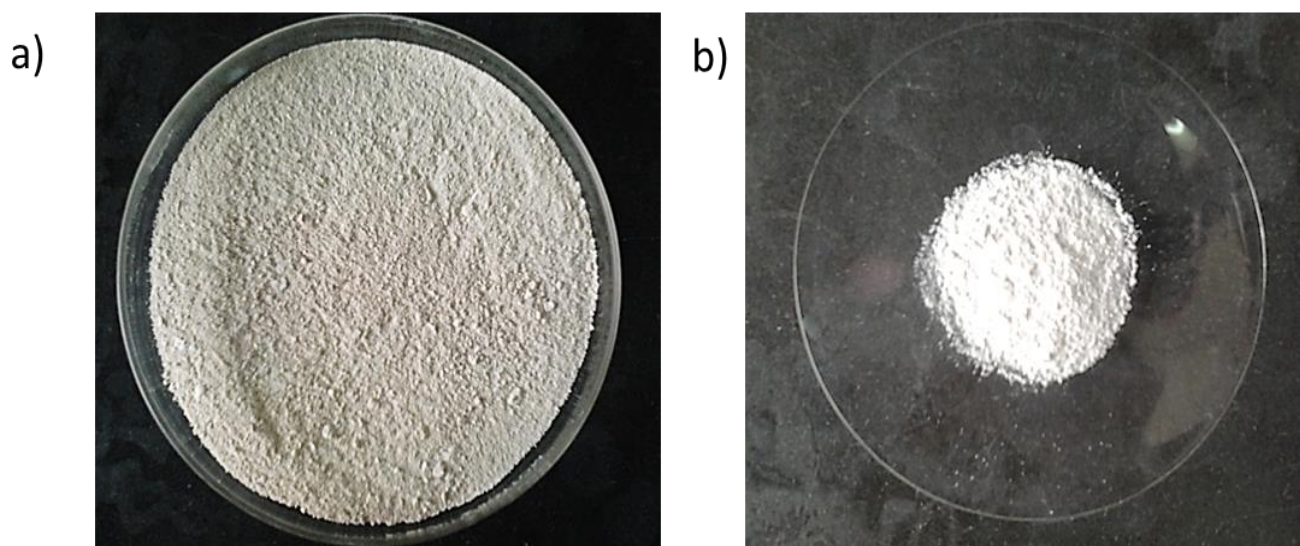


Figura II.3. Muestra M3 seco. A) Totalidad del sólido sintetizado sin calcinar, b) Una parte del mismo sólido calcinada.

I.1.2. Decationización y Acidificación de la zeolita.

I.1.2.1. Intercambio Iónico.

Para la decationización se efectuó el siguiente procedimiento:

11. Se pesó 1g del material sódico y se mezcló con 50mL de una solución de Nitrato de Amonio 0.5M previamente preparada. Con

agitación vigorosa se calentó a 80°C durante 1 hora con ayuda de un baño de agua a temperatura controlada.

12. Transcurrido este tiempo (tomando las precauciones pertinentes) se filtró y se enjuagó con abundante agua. En esta etapa se presume que los iones sodio se intercambiaron por los iones Amonio.
13. Una vez realizado el filtrado, el sólido se dejó secar a 100 °C durante 3h.
14. Ya seco el sólido se pesó y se calcinó a 600°C durante 4h en atmosfera baja en Oxígeno (0.02%mol). En esta etapa los iones amonio son intercambiados dejando el protón dentro de la estructura del sólido, obteniendo así la forma ácida del material.

I.1.3. Calcinación

La calcinación se llevó a cabo a 600°C debido a que la mayoría de las referencias en la literatura marca un valor típico entre 500-600°C con tiempos relativamente grandes (3-8h).

I.2. Técnicas de Caracterización.

I.2.1. Difracción de Rayos X, DRX.

Esta técnica se basa en el efecto de difracción de radiación X por los planos del retículo cristalino de las muestras, siguiendo la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde n es un número entero y se denomina grado de difracción, λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de reflexión que poseen índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia.

Siendo las Zeolitas sólidos cristalinos, presentan patrones de difracción de Rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados,

cualitativamente para identificar las zeolitas y detectar la existencia de otras formas cristalinas, y cuantitativamente para determinar el grado de pureza, cristalización y los parámetros de celda unitaria.^[2]

Para materiales laminares los DRX permiten determinar la distancia interplanar (d_{001}) y su variación debido al intercambio con moléculas compensadoras de carga o polarización.^[2]

Para nuestro caso esta técnica de caracterización es la principal prueba para determinar si el material sintetizado es el deseado y analizar los efectos las variaciones de operación sobre la estructura.

Las mediciones de DRX se realizaron según el método de polvo cristalino en un difractómetro Marca Bruker D8 Advance, se utilizó radiación $K\alpha$ de cobre y potencia de 2kW con tamaño de paso de 0.02 $2\theta/s$ con intervalo de barrido de $2\theta=0-40$, ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X en Polvo de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación (USAI).

El método de polvos consiste en que la muestra a examinar se reduce a polvo muy fino a través de molienda y se coloca en un portamuestras de aluminio de forma tal que incida sobre ella el haz monocromático de rayos-x. Cada partícula del polvo está orientada al azar con respecto al rayo incidente, pero una o más de ellas podrán orientarse o tener orientados sus planos para hacer una reflexión a cierto ángulo de Bragg. La intensidad de la radiación reflejada se detecta en un contador de centelleo, de tal forma que para cada ángulo de difracción se tiene una intensidad correspondiente, y al representarse sobre una gráfica la intensidad (conteos/seg) contra el ángulo de difracción (θ o 2θ) se obtiene el llamado patrón de difracción. Al medir los valores de θ se puede calcular la distancia interplanar para cada reflexión a través de la ecuación de Bragg.

Para nuestro caso se cuenta con un difractograma ya establecido con valores tabulados (Tabla 1 del, Anexo B) seleccionando los más representativos y a su vez el difractograma base (Figura 1, Anexo B).

I.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo, IR.^[3]

Esta técnica de análisis puede proporcionar información sobre las características del material en función de la región de frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales esté asociada una variación en el momento dipolar. De acuerdo a la región de vibración se puede obtener información distinta.

Para el caso del material a analizar se cuenta con un espectrograma característico del precursor (material no calcinado) observando que presenta picos muy específicos en la banda de los 2000-400 cm^{-1} . En el apéndice B se da una descripción de la clasificación e interpretación de las bandas de Infrarrojo que pueden presentarse en zeolitas.

La finalidad de la técnica para este trabajo es apreciar los posibles cambios del espectrograma antes y después de la calcinación del material.

Las mediciones de IR se efectuaron en el Laboratorio de Espectroscopia de Infrarrojo y UV de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación (USAI), y se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR de la marca Perkin Elmer, con el material en polvo.

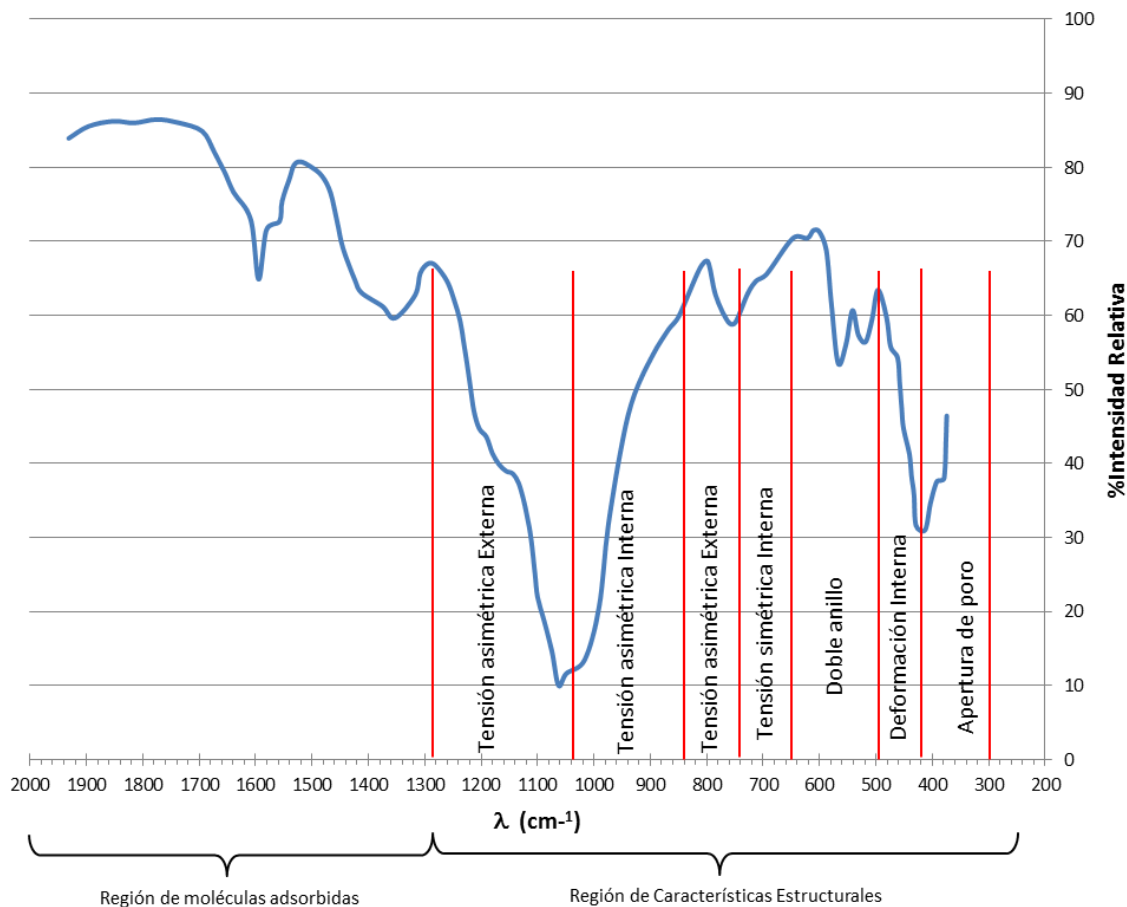


Figura II.4. Espectro Característico de IR para el precursor del material MCM-22

I.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones "X" y "Y" de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: re-emisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc.

Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.)

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retro-dispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información "en relieve". La apariencia de la imagen es la que tendría una muestra que hubiese sido iluminada desde el detector y se estuviese observando desde el cañón de electrones.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia.

Finalmente, los Rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos). En algunos casos aparecen además unas líneas satélite, asociadas a las líneas características.

El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL Mod. 5900Lv, el cual se encuentra en el Laboratorio de microscopía electrónica de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación (USAI).

I.2.4. Análisis Textural.

Las isothermas de Adsorción/desorción de N_2 a 77K permiten obtener datos de las características físicas del material a estudiar tales como superficie específica, distribución de tamaño de poro y volumen de poros.

Mediante la forma de la Isotherma es posible determinar cualitativamente si el material analizado presenta poros y si estos son micro, meso o

macro poros, para esto la IUPAC ha establecido formas generales de las isotermas y su interpretación (Figura II.4).

Tipo I: La isoterma es cóncava, aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un nivel cuasiplano de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la monocapa y empieza la formación de las multicapas. La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido por unidad de masa para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

En el caso de materiales Zeolíticos los cuales pueden presentar micro y/o mesoporos, la isoterma de adsorción es una combinación entre el Tipo I y IV donde a puntos bajos de presión relativa, existe una gran adsorción con un punto de inflexión, y presentando lazo de histéresis

Mediante el modelo de BET se obtuvo el valor de la superficie específica del material:

$$\frac{P}{\hat{V}(P_0 - P)} = \frac{1}{\hat{V}_m c} + \frac{c - 1}{\hat{V}_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$S_g = \frac{\hat{V}_m}{\bar{V}} N_A \alpha [=] \frac{L^2}{M_{sólido}}$$

Donde \hat{V}_m es el volumen de la monocapa de adsorbato por unidad de masa de sólido (cm^3/g), \bar{V} es el volumen molecular del adsorbato, N_A es el número de Avogadro, y α el área ocupada por una molécula de adsorbato, para el caso de Nitrógeno a 77K se tiene que $\alpha = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecula}$, $\bar{V} = 22435 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

$$S_g = 4.348 \hat{V}_m [=] \frac{m^2}{g_s}$$

Con base a las mediciones de fisorción se pueden efectuar los cálculos para la determinación de otras de las propiedades del material tales

como Distribución de Tamaño de Poro por el método de BJH y determinación de la textura de los microporos mediante El método t-plot.

Para estas pruebas se utilizó el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome y el programa de Computo Autosorb 1.

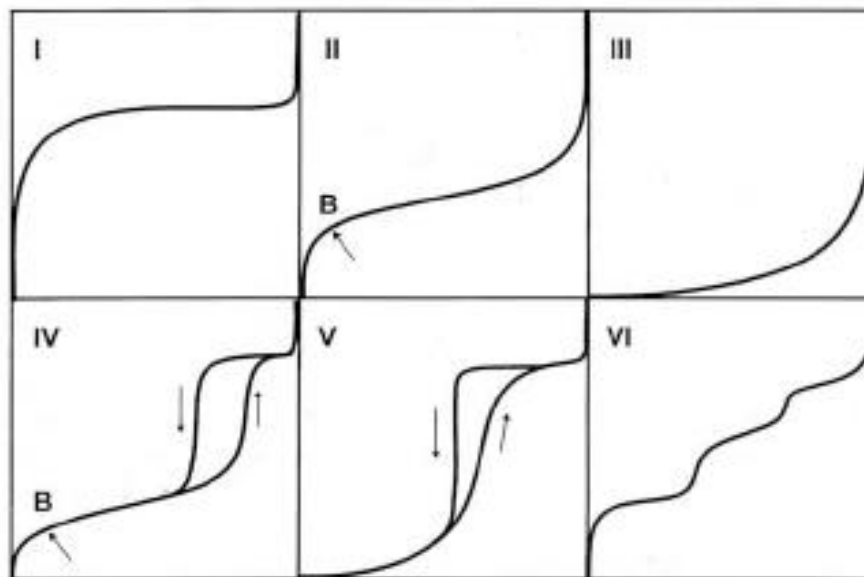


Figura II.5. Los seis tipos de Isothermas de Fisisorción según la Clasificación de la IUPAC.

I.2.5. Quimisorción Selectiva de Amoniac.

La técnica conocida como adsorción estática de amoniac permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos totales de una muestra sólida, a la cual se le hace pasar una corriente de amoniac a ciertas presiones a temperatura constante para que se adsorba en los sitios ácidos de la muestra midiendo el volumen de gas adsorbido; una vez adsorbido se hace vacío, para remover aquello débilmente, cuantificando para cada etapa el volumen de gas adsorbido, la cual genera un par de gráficas de volumen de adsorbato vs presión relativa, acidez combinada (fuerte más combinada) y débil y que al realizar la diferencia se determina la curva de acidez fuerte de la cual se puede extrapolar dicha curva mediante

una tendencia lineal a presión cero para poder conocer el volumen de la monocapa y así la determinar la acidez total.

Para estas pruebas se utilizó el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome y el programa de Computo Autosorb 1. El método de Análisis fue el Bracketing o Doble Isotherma.

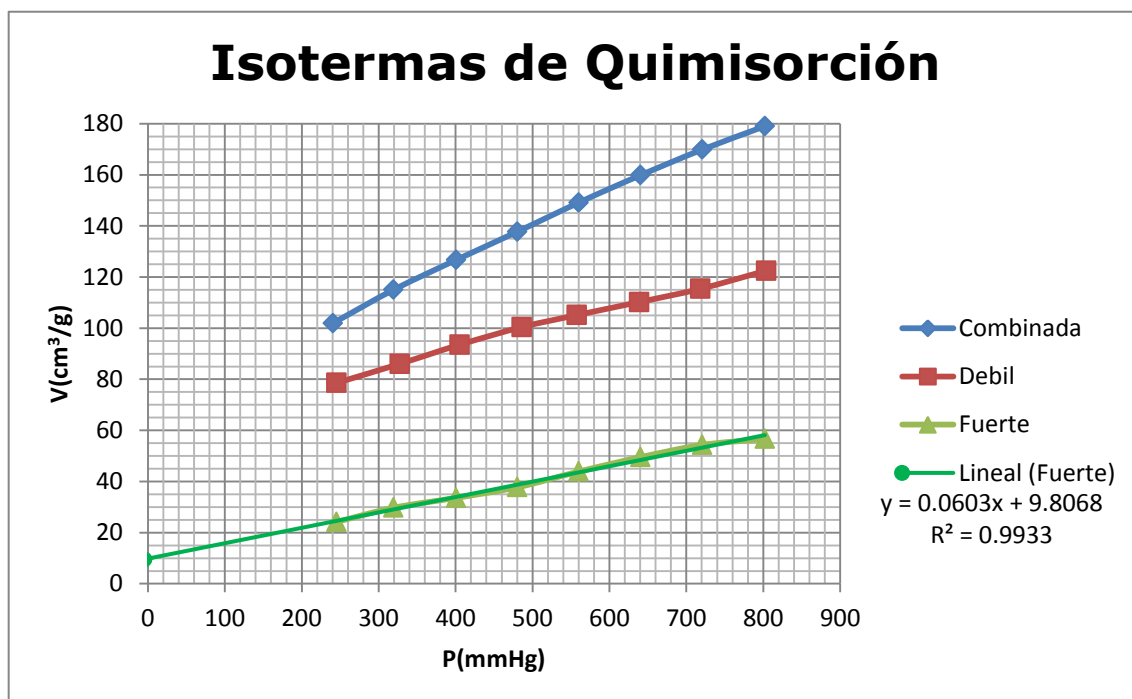


Figura II.6. Isotermas de Quimisorción. Ejemplo de cálculo mediante el método de Bracketing para la determinación de la acidez total de una muestra sólida

I.2.6. Desorción a Temperatura Programada, TPD.

Esta técnica permite establecer semicuantitativamente la proporción de tipos de acidez (fuerte, media o débil) de un material sólido pero sin diferenciar entre sitios de Brønsted o Lewis.

Consiste en hacer pasar una base gaseosa a través de un tubo empacado con el material a analizar, previamente pretratado con un gas inerte denominado acarreador, dicha base se quimisorbe en los sitios ácidos del material, una vez adsorbido la base en el material se hace

pasar el gas acarreador para eliminar aquello que se pudo haber fisisorbido, posteriormente se procede a calentar el tubo mediante un horno a una rapidez de calentamiento constante ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hasta una temperatura programada (700°C). A medida que la temperatura va aumentando se va desorbiendo una cantidad de la base lo que provocará un cambio de concentración del gas acarreador a la salida del tubo lo cual se cuantifica mediante un detector de conductividad.

Las mediciones de TPD se realizaron en el equipo Chembet-3000 de la compañía Quantachrome y el Programa TPRWin.

I.2.7. Análisis Químico.

El análisis químico elemental se efectuó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDS-X. El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL Mod. 5900Lv, el cual se encuentra en el Laboratorio de microscopía electrónica de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación (USAI).

Bibliografía

1. Corma, Avelino., Fornés, Vicente. y Pergher, Sibebe. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 795-802. Abril de 2003.
2. Van den Brink, Peter, John; Corma Canos, Avelino; Creyghton, Edward, Julius; Fornes Segui, Vicente y Martínez Soria, Vicente. Alquilación de compuestos aromáticos. España 2 223 590 (C07C 2/66 C07C 15/02). 15 Marzo 2005, App. 00967735.2 20 Septiembre 2000, 10 p.
3. Barea, Eva María. *Ácidos Silícicos como Catalizadores y Fuente de Silicio/Metal para Zeolitas*. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. 2005.
4. Ravishankar R., Bhattacharya D., Jacob, S. Sivasanker N.E. Characterization and catalytic properties of zeolite MCM-22. *Microporous Materials*, No. 4, 83-93. 2005.
5. Corma, Avelino., Corell, C., Pérez-Pariente, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites* No. 15, 2-8. 1995.
6. Güray, I., Warzywoda J., Baç N., Sacco Jr, A. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, No. 31, 241-251. 1999.
7. Wu Yajing, Ren Xiaoqian, Lu Youdong, Wang Jun. Rapid synthesis of zeolite MCM-22 by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. *Materials Letters*, No. 62, 317-319. 2008.
8. M.M.J. Treacy and J.B. Higgins. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. [PDF En Línea]. Fourth ed., 2001. Published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association. Elsevier.
http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection_4ed.pdf

9. Lowell, S., Shields, Joan E., Thomas, Martin A., Thommes, Matthias. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and density*. 2004. U.S.A. Kluwer Academic Publishers

Capítulo III. Resultados y Análisis

III.1. Parámetros estudiados: Superficie específica, Distribución de tamaño de poro, Porcentaje de Cristalinidad, Pureza, densidad de sitios ácidos.

En el presente trabajo se establecen los parámetros de estudio para así poder realizar un análisis de las variables que fueron modificadas.

Como ya se había mencionado para la identificación de los materiales sintetizados se recurrió al análisis de Difracción de Rayos X. De este análisis se puede cuantificar principalmente el porcentaje de cristalinidad y amorfisidad -que tanto de cada 100g de material, presenta una estructura cristalina y el restante equivaldría a la materia que no lo es-, la determinación de la pureza de las fase cristalina si es que presentara dentro de su estructura otras fases cristalinas identificables.

Otra de las técnicas que permiten realizar la identificación del material (cualitativamente) es la técnica de Infrarrojo de la cual se observaron las bandas características de las vibraciones de los grupos presentes dentro de la estructura.

Para los objetivos del presente trabajo el análisis textural de los sólidos sintetizados mediante la técnica de fisisorción de Nitrógeno permite predecir los efectos que tendrán las propiedades químicas del material y así determinar, presumiblemente, si el material es viable para aplicaciones en catálisis ácida.

En base a esto, se proponen algunas hipótesis de las tendencias en el comportamiento de los materiales obtenidos para así plantear la síntesis de un material MCM-22 con las mejores propiedades físicas y químicas para la catálisis ácida.

Hipótesis:

1. El tiempo de maduración afecta directamente en la cristalización del material, de tal manera que se alcanza el 100 por ciento de cristalización a tiempo infinito.^[2,6]
2. La pureza del material cristalino está limitada en un rango de tiempo de maduración, es decir existe un máximo de modo que el sólido cristalino es 100 por ciento el material buscado.^[2,3]
3. Un material más cristalino presentará una Superficie específica mayor.
4. Existe un valor máximo o mínimo de la Superficie Específica para cualquier variación en los parámetros de síntesis.^[3,4]
5. Los valores de Acidez son proporcionales a la Superficie Específica.^[5]

Para realizar dichas variaciones se preparó inicialmente un patrón ^[1], mediante la secuencia ya descrita, identificándolo en base a su Difractograma y comparándolo con lo reportado en la literatura ^[1] (Figura 1, Anexo B) al comparar las distancias interplanares en su rango de difracción se puede apreciar que el material sintetizado se trata de una MCM-22 y se comprueba la validez del método.

Una vez obtenido este patrón y verificado, se efectuaron las correspondientes variaciones.

En la Tabla III.1 se resumen los resultados cuantitativos en función de las experiencias realizadas.

Tabla III.1. Resumen de resultados para cada una de los sólidos sintetizados.

Muestra	Parámetros Nominales							Textura					Estructura	Forma Ácida
	Si/Al	Na/Si	HMI/Si	H ₂ O/Si	T(°C)	t _m (días)	P _{Autógena,0} (psi)	Sg _{Total} (m ² /g)	Sg _{Micro} (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	%Cristalinidad	Acidez (meq/g)
M1	50	0.18	0.5	45	135	11	48.5	444.2	304.4	0.80	0.13	36.3	86.1	0.4375
M2	50	0.18	0.5	45	135	9	48.5	364	227.8	0.67	0.10	35.9	84	0.3275
M3	50	0.18	0.5	45	135	7	48.5	209.5	115.5	0.58	0.05	36.4	75.5	0.1974
M4	35	0.18	0.5	45	135	7	45	478.4	342	0.44	0.14	36.0	82.3	---
M5	25	0.18	0.5	45	135	7	44	464.6	278.3	0.70	0.12	35.8	82	---
M6	25	0.18	0.5	45	150	7	70	435.1	310.5	0.23	0.13	18.2	82.4	---
M7	25	0.18	0.5	45	160	7	95	379.4	240.6	0.54	0.10	36.0	---	---
M8	50	0.18	0.35	45	135	7	47.5	326.9	156.6	10.85	0.07	159.8	---	---
M9	50	0.18	0.65	45	135	7	50	452	306	0.24	0.13	17.3	84.6	---
M10	50	0.18	0.5	30	135	11	41.6	355.1	236.3	0.57	0.10	35.9	81.9	---
M11	50	0.18	0.5	60	135	11	49	408.4	263.1	0.53	0.11	35.7	83.7	---
M12	50	0.22	0.5	45	135	7	48.5	415.1	294.0	0.42	0.13	36.1	85	---
M13	50	0.15	0.5	45	135	7	48.5	392.0	276.9	0.33	0.12	37.5	---	---

III.2. Efecto del tiempo de maduración.

Para analizar el efecto que sufre el material a distintos tiempos de síntesis (maduración), se llevaron a cabo dos experimentaciones adicionales en las que se mantuvieron constantes los parámetros de Temperatura y composición dejando que la reacción se finalizara a distintos tiempos 7, 9 y 11 días, siendo este último nuestro lote patrón.

Los materiales obtenidos M2 y M3 se identificaron y caracterizaron de igual manera que el lote patrón. Los nuevos sólidos obtenidos muestran las mismas bandas Características de referencia lo cual indicaba que se trataban de un material MWW tipo MCM-22 (Figura III.1), con distintas características Texturales y Estructurales. (Gráfica III.1).

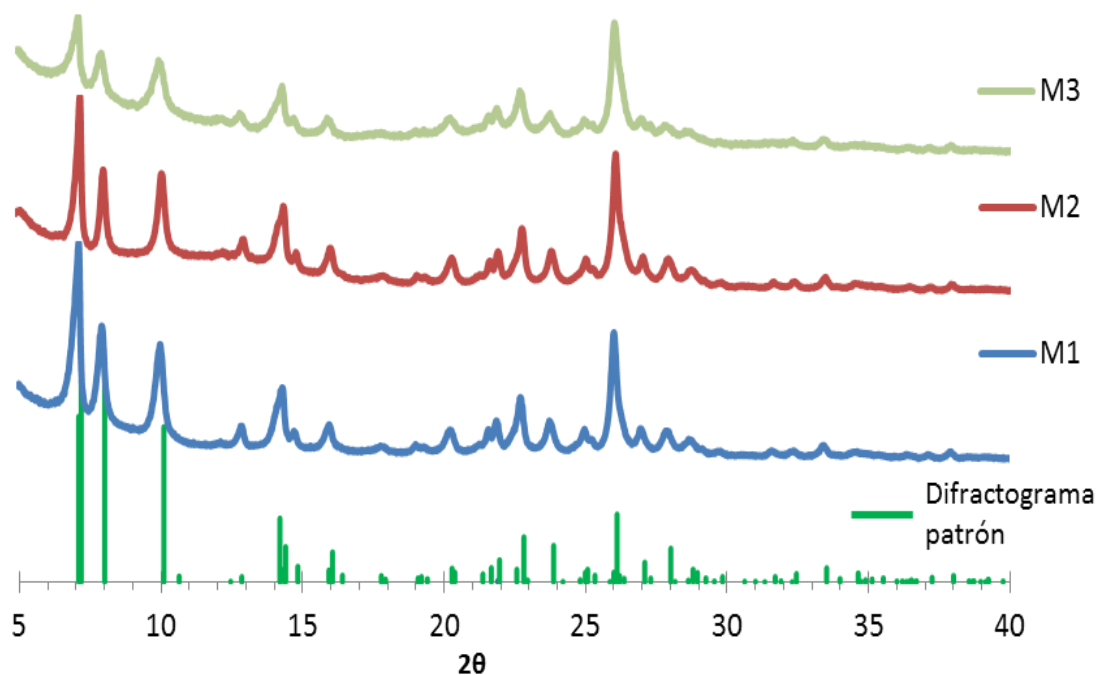


Figura III.1. Identificación de las muestras M1, M2 y M3, y su comparación entre sí. Variación en el tiempo de maduración.

Así mismo fueron analizados los espectros de Infrarrojo de los materiales calcinados y de sus precursores siendo comparados con el espectrograma patrón (Figura III.2). En este análisis se muestran las bandas características de los sólidos antes y después de ser calcinados observando que los sólidos sintetizados antes de ser calcinados (P-M1, P-M2 y PM3) concuerdan con el espectro patrón y al ser comparados con los sólidos calcinados (M1, M2 y M3) existen variaciones en las bandas entre los 3000 y 2800 cm^{-1} lo que significaría que la estructura precursora de estos materiales cambia lo que evidenciaría el colapso de la región interlaminar de los sólidos precursores dando paso a la formación de las supercavidades de la Zeolita MCM-22.

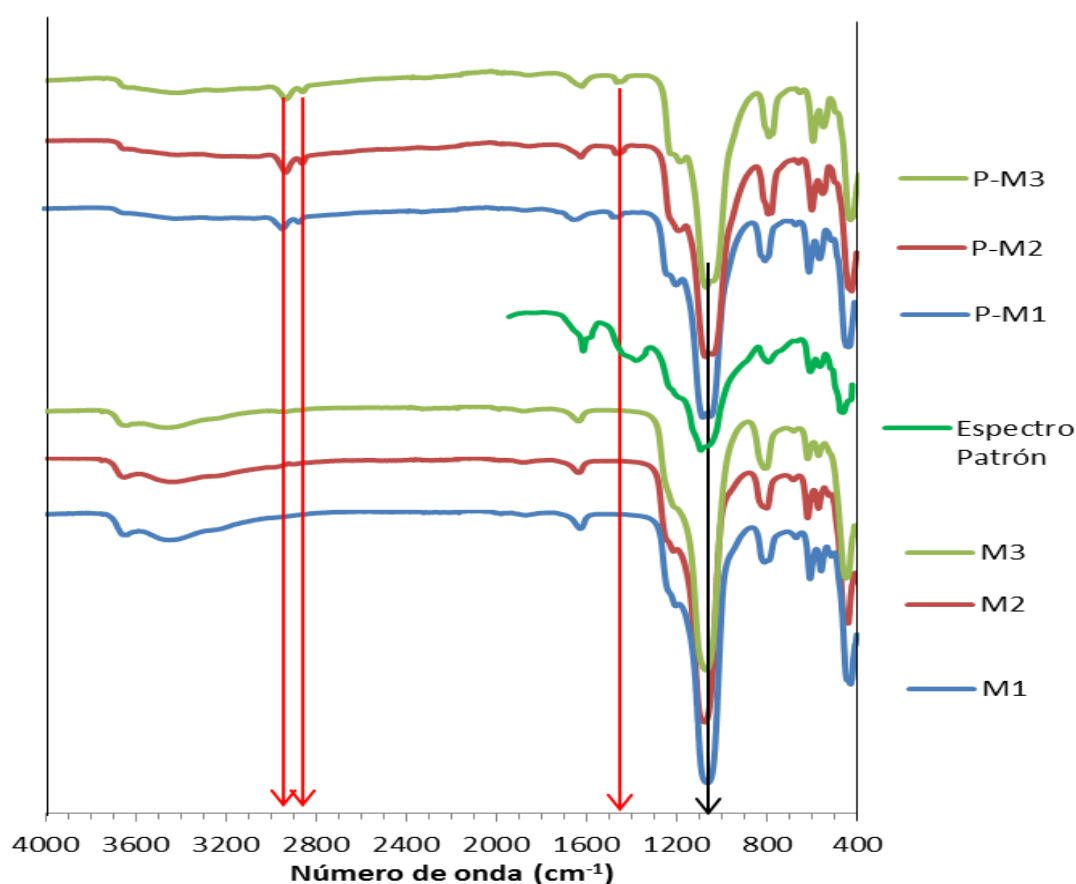
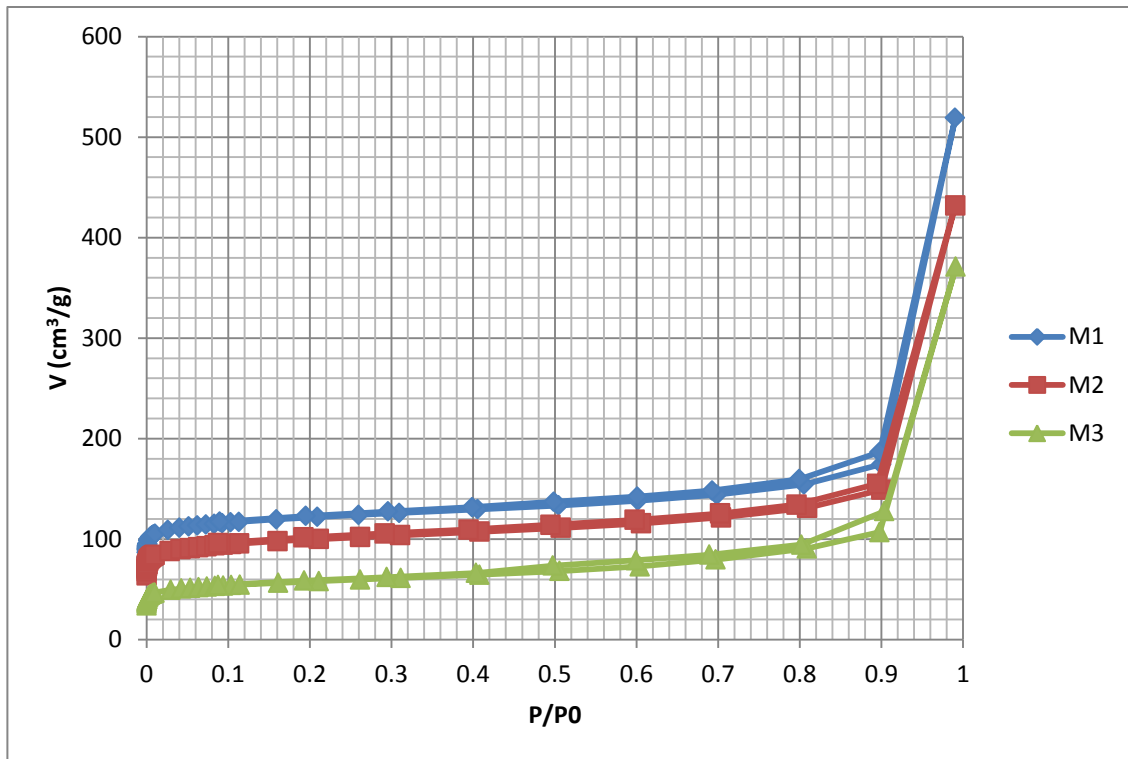


Figura III.2. Comparación de los espectros de IR para las muestras M1, M2 y M3 antes y después de ser calcinadas.



Gráfica III.1. Isotermas de Fisisorción. Variación en el Tiempo de Maduración.

El análisis Elemental de estos materiales (Figura III.3) indica que los sólidos obtenidos presentan una composición diferente a la inicial, sin embargo muy similar entre dichas muestras lo cual significa que existe una buena reproducibilidad en el método.

Las isotermas para los dos nuevos materiales M2 y M3 (Gráfica III.1) muestran el comportamiento característico de un sólido con microporos y mesoporos, con al menos un punto de inflexión en valores bajos de presión relativa (< 0.05) y una leve histéresis, lo que indica que los poros son en promedio de tamaño regulares. Estas evidencias demuestran parcialmente que existen al menos 2 tamaños de poros dentro de la estructura, sin embargo en el análisis de distribución de tamaño de poro por el método BJH para la rama de desorción para los tres sólidos comparados (Gráfica III.3), se aprecia que existe en promedio poros con

un tamaño próximo a los 36 Å que equivaldría al tamaño de dos supercavidades de 18.2 Å, lo cual rectificaría que dichos materiales son MCM-22.

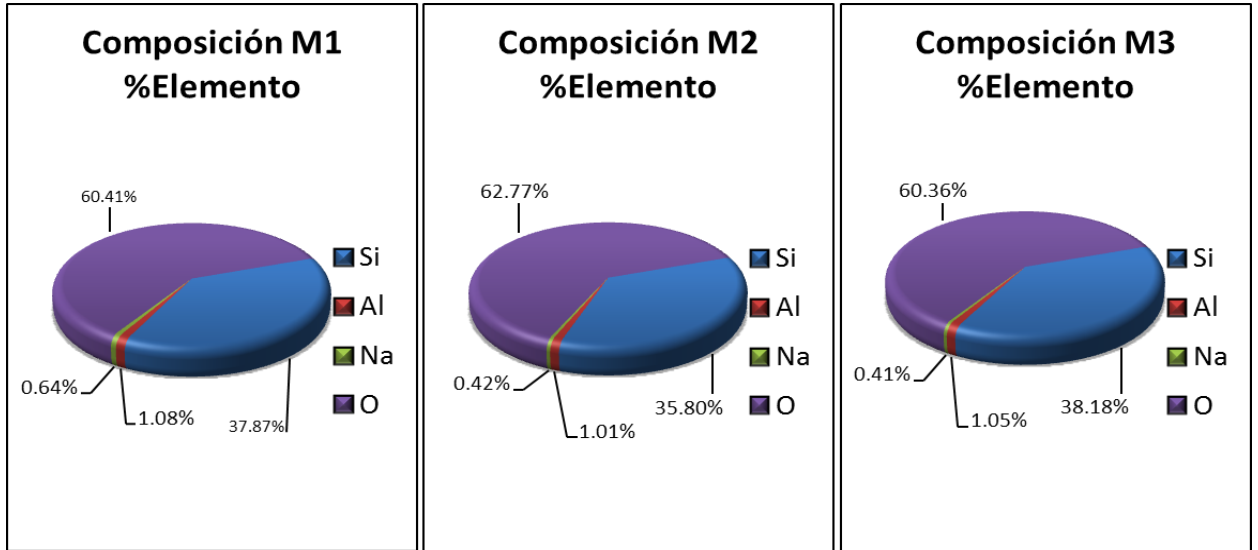
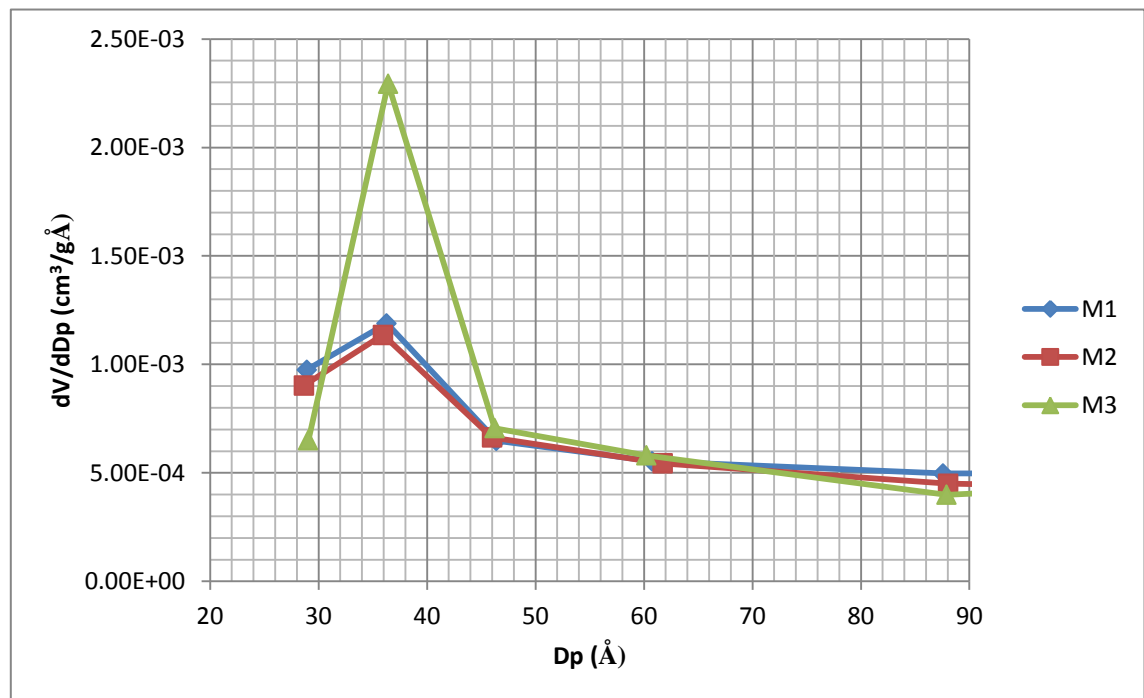


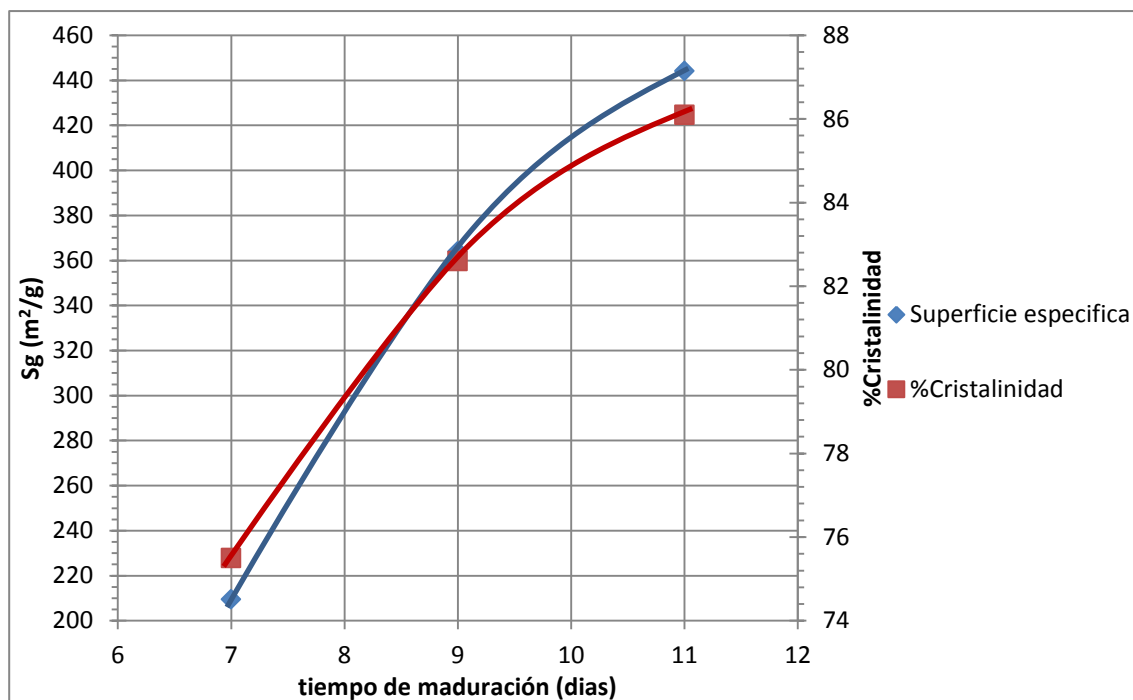
Figura III.3. Gráficos de Análisis elemental para las muestras M1, M2 y M3



Gráfica III.2. Comparación de la distribución de tamaño de poro entre las muestras M1, M2 y M3. Variación en el tiempo de maduración.

Con el tratamiento de los datos de manera pertinente, se puede apreciar en la Gráfica III.3 que a un mayor tiempo de maduración la cristalinidad aumenta al igual que la Superficie Específica, sin embargo la cristalinidad no rebasa el 90% lo cual hace suponer que aun mayor tiempo de maduración esta propiedad deberá acercarse al 100%, teniendo probablemente una tendencia sigmoideal pero sin garantizar que a un tiempo muy prolongado se obtenga la fase cristalina deseada. Esto se debe principalmente a que la rapidez de cristalización disminuye por el hecho que las especies disueltas en el líquido van disminuyendo su concentración en el líquido por lo que el gradiente de concentraciones de la fase líquida a la sólida disminuye hasta llegar posiblemente a un equilibrio de disolución entre las especies, este hecho explicaría el por qué la composición de los materiales sintetizados es menor a la esperada y que en consecuencia la relación molar Si/Al es 28.8% menor a la nominal es decir, que en el líquido madre se queda parte de la materia sólida disuelta; además se debe considerar la ley de Ostwald, la cual establece que: *"Si un sistema está lejos del equilibrio, fases intermedias metaestables cristalizarán generalmente antes que la fase termodinámicamente más estable". Por tanto, fases metaestables servirán de nutriente a aquellas más estables, generándose cuarzo en última instancia.* [6]

Otro hecho que puede explicar por qué no se alcanza el 100% de cristalinidad es el colapso de la estructura cristalina debida a las condiciones térmicas y mecánicas del sistema (Presión y Agitación).



Gráfica III.3. Influencia del tiempo de maduración sobre la superficie específica y la cristalinidad.

III.3. Efecto de la relación Si/Al.

Para poder apreciar los efectos que tiene variar la relación Silicio/Aluminio dentro del producto, se efectuaron bajo el mismo procedimiento dos experimentos adicionales tomando como referencia el sólido M3 (debido a consideraciones prácticas en el tiempo de síntesis), reajustando el cálculo de las masas correspondientes de los demás reactantes (Ver Tabla 1 Anexo A) para mantener las demás relaciones molares constantes así como los demás parámetros. De esta manera se obtuvieron los nuevos sólidos M4 y M5.

Una vez sintetizados los sólidos M4 M5 se procedió a su identificación, resultando que corresponden de igual manera a materiales MCM-22 (Figura III.4).

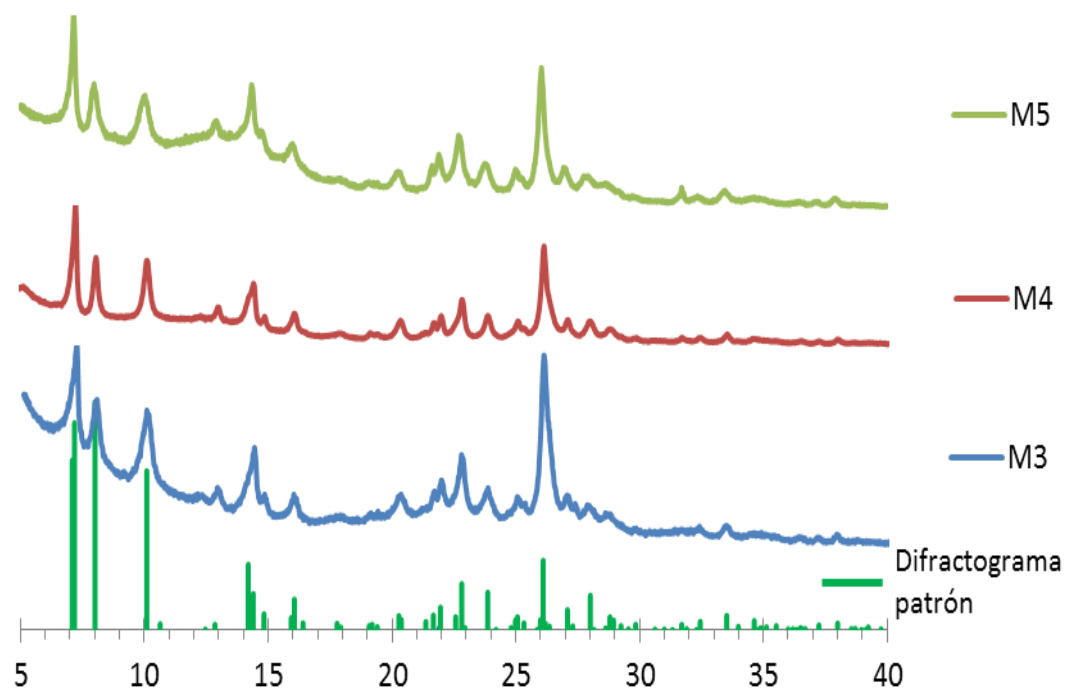
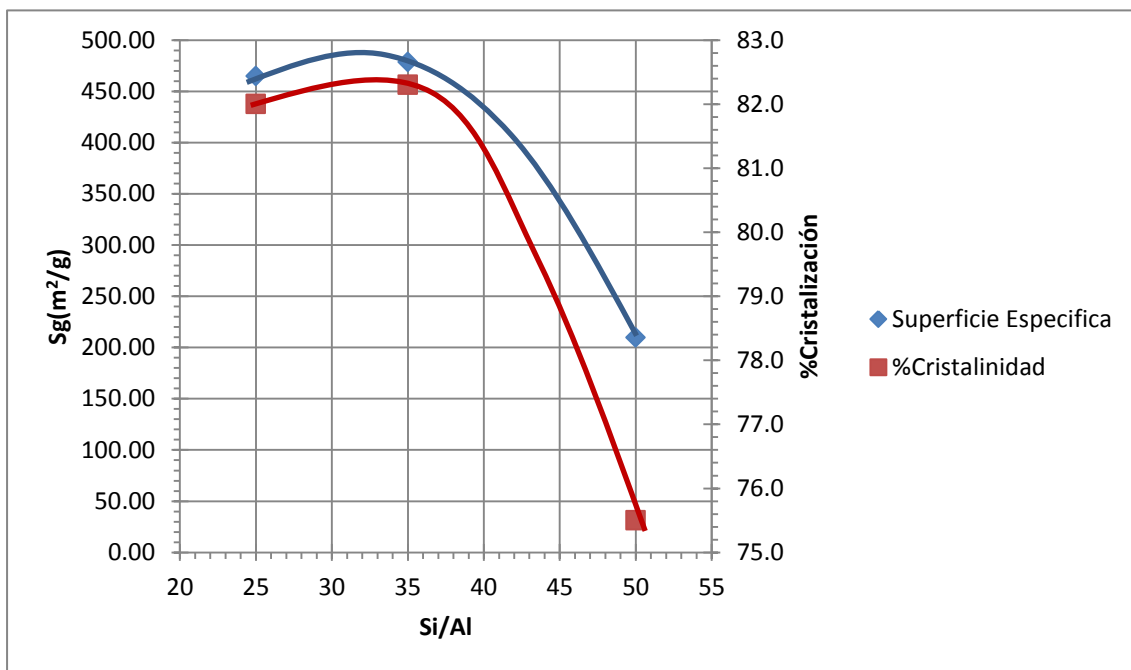


Figura III.4. Identificación de las muestras M4 y M5, y su comparación respecto a la muestra M3. Variación de la relación Si/Al.

Observando el difractograma de la muestra M4 se puede apreciar que sus bandas son más definidas y el porcentaje de cristalinidad es mayor respecto a las otras dos muestras comparadas M3 y M5, en cambio, la muestra M3 posee el valor más bajo (Tabla III.1), esta tendencia es proporcional a la Superficie Específica de las muestras, por lo que al visualizar estos resultados graficados (Gráfica III.4) se aprecia que existe al menos un valor máximo al variar la relación Si/Al, este efecto puede deberse a la existencia de un mejor arreglo de la estructura cristalina que es promovida por las especies $\text{Al}(\text{OH})_3$ que fomentan enlaces con el Si formando grupos silanos que estabilizan la estructura esto dentro de un cierto rango de Al total es decir, un exceso de Al conllevaría a una disminución de la Superficie Específica, lo que significa

que a relaciones nominales muy bajas de $\text{Si/Al} \leq 25$ el valor de la Superficie Específica es relativamente bajo debido a un exceso de aluminio y a valores de altos de relación $\text{Si/Al} > 35$ no existe una buena interacción entre el Si y el Al que conlleve a una cristalización adecuada debido a la baja concentración de Al.



Gráfica III.4. Influencia de la relación Si/Al sobre la superficie específica y la cristalinidad.

El análisis elemental de los sólidos M4 y M5 (Figura III.5) muestra una disminución en la relación Si/Al respecto a la nominal así como los sólidos anteriores (M1, M2 y M3), y para estos casos se puede observar que esta disminución va siendo menor a relaciones nominales de Si/Al más bajas.

La distribución de tamaño de poro para estos sólidos (Gráfica III.5), conservan la misma tendencia con un pico cercano a los 36\AA .

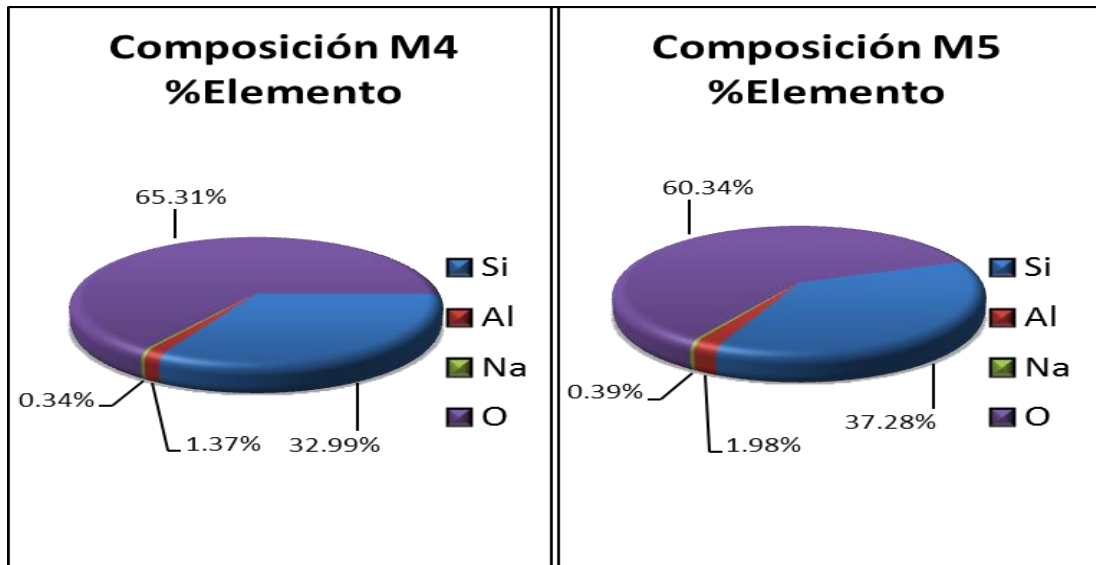
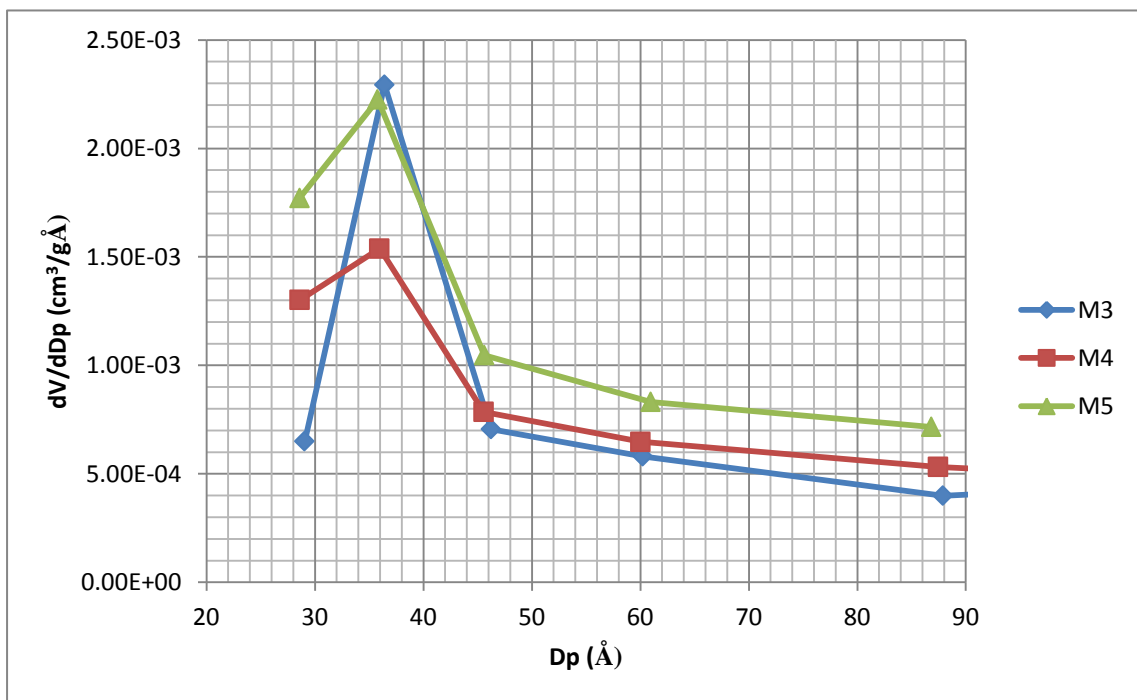


Figura III.5. Gráficos de Análisis elemental para las muestras M4 y M5.

Para los materiales anteriores se pueden observar en la Figura III.6 las Micrografías de Barrido. Se pueden apreciar en cada Micrografía las delgadas láminas que constituye un cristal de estos materiales descritos en la literatura.



Gráfica III.5. Comparación de la distribución de tamaño de poro entre las muestras M3, M4 y M5. Variación en la relación Si/Al.

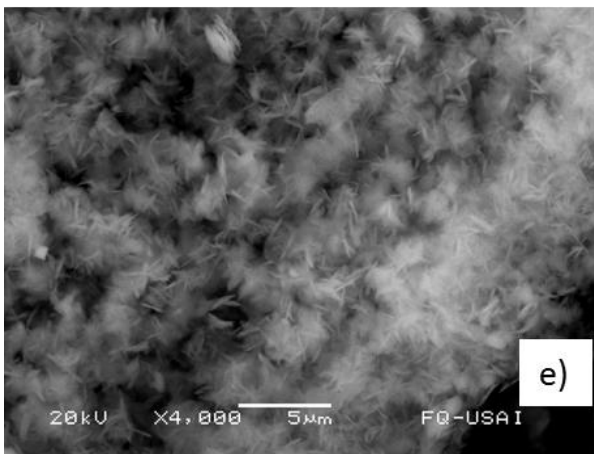
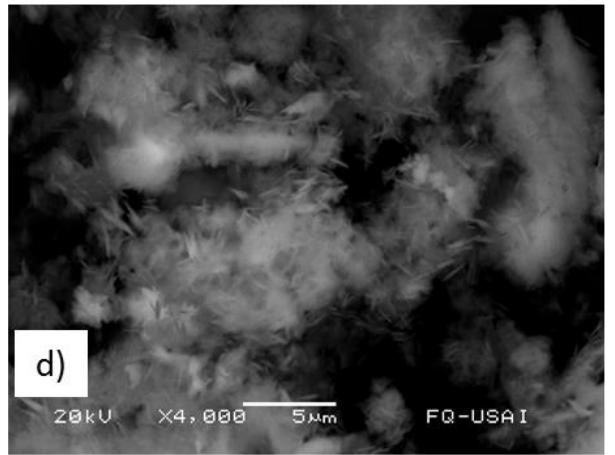
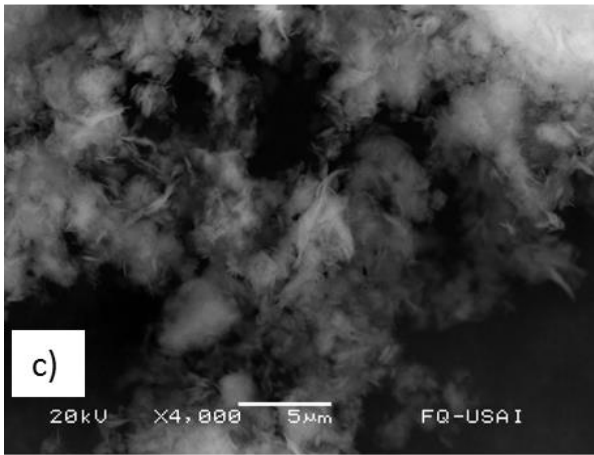
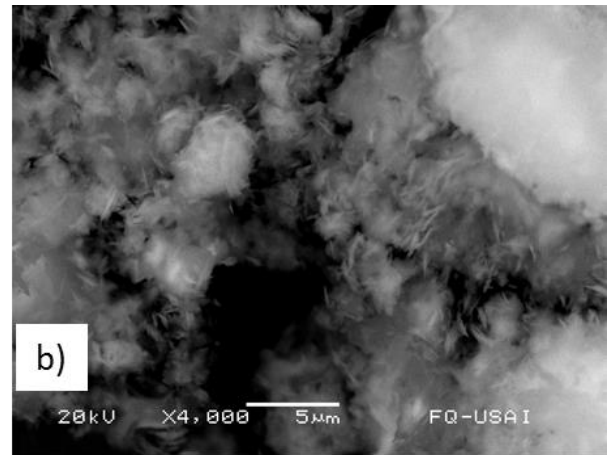
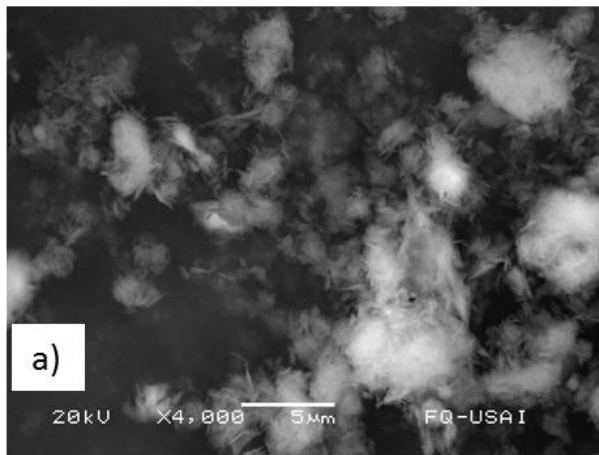


Figura III.6. Micrografías de Barrido de las muestras: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4 y e) M5

III.4. Efecto de la temperatura de Síntesis.

El incremento de la temperatura fomenta en muchas de las síntesis convencionales a un aumento de la rapidez de reacción (Teoría de Arrhenius), sin embargo en sistemas complejos, como el estudiado, la temperatura provoca la existencia de 2 fases presentes dentro del reactor (un líquido más su vapor) más la que se sintetiza (un sólido); este vapor formado por el agua presente y el Agente Director de Estructura, provoca una presión sobre el sistema que de manera intrínseca fomenta al ordenamiento de los cristales, sin embargo un exceso de la presión provocaría el colapso de las estructuras o a la formación de fases cristalinas indeseables, además a altas temperaturas fomentará la carbonización del compuesto orgánico evitando así que se forme la estructura cristalina.

Para observar los efectos de esta variable se eligió como muestra base la M5, ya que en la literatura ^[1] se menciona que para poder obtener el material a relaciones $Si/Al \leq 25$ la Temperatura de síntesis debe ser 150°C por lo que para verificar dicha hipótesis se efectuaron 2 experimentos más, conservando la secuencia de preparación y llevando el reactor hasta la condición establecida para la síntesis correspondiente, siendo el sólido M6 aquel que se sintetizaría a 150 °C y M7 el sólido sintetizado a la temperatura de 160°C

Al identificar las muestras M6 y M7 se puede observar en la Figura III.7 que en el rango de las bandas de difracción de estas aparecen picos adicionales en especial para la M7. La banda cercana a los 14.83 (2 θ), incrementa su intensidad siendo la más visible para la muestra M7 (Temperatura de 160°C), además para la M7 en el rango de 20 a 26 (2 θ) se puede apreciar la existencia de picos adicionales respecto a la de referencia y en su ordenamiento de intensidad, al igual que en la región

de 26 a 27 (2θ). Estas evidencias hacen suponer que los sólidos obtenidos no son cien por ciento MCM-22 lo cual puede provocar una disminución en sus propiedades texturales o cambios en estas.

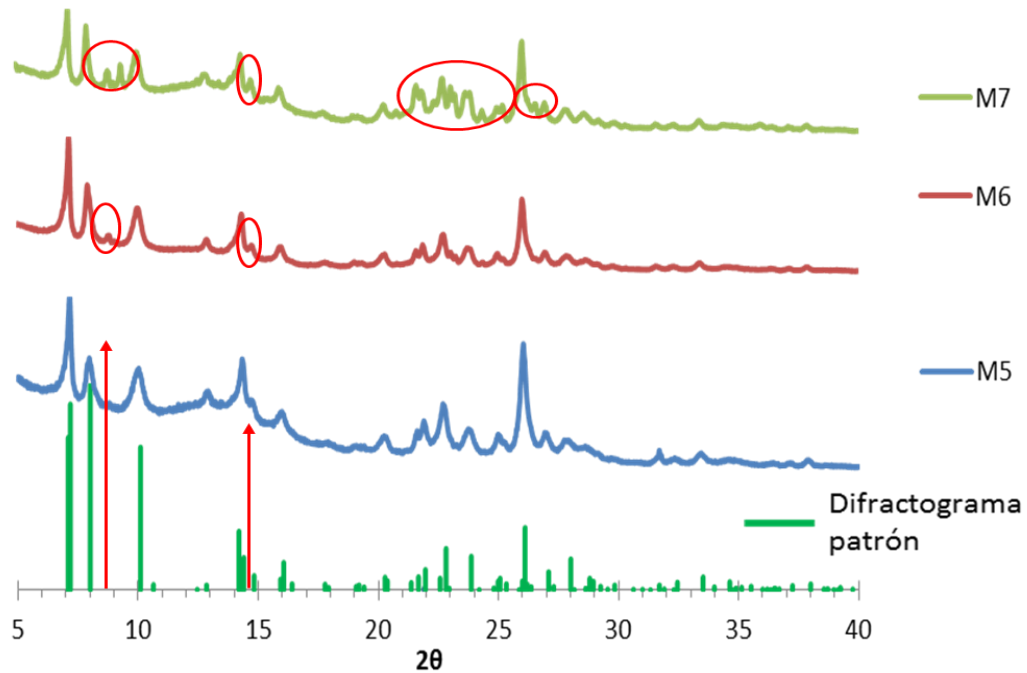
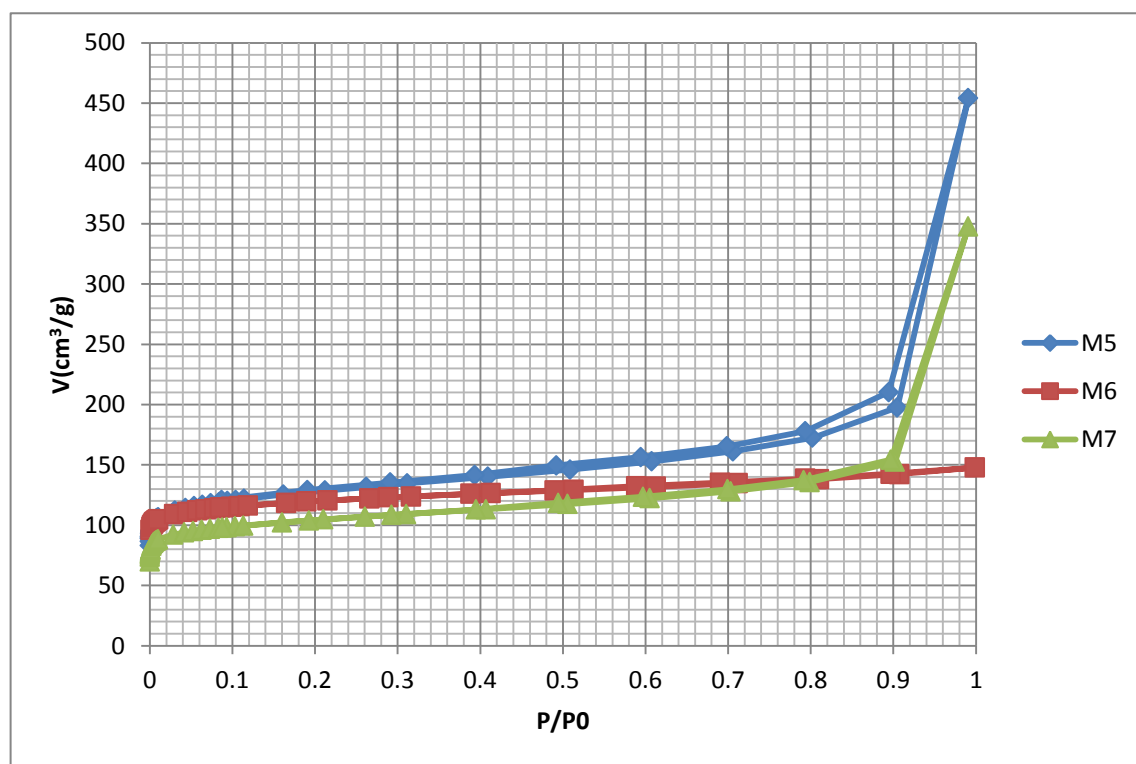


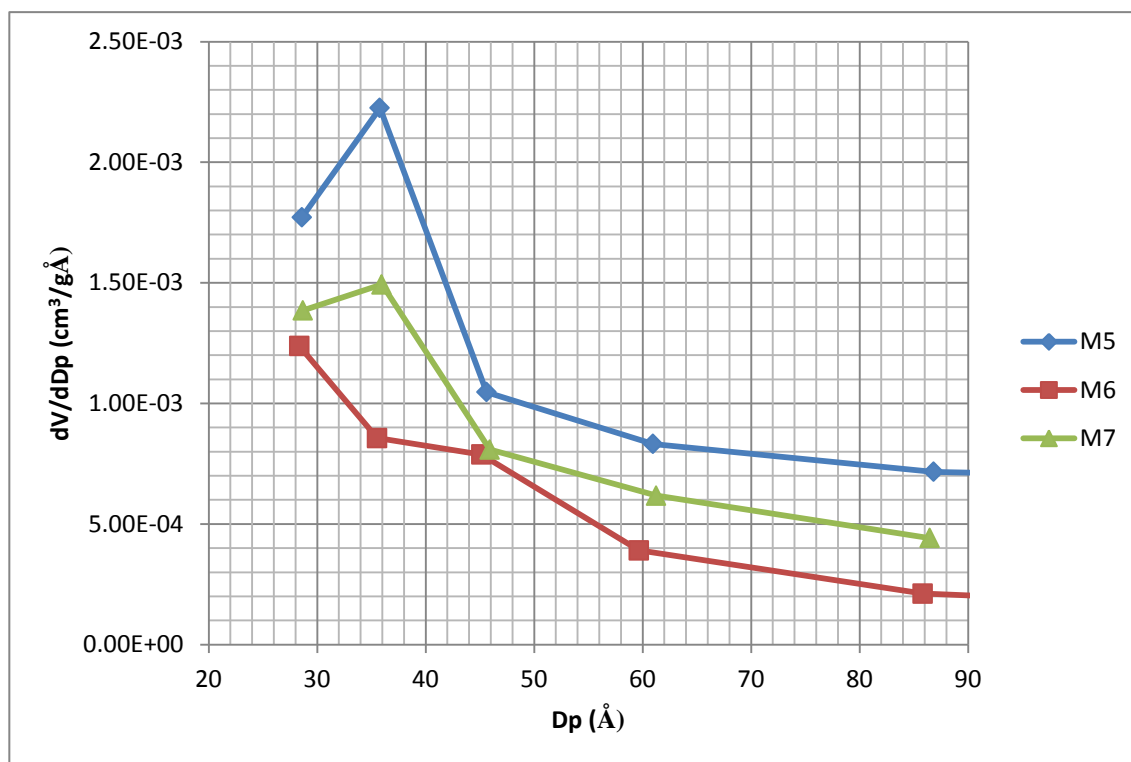
Figura III.7. Identificación de las Muestras M6 y M7 y su comparación respecto a la muestra M3. Variación de la Temperatura de Síntesis.

Sin embargo la isoterma de la M7 (Gráfica III.6) presentan la misma forma a la de la M5, en cambio la M6 difiere prácticamente en el último punto, cuya forma de la isoterma correspondería a un sólido en su mayoría microporoso, para verificar esta idea se recurrió al análisis de distribución de tamaño de poro (Gráfica III.7) en el cual se puede apreciar que para el sólido M7 presenta una tendencia similar a la de la muestra M5, en cambio la muestra M6 presenta una tendencia decreciente sin un máximo al menos dentro del rango de medición, lo que supone que dicho máximo puede existir a valores menores de 20\AA , esto indicaría que este sólido es microporoso.

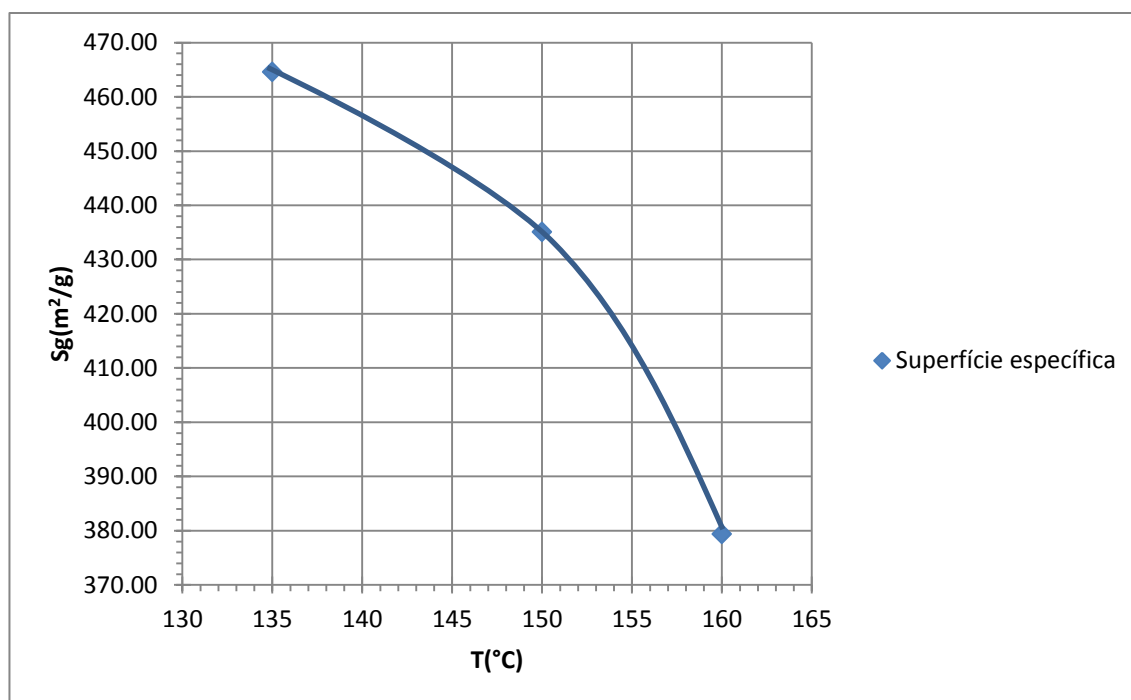
Al analizar el comportamiento de los valores de Superficie específica en función de la temperatura (Gráfica III.8) se puede apreciar que la superficie específica disminuye al aumentar la Temperatura por lo que no se puede asegurar que exista un máximo mediante estos resultados, sin embargo no se puede descartar la existencia de un máximo si tomamos en cuenta que puede aplicar la Teoría de Arrhenius a valores bajos del límite inferior tomado (135°C).



Gráfica III.6. Isotermas de Fisisorción. Variación de la Temperatura de Síntesis



Gráfica III.7. Comparación de la distribución de tamaño de poro entre las muestras M5, M6 y M7. Variación en la Temperatura.



Gráfica III.8. Influencia de la Temperatura sobre la superficie específica.

III.5. Efecto en la variación de las concentraciones del resto de los reactivos.

III.5.1. Variación de la concentración del Agente Director de Estructura, HMI.

Como ya se ha dicho con anterioridad el Agente Director de Estructura al ser un compuesto orgánico volátil aporta a la presión autógena del sistema. Para este componente se puede suponer que un exceso en la solución acuosa evitará la formación de la estructura o al contrario, una deficiencia del Agente Director de Estructura pudiese ser no suficiente para generar la estructura esperada, para poder observar el efecto de este, se efectuaron dos experimentos adicionales eligiendo como muestra base la M3, lo que se obtuvieron así las muestras M8 y M9 para su comparación.

De acuerdo a la rutina, se identificaron las muestras M8 y M9 siendo comparablemente similares al patrón lo que indicaría que se tratan de materiales MCM-22 (Figura III.8), sin embargo presentan grandes cambios texturales y estructurales, pues las isotermas para estos sólidos difieren respecto a la M3 en gran medida. Para la M8 la isoterma muestra poca adsorción a niveles bajos de presión aumentando abruptamente al final de la curva lo cual indicaría que se trata de un material macroporoso o cuyas interacciones entre adsorbato y adsorbente son débiles (Gráfica III.9). Mientras tanto para la M9 la forma de la isoterma sugiere que dicho material es microporoso. Estas ideas son confirmadas por el Análisis de distribución de tamaño de poro (Gráfica III.10), el cual muestra para la M8 una nula variación de volumen adsorbido a valores menores de 60\AA aumentando repentinamente pasando este valor, lo cual indica que prácticamente el material es netamente macroporoso, y para la M9 se observa una

tendencia decreciente sin presencia de máximo en el rango de medición por lo que se puede suponer que se trata de un material microporoso.

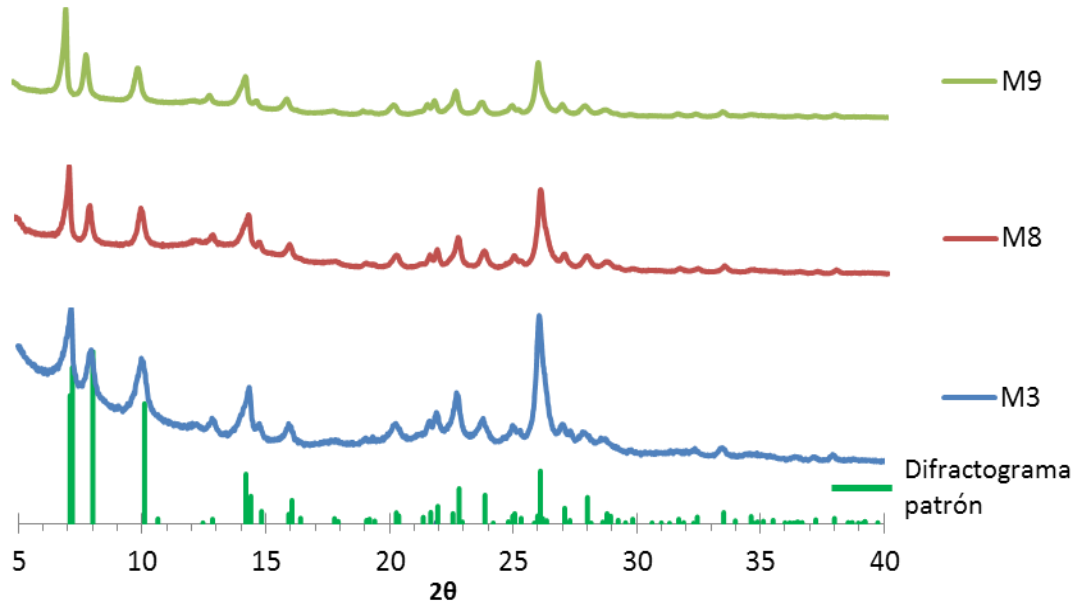
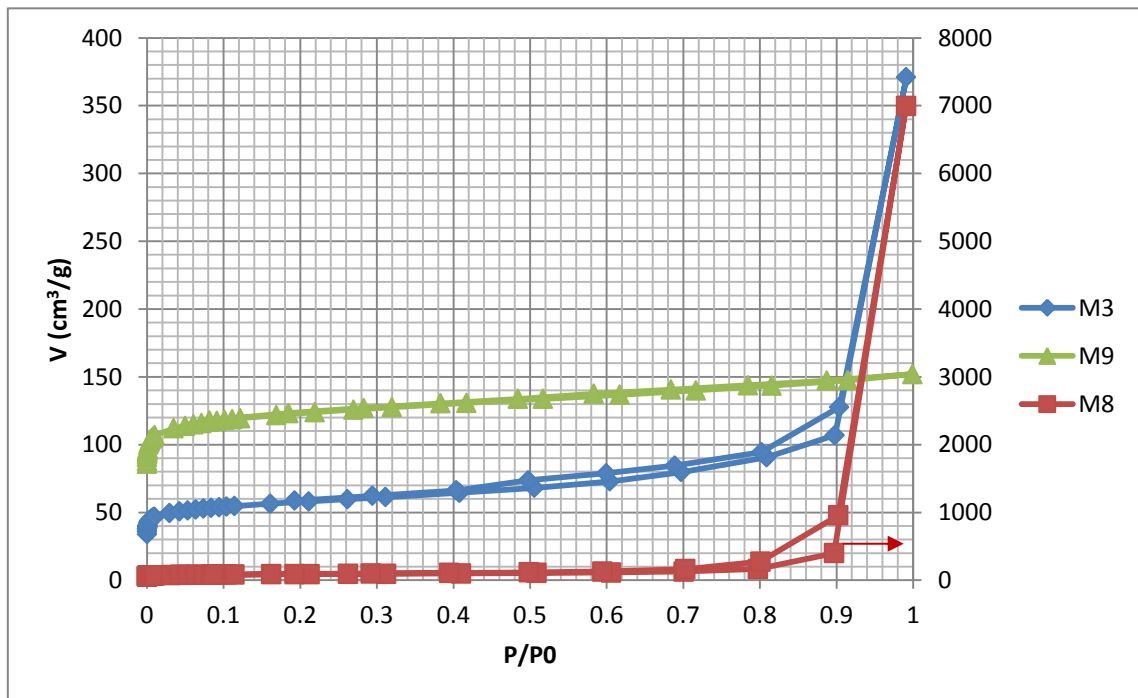
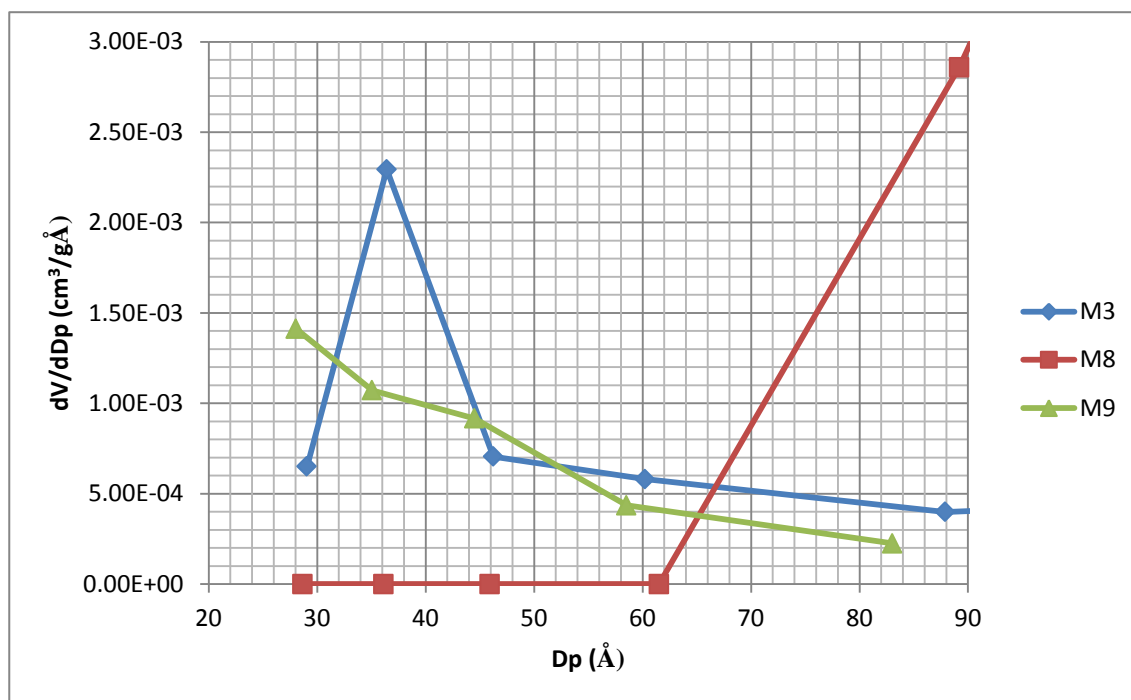


Figura III.8. Identificación de las muestras M8 y M9, y su comparación respecto a la muestra M3. Variación de la concentración del Agente Director de Estructura.



Gráfica III.9. Isothermas de Fisisorción. Variación de la concentración del Agente Director de Estructura.



Gráfica III.10. Comparación de la distribución de tamaño de poro entre las muestras M3, M8 y M9. Variación de la concentración del Agente Director de Estructura.

Estas diferencias en las propiedades texturales pueden ser debidas a que una disminución en la concentración del Agente Director de Estructura no proporciona una buena interacción entre las especies disociadas lo cual provoca que no se efectúe una buena cristalización; y un exceso de Agente Director de Estructura fomenta un mejor ordenamiento de tal forma que las propiedades texturales son mayores y el sólido es mayoritariamente microporoso.

III.5.2. Variación de la concentración de Agua.

El Agua tiene la función de ser el medio de síntesis y de proporcionar la mayor parte de la presión autógena del sistema lo cual supondría que a una mayor relación H₂O/Si las especies sólidas se encuentran más diluidas y la presión autógena será más próxima a la del vapor de agua en presencia de sólidos disueltos, en cambio a menor relación de H₂O/Si

las especies sólidas estarán más diluidas y la presión autógena vendrá dada por la mezcla del Agua y el Agente Director de Estructura.

Para realizar el análisis se eligió la muestra M1 como base y se sintetizaron bajo las mismas condiciones que ésta dos muestras más variando la relación H₂O/Si a 30 y 60, obteniendo así los sólidos M10 y M11.

Al realizar su identificación dichas muestras presentan las bandas características de unas MCM-22 (Figura III.9).

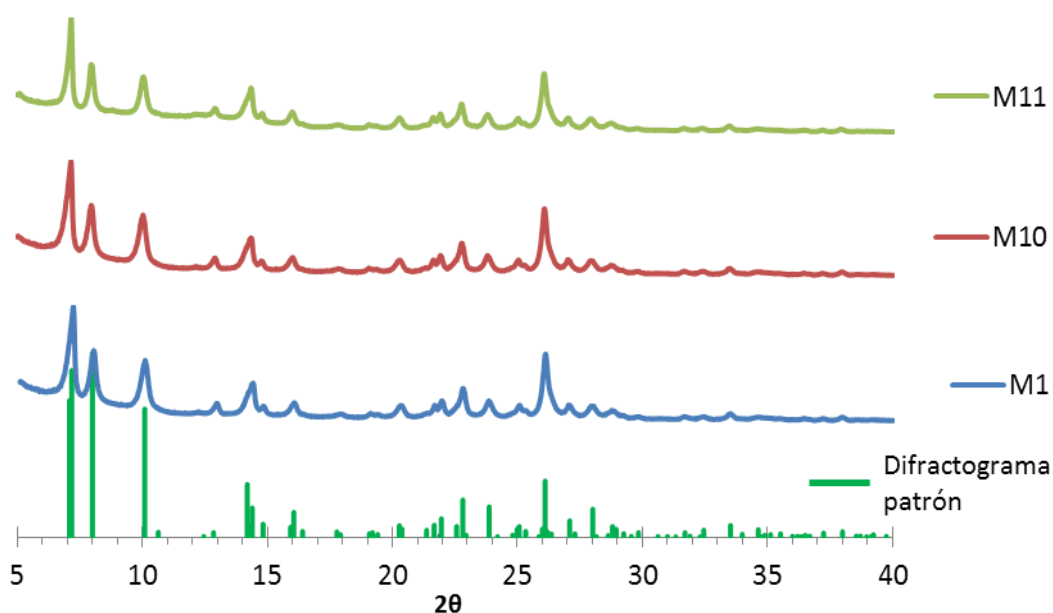
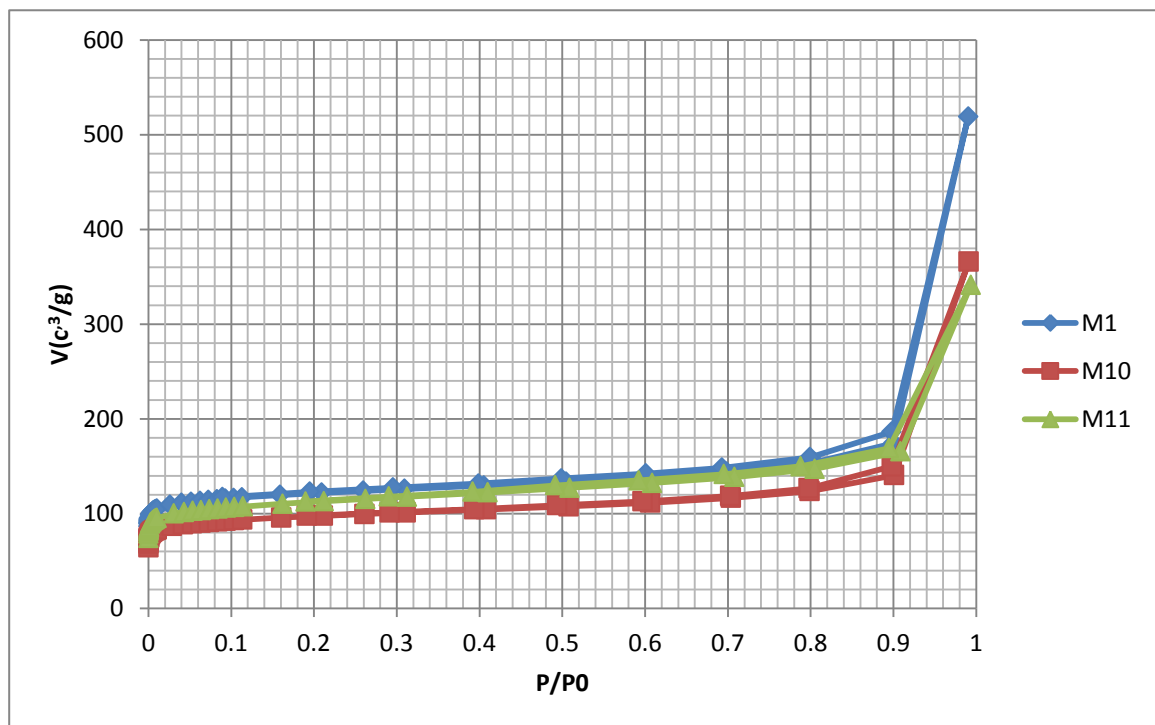


Figura III.9. Identificación de las muestras M10 y M11, y su comparación respecto a la muestra M1. Variación de la concentración de Agua.

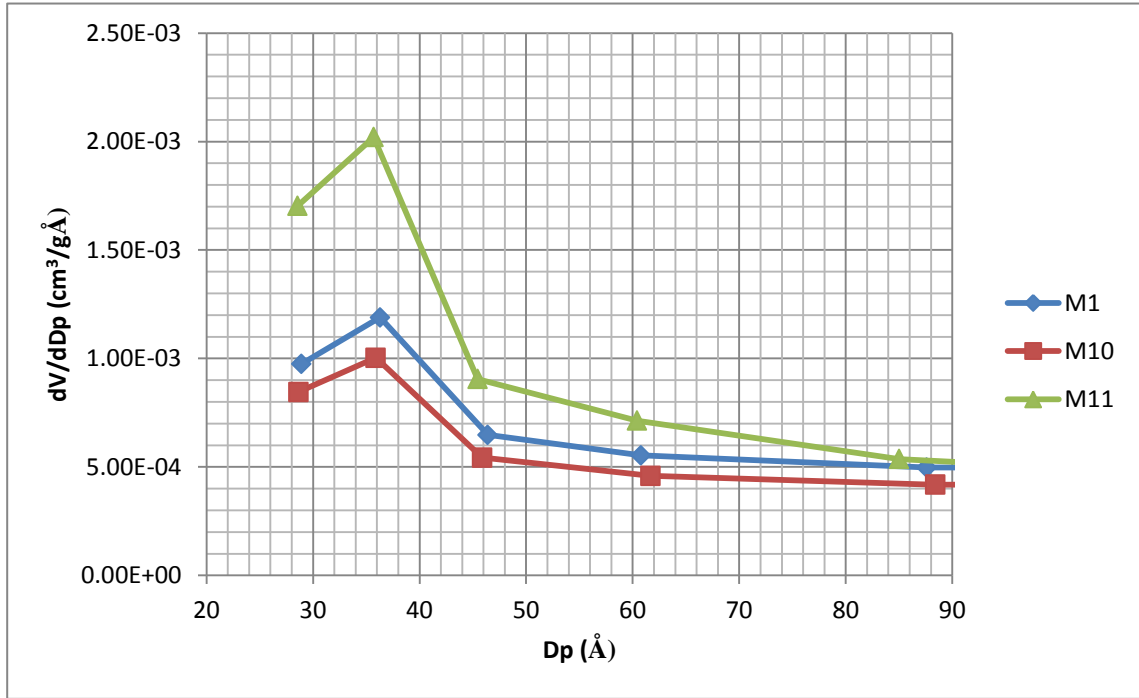
Al comparar sus isothermas de fisisorción (Gráfica III.11) se puede apreciar una gran similitud en la tendencia entre todas lo que sugiere que ambas muestras son MCM-22.

El análisis de tamaños de Poros (Gráfica III.12) muestra para ambos sólidos la misma tendencia teniendo un máximo cerca de los 36Å lo cual sería indicio a que estas dos muestras son efectivamente MCM-22.

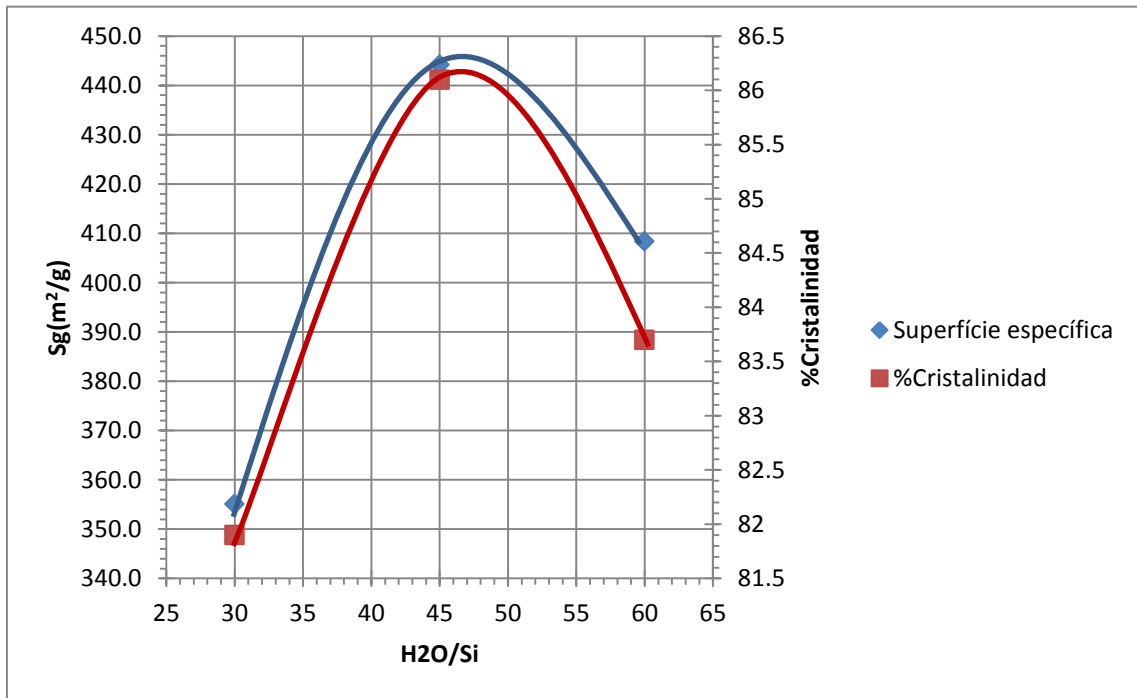
La diferencia de estas muestras es prácticamente el valor de su superficie específica y de la cristalinidad (Gráfica III.13) se puede observar que existe un máximo para ambas propiedades cercano a una relación $H_2O/Si=45$, esto puede ser debido a que a valores debajo de este las especies no se encuentran lo suficientemente disociadas y a su vez la presión del sistema no es la suficiente para ordenar adecuadamente la estructura. Al contrario cuando la relación H_2O/Si es alta las especies están tan diluidas que les llevará más tiempo ordenarse y cristalizar de manera adecuada.



Gráfica III.11. Isotermas de Fisisorción. Variación de la concentración de Agua.



Gráfica III.12. Comparación de la distribución de tamaño de poro entre las muestras M1, M10 y M11. Variación de la concentración de Agua.



Gráfica III.13. Influencia de la relación H₂O/Si sobre la superficie específica y la cristalinidad.

III.5.3. Variación de la concentración de Sodio.

El sodio presente en el sólido cuya mayoría de éste es proporcionado por el Hidróxido, juega el papel fundamental para que las especies sean solubilizadas por lo que su concentración dentro de la mezcla de reacción deberá ser la adecuada de tal manera que permita formar la fase cristalina deseada.

Para analizar el impacto de esta especie en el producto de síntesis, fue necesario realizar dos experimentaciones adicionales tomando como base la muestra M3, variando únicamente la relación de sodio nominal a Na/Si a 0.22 y 0.15 obteniendo los sólidos M12 y M13 respectivamente.

Al momento de identificar los nuevos sólidos sintetizados mediante su Difractograma de Rx (Figura III.10) ambos materiales muestran los picos característicos del material buscado, por lo que se puede asegurar que dichos materiales son MCM-22.

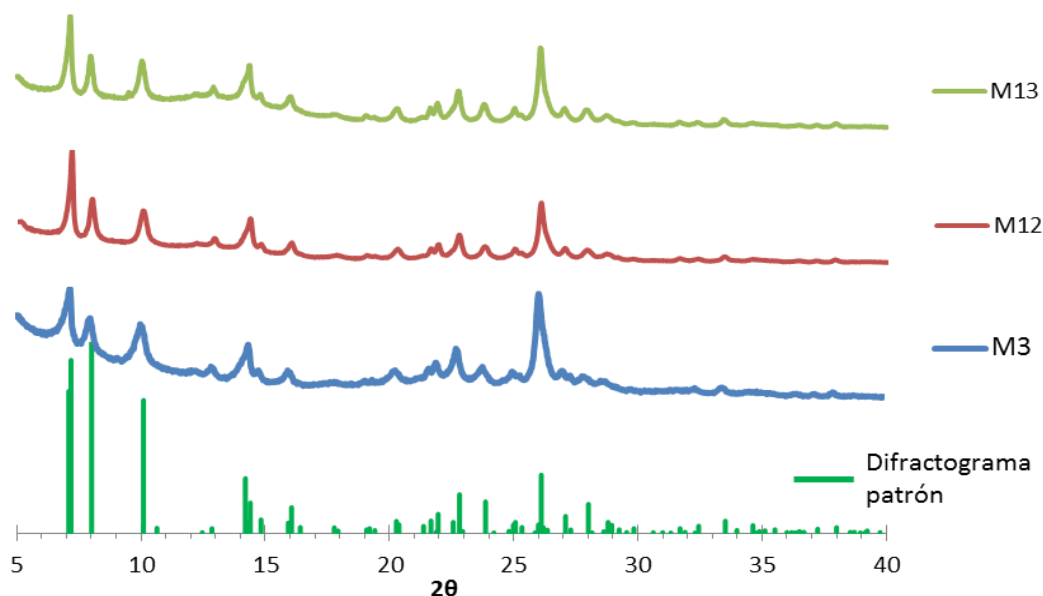
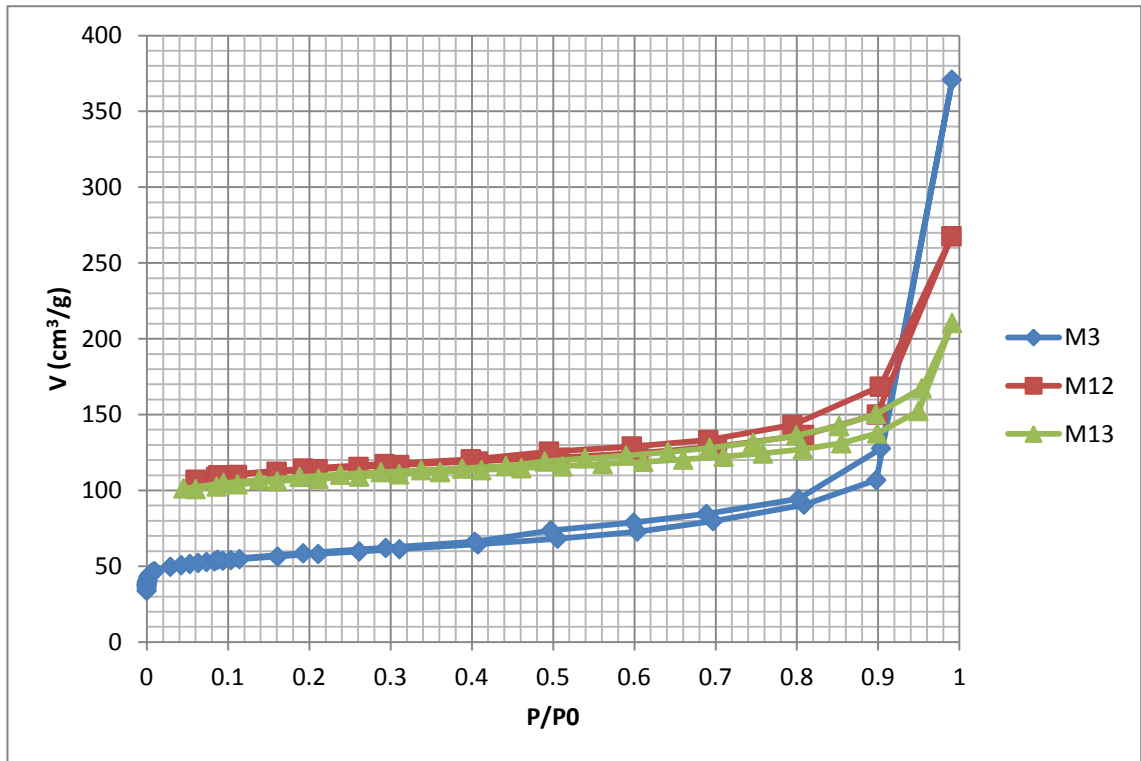


Figura III.10. Identificación de las muestras M12 y M13, y su comparación respecto a la muestra M3. Variación de la concentración de Sodio.

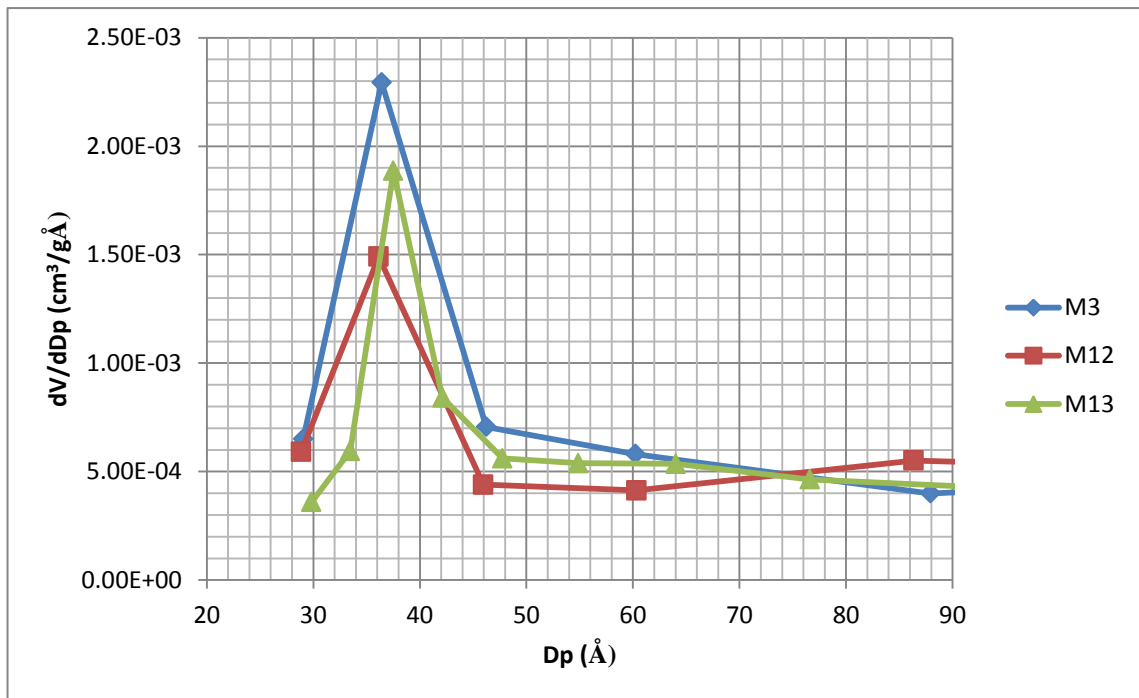
En el análisis textural de estos sólidos (Gráfica III.14) se puede apreciar que presenta una tendencia similar respecto a la comparada y característica a la de un sólido con micro y mesoporos, sin embargo tanto los valores de la superficie Específica de las muestras M12 y M13 son significativamente más altos.

Al realizar el análisis de distribución de tamaño de poro se puede apreciar que los materiales M12 y M13 presentan tendencias similares (Gráfica III.15), sin embargo, el sólido M13 presenta el máximo en 37.52\AA lo cual indicaría que este sólido posiblemente presenta deformaciones estructurales provocando que el poro sea ligeramente más grande sin embargo esta variación no se ve reflejado en el Difractograma de Rx, lo que significaría que este material es isotópicamente parecido a la MCM-22 sin ser necesariamente tal sólido.

El hecho de que para ambas experimentaciones adicionales se observe un incremento en la superficie específica puede deberse a que a valores por debajo de $\text{Na/Si}=18$ la interacción con las especies solubilizadas aumenta lo cual fomenta a una cristalización poco menos ordenada pero más rápido; y para valores superiores al de referencia, la concentración de iones sodio promueven la rapidez de reacción de la fase cristalina deseada lo cual es reflejada en el valor de la Superficie Específica y en la distribución de tamaño de poro.



Gráfica III.14. Isotermas de Fisisorción. Variación de la concentración de Sodio

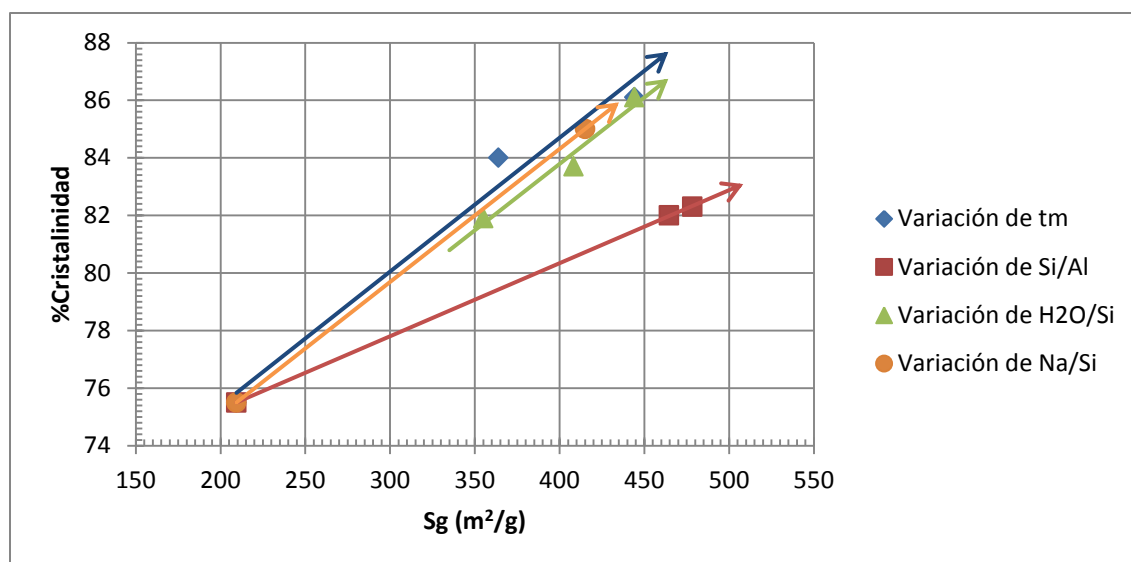


Gráfica III.15. Comparación de la distribución de tamaño de poro para las muestras M1, M12 y M13. Variación de la concentración de Sodio.

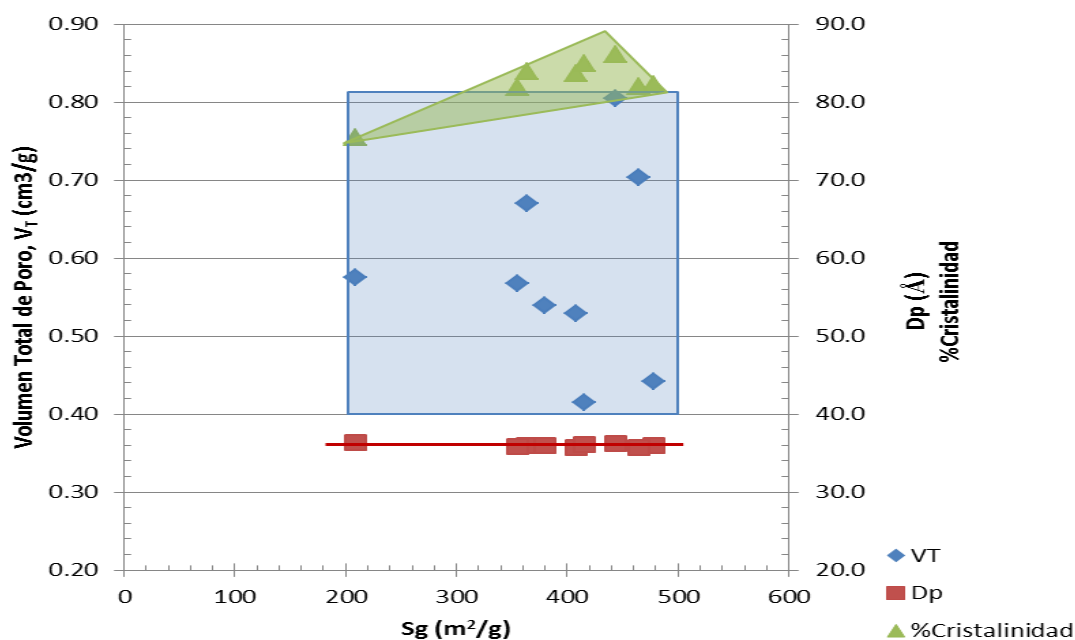
De acuerdo a las evidencias experimentales es posible relacionar las propiedades del sólido de la siguiente manera.

Conocidos los efectos de las variables de proceso en los parámetros del sólido es posible identificar aquellas muestras que no sean el material buscado, en este caso los sólidos que presentan una gran desviación en el diámetro de poro no son considerados materiales MCM-22 y por lo tanto fueron ignorados en este análisis, es decir, los sólidos que no se tomaron en cuenta fueron el M6, M8, M9 Y M13.

Para cada grupo de variaciones establecidas es posible apreciar una proporcionalidad entre la Superficie Específica y la Cristalinidad es decir la cristalinidad aumenta en función de la superficie específica casi de manera lineal como se muestra en la Gráfica III.16. Esto implica que una estructura mejor cristalizada aumenta la superficie específica pero con una variación en el diámetro de poro mínima es decir el diámetro de poro permanece casi constante independientemente de las variaciones en las condiciones de operación. Al tener en cuenta este hecho, se relacionó Volumen de poro (V_{Total}) Diámetro de poro (D_p) y %Cristalinidad como se muestra en el Gráfico III.17



Gráfica III.16. Relación Superficie Específica y cristalinidad para cada cambio de las variables operatorias.



Gráfica III.17. Relación de Volumen de Poro, Cristalinidad y Diámetro de poro en función de la Superficie Específica para las muestras analizadas como MCM-22.

Al obtener esto se puede apreciar lo ya establecido con anterioridad y además que el sólido presenta un rango de Volumen de poro de entre 0.4-0.80 cm³/g, que no aparenta tener una relación directa con la Superficie Específica; sin embargo al analizar los datos restantes como Superficie Específica de microporos y volumen de microporos, es posible notar en la Tabla III.2 que existe una relación más directa.

Tabla III.2. Propiedades Texturales de los sólidos considerados MCMC-22.

Muestra	Sgtotal (m ² /g)	Sgmicro (m ² /g)	Vtotal (cm ³ /g)	Vmicro (cm ³ /g)	Diametro Promedio de Poro (Å)	%Cristalinidad
M1	444.2	304.4	0.80	0.13	36.3	86.1
M2	364	227.8	0.67	0.10	35.9	84
M3	209.5	115.5	0.58	0.05	36.4	75.5
M4	478.4	342	0.44	0.14	36.0	82.3
M5	464.6	278.3	0.70	0.12	35.8	82
M7	379.4	240.6	0.54	0.10	36.0	---
M10	355.1	236.3	0.57	0.10	35.9	81.9
M11	408.4	263.1	0.53	0.11	35.7	83.7
M12	415.1	294.0	0.42	0.13	36.1	85

Si se considera que el diámetro teórico de una supercavidad es de 18.2Å se puede definir como la relación de diámetros de la siguiente manera:

$$\Psi = \frac{D_p}{18.2}$$

Y la fracción cristalina como:

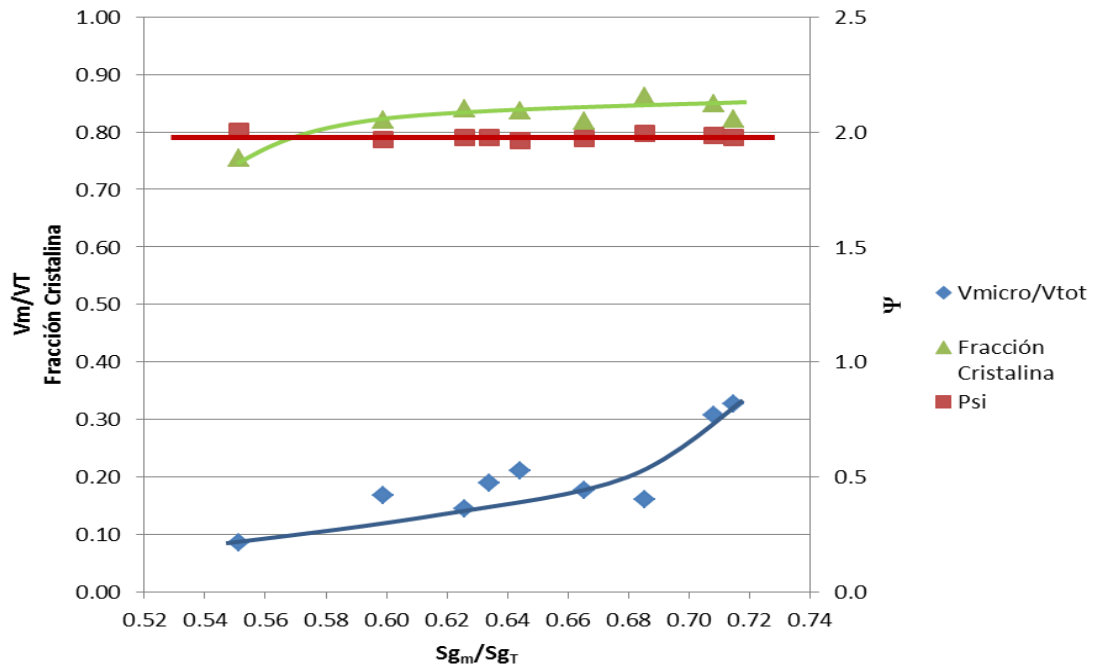
$$\text{fracción Cristalina} = \frac{\%Cristalinidad}{100}$$

Considerando además las propiedades microporosas como proporciones de sus totales resulta la siguiente tabla:

Tabla III.3 Proporciones de propiedades microporosas, diámetro de poro y cristalinidad

Muestra	Sg _{Micro} /Sg _{Total}	V ^M _{cro} /V _{Total}	Ψ	Fracción Cristalina
M1	0.69	0.16	1.99	0.861
M2	0.63	0.14	1.97	0.840
M3	0.55	0.09	2.00	0.755
M4	0.71	0.33	1.98	0.823
M5	0.60	0.17	1.97	0.820
M7	0.63	0.19	1.98	---
M10	0.67	0.18	1.97	0.819
M11	0.64	0.21	1.96	0.837
M12	0.71	0.31	1.99	0.850

Al ser graficados estos datos en función de la proporción de superficie microporosa, Sg_{Micro}/Sg_{Total}, (Gráfica III.18), se aprecia una tendencia creciente para la cristalinidad y el volumen de microporos lo cual significaría que un mejor ordenamiento de la estructura cristalina genera una mayor proporción de superficie microporosa y volumen microporoso sin embargo no se alcanza la cristalinidad tota; Así también es posible establecer que el Volumen total no es función del diámetro de poro calculado.



Gráfica III.18. Relación de Volumen de microporo, Cristalinidad y Diámetro de poro en función de la Superficie Específica microporosa para las muestras analizadas como MCM-22.

III.6. Acidez

La acidez de un sólido juega un papel importante para determinar las posibles aplicaciones del material en catálisis ácida.

En concreto para realizar un análisis general de los sólidos sintetizados se efectuaron mediciones de acidez a los materiales M1, M2 y M3, previamente tratados para obtener la forma ácida obteniendo así los sólidos H-M1, H-M2 y H-M3.

Los análisis efectuados para la determinación de la acidez fueron dos:

Quimisorción selectiva de Amoniac y Termodesorción Programada de Amoniac (TPD-NH₃).

En la quimisorción selectiva de amoniac se utilizó el equipo Autosorb-1 pasando una corriente de amoniac 99.9% de pureza llevando el análisis a 35°C, colocando 0.05 g de muestra a analizar pretratada a 200°C a vacío para remover todos aquellos gases adsorbidos.

Los resultados del análisis de Quimisorción selectiva de amoniaco, muestran una tendencia particular en la que a mayor valor de la superficie específica el valor de la acidez aumenta proporcionalmente (Tabla III.1), siendo congruente la hipótesis de que a un valor mayor de superficie Específica el porcentaje de cristalinidad es mayor y a su vez impacta proporcionalmente en la acidez del material.

III.6.1. Determinación de la Fuerza ácida mediante TPD-NH₃.

El análisis de Termodesorción programada nos permite establecer la distribución de acidez en Débil, Media y Fuerte en función de la Temperatura pero sin distinguir de sitios de Brønsted o de Lewis.

Las mediciones de acidez se efectuaron en el Equipo Chembet 3000 y el programa TPRWin, colocando 0.1g de muestra a analizar en una celda de cuarzo en la cual se le hace pasar una corriente gaseosa de NH₃/He (4/96 mol/mol), con un flujo de 80ml/min para que el amoniaco se adsorbiera en los sitios ácidos del sólido. Una vez adsorbido el amoniaco se procedió a la desorción pasando el mismo flujo volumétrico pero 100% helio y calentando con una rapidez de 20°C/min hasta 700°C.

Los resultados para estas mediciones generan un gráfico Señal vs Temperatura, la cual a partir del programa TPRWin calcula las proporciones mediante integración de la curva, de esta manera se determina la distribución de acidez bajo rangos de temperatura establecidos internacionalmente siendo estos 0-200 °C acidez débil, de 200-400°C acidez media y de 400 en adelante fuerte.

Para las muestras analizadas H-M1, H-M2 y H-M3 muestran una tendencia similar presentando dos máximos, uno en la región de acidez media y el otro en el rango de acidez fuerte (Gráfico B2, Anexo B).

Al efectuar la integración de cada muestra (Figura III.11) los resultados obtenidos se tabularon como porcentaje de distribución (Tabla III.2).

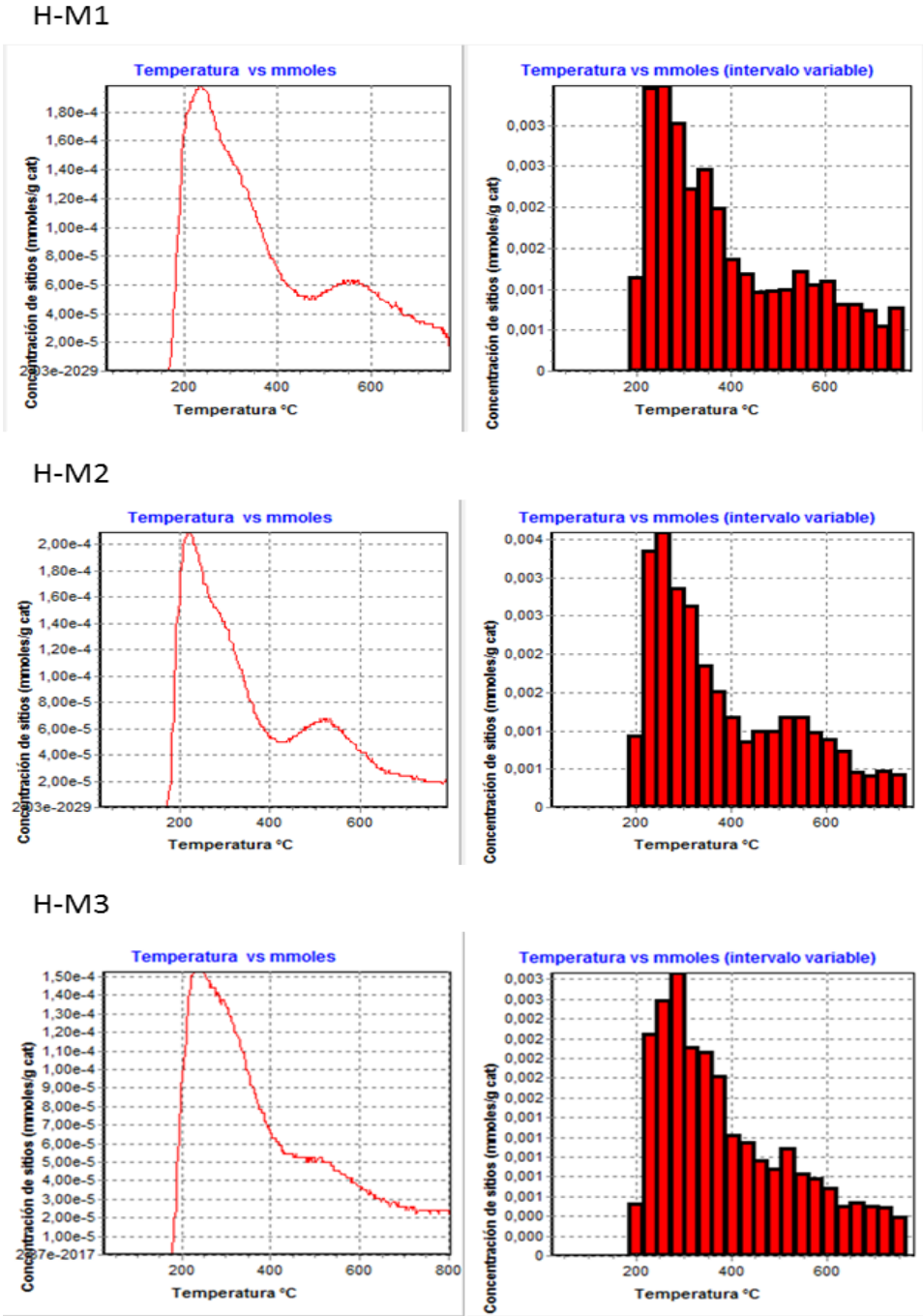


Figura III.11. Integración de los Termogramas para las muestras H-M1, H-M2 y H-M3

Tabla III.2 Resultados de Acidez de las muestras H-M1 a H-M3

Muestra	Acidez (meq/g) Quimisorción Estática	Distribución de Acidez mediante TPD			Sg(m ² /g)
		%Ac Débil (0<T<200 °C)	%Ac media (200<T<400°C)	%Ac fuerte (T>400)	
H-M1	0.4375	3.64	54.97	41.39	444.2
H-M2	0.3275	3.28	57.66	39.05	364
H-M3	0.1974	2.07	56.61	41.32	209.5

Con estos resultados se puede apreciar que más del 50% de la acidez total tiene una fuerza media, lo cual significa un buen potencial para catálisis ácida en especial para alquilación con un rango de operación de 200 a 400°C para llevar dichas reacciones.

III.7. Actividad Catalítica. (Pruebas preliminares)

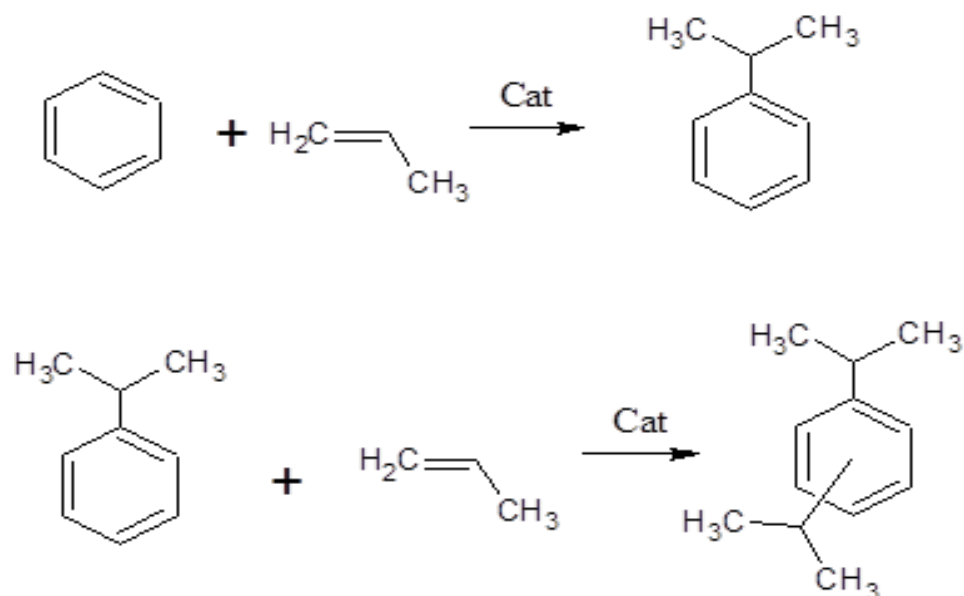
III.7.1. Reacción de Alquilación de Benceno con Propileno.

Para determinar si los sólidos preparados son aplicables para catálisis ácida, fue necesario establecer experiencias de actividad catalítica, en nuestro caso se efectuaron reacciones de alquilación de Benceno con propileno.

Estas reacciones se llevaron a cabo con benceno en fase líquida y el propileno en fase gas, en un reactor tipo Batch (por Lotes) marca Parr de acero inoxidable con sello magnético, agitador mecánico y mantilla de calentamiento acoplado a un controlador de temperatura y velocidad de agitación, y acondicionado con manómetros.

Para poder efectuar una mejor comparación se establecieron 2 experimentaciones a la misma temperatura y a presión autógena cada experimento con un catalizador con propiedades texturales diferentes.

Las reacciones que se espera se lleven a cabo son:



Partiendo de esta premisa se realizó un cromatograma estándar con una mezcla líquida de composición conocida de Benceno-Cumeno (48-52 % m/m) que nos serviría para determinar si la reacción es la esperada y como identificador de los productos de reacción (Figura III.12)

Para el análisis de las muestra de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases usando un detector FID. El equipo utilizado es marca Agilent HP6890. Se realizaron dos corridas de la misma mezcla que permitiera obtener un resultado más confiable.

En el cromatograma patrón es posible apreciar que el benceno deberá salir cerca de los 2.75 min, mientras que el Cumeno saldrá a los 5.26 min, mostrando también algunas impurezas de estos compuestos las cuales posiblemente se traten de compuestos con una masa molecular más grande que los dos compuestos de interés.

STD C9-C6

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	2.733	2.383	3.257	BB	1606895919	86118237474	100.00%	49.27%
2	5.246	5.027	5.426	PV	1000000237	76766116286	89.14%	43.92%
3	5.463	5.426	5.501	VV	97795857	1278018782	1.48%	0.73%
4	5.851	5.758	5.905	VV	85008961	2102800353	2.44%	1.20%
5	5.974	5.905	6.134	VV	115173191	3599751965	4.18%	2.06%
6	6.636	6.444	6.984	VV	142882794	4938386396	5.73%	2.83%

} 50.74%

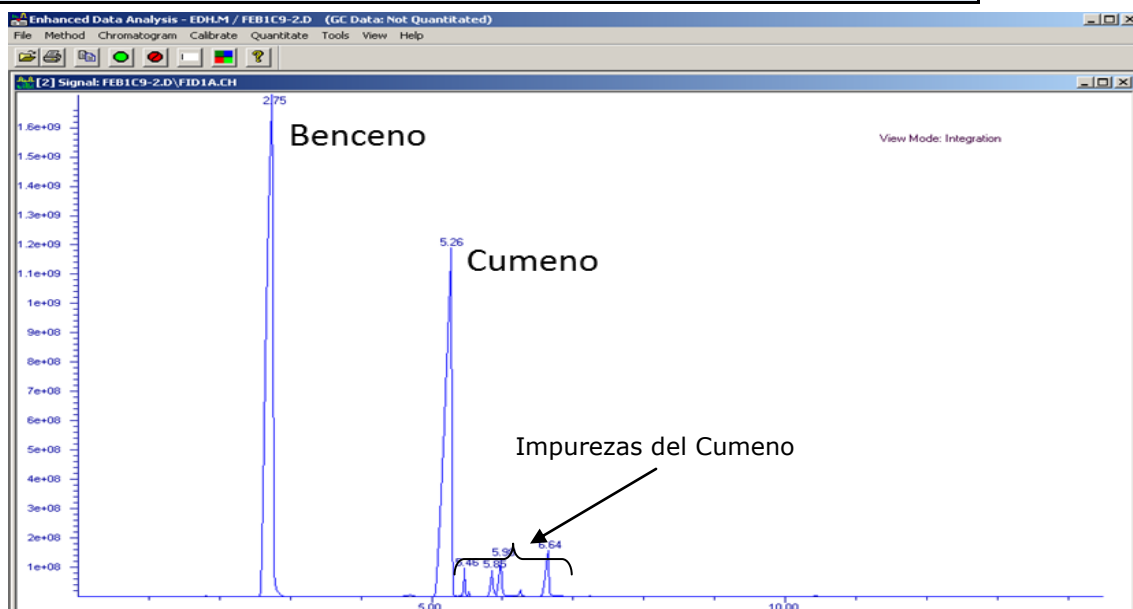


Figura III.12. Cromatograma estándar de Calibración. Benceno-Cumeno 48%-52%

La primera reacción se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 150°C.

Presión inicial: Autógena (~240 psi).

Relación Mol: 8 mol Benceno/1 mol Propileno.

Tiempo de reacción: 352 min.

Catalizador: H-M1.

El cromatograma del producto de reacción (Figura III.4) muestra la aparición del pico característico de Cumeno así como la aparición de

otros compuestos de mayor masa molecular los cuales suponen la aparición de los compuestos dialquilados y tal vez otros compuestos no considerados.

Alk-C6/C9 EXP-1

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	2.7	2.537	3.284	BB	1163800639	73699512723	100.00%	42.52%
2	5.245	5.021	5.42	PV	991714220	71872998191	97.52%	41.46%
3	6.308	6.142	6.344	VV	233901806	8543941374	11.59%	4.93%
4	6.415	6.344	6.559	VV	487529891	15950689789	21.64%	9.20%
5	7.067	7.019	7.243	VV	131402165	2691721108	3.65%	1.55%
6	7.304	7.243	7.349	VV	27626706	581077613	0.79%	0.34%

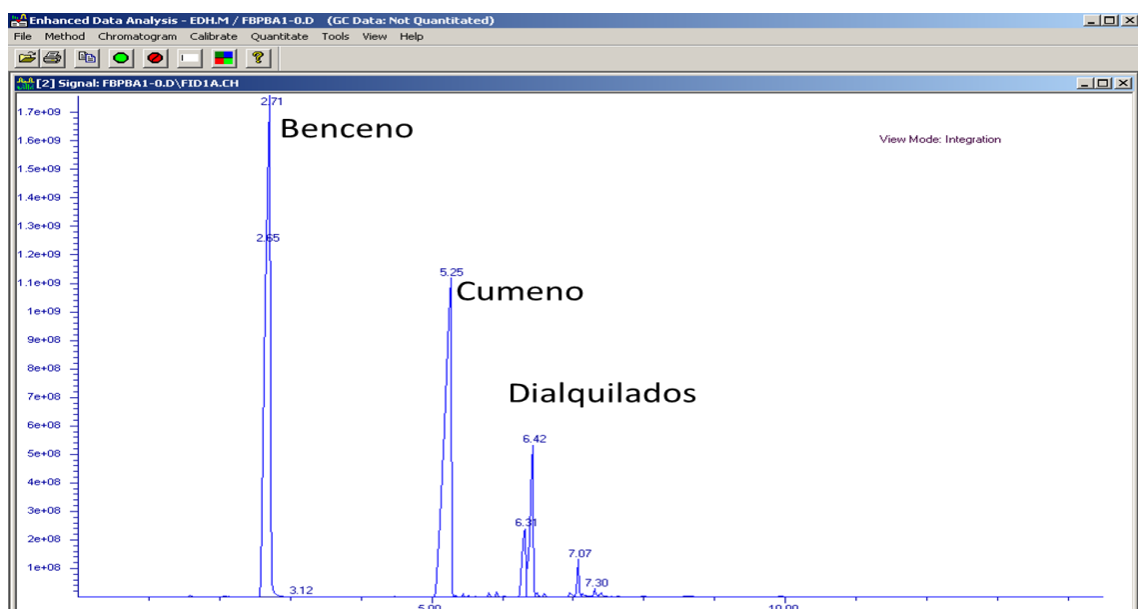


Figura III.13. Cromatograma de la reacción de alquilación de Benceno con Propileno relación molar Benceno/Propileno=8 a 150°C y Presión Autógena.

La segunda reacción se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:
Temperatura: 150°C.

Presión inicial: Autógena (~176 psi).

Relación Mol: 1 mol Benceno/1 mol Propileno.

Tiempo de reacción: 352 min.

Catalizador: H-M3.

El cromatograma de la mezcla producto de reacción revela que se llevan las reacciones propuestas pero al mismo tiempo aparecen compuestos de menor masa molecular los cuales hacen suponer que se efectúa la oligomerización del Propileno y que estos compuestos generados son solubles en la mezcla final.

Alk-C6/C9 EXP-2

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	1.578	1.481	1.747	BV	26142944	890970291	1.14%	0.56%
2	2.063	1.974	2.195	VV	21060347	945946279	1.21%	0.59%
3	2.261	2.195	2.555	VV	19283008	1085333985	1.39%	0.68%
4	2.654	2.555	2.919	VV	992600968	42232256649	54.18%	26.34%
5	4.346	4.27	4.425	VV	13386167	660025861	0.85%	0.41%
6	4.675	4.48	4.788	VV	24135055	2292866126	2.94%	1.43%
7	4.851	4.788	5.022	VV	10613774	662746254	0.85%	0.41%
8	5.269	5.022	5.598	VV	1325142049	77952476818	100.00%	48.62%
9	6.316	6.223	6.35	VV	249282551	10159763358	13.03%	6.34%
10	6.428	6.35	6.71	VV	605680427	21233050243	27.24%	13.24%
11	7.066	7.014	7.146	VV	119278756	2202379233	2.83%	1.37%

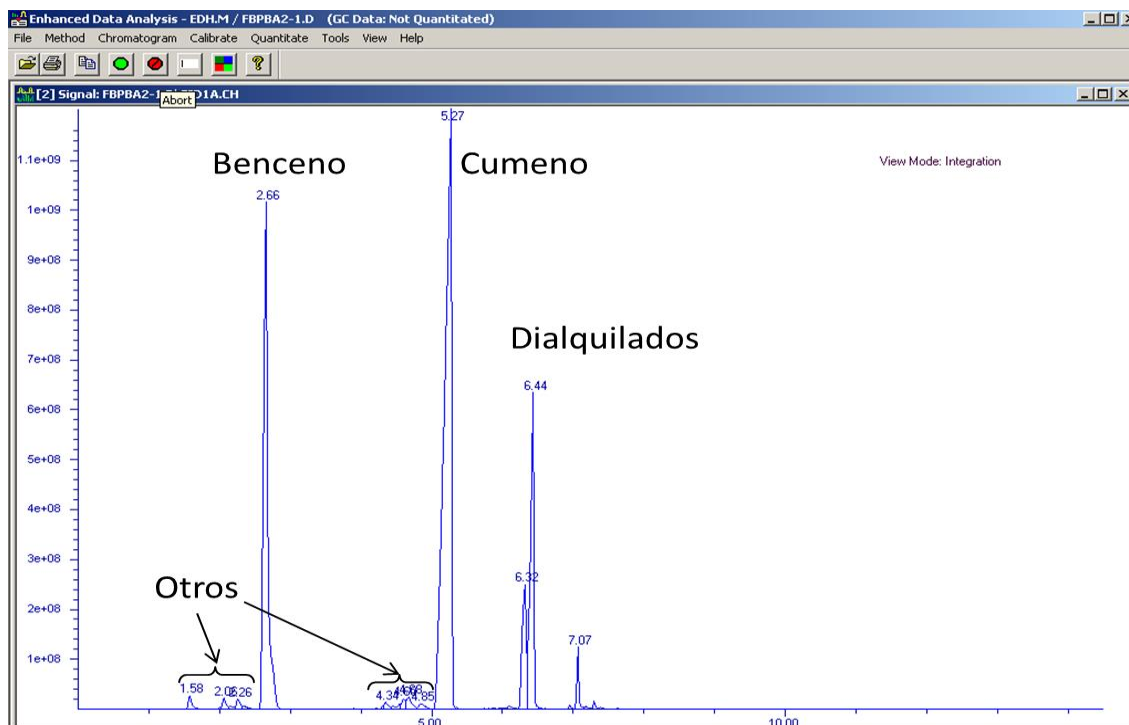


Figura III.14. Cromatograma de la reacción de alquilación de Benceno con Propileno relación molar Benceno/Propileno=1 a 150°C y Presión Autógena.

Para la segunda experimentación a pesar de que la relación molar Benceno/Propileno fue disminuida a la estequiométrica, el benceno no fue consumido en su totalidad en cambio la presencia de dialquilados aumentó lo que significa que la reacción consecutiva (de Cumeno a Dialquilado) está en competencia con la reacción primaria y además se denota la presencia de otras reacciones que no fueron consideradas y que consumen el propileno; estas reacciones no consideradas son principalmente debidas a la reactividad del Propileno a formar oligómeros.

Ambos experimentos evidencian la buena actividad Catalítica de los materiales MCM-22 con una alta selectividad de forma ya que se generan los compuestos esperados con una proporción mayor hacia el Cumeno.

La literatura ha reportado la actividad de otros materiales efectuando la misma reacción a condiciones diferentes a la establecida en este trabajo, pero similares entre sí. ^[7]

Al comparar los resultados reportados en la literatura con los experimentales con la MCM-22, se puede apreciar que existe una gran diferencia en los porcentajes de reducción de Benceno (Tabla III.3). Estas evidencias promueven el hecho de que la MCM-22 presenta una buena actividad catalítica.

Tabla III.3. Comparación de la conversión de Benceno usando otras Zeolitas.

Catalizador	Si/Al	Sg (m ² /g)	Condiciones de Reacción				%Benceno Consumido
			T(°C)	P(psi)	Relación molar Benceno/Propileno	tiempo de reacción (min)	
Zeolita Beta ^[7]	14	693	150	435	7.4	60	11.8
Zeolita Y (USY) ^[7]	3	500-600	150	435	7.4	60	4.4
H-ZSM-5 ^[7]	20	410	150	435	7.4	60	0.31
H-MCM-22 (H-M1)	50	444.2	150	240	8.0	352	54.62

Bibliografía

1. Corma, Avelino., Fornés, Vicente. y Pergher, Sibebe. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 795-802. Abril de 2003.
2. Corma, Avelino., Corell, C., Pérez-Pariente, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites* No. 15, 2-8. 1995.
3. Yajing Wu, Xiaoqian Ren, Youdong Lu, Jun Wang. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. No. 112, 138-146. 2007.
4. C. Delitala, M.D. Alba, A.I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, I. Ferino. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterization *Microporous and Mesoporous Materials*. No. 118, 1-10. 2009.
5. Jie Wang, Xingjun Tu, Weiming Hua, Yinghong Yue, Zi Gao. Role of the acidity and porosity of MWW-type zeolites in liquid-phase reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. No. 142, 82-90. 2011.
6. Moliner, Manuel. *Síntesis de nuevos materiales microporosos mediante técnicas de alta capacidad "High-Throughput"*. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. 2008.
7. G. Bellusi, G. Pazzuconi, C. Perego. *Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β Zeolites*. *Journal of Catalysis* No. 157, 227-234. 1995.

Capítulo IV. Conclusiones

En general el objetivo principal del trabajo se cumplió, aprobando y desechando las hipótesis generadas en el comportamiento de las propiedades de los sólidos permitiendo establecer intervalos de variables de proceso para la síntesis del material buscado, llegando a las siguientes conclusiones.

- Todas las variables operatorias estudiadas afectan a las propiedades texturales del material a sintetizar.
- El tiempo de maduración afecta proporcionalmente a la estructura la cual es reflejada en la cristalinidad del material y a su vez está relacionado con la Superficie Específica del material (Tabla III.1). Dentro del rango de tiempos establecidos no se encontró evidencia que existieran otras fases cristalinas que afectaran a la pureza del material ni tampoco que a tiempos muy largos se alcance el 100 por ciento de cristalinidad
- En general para todas las experimentaciones, una mayor cristalinidad presenta una mayor Superficie específica
- Existe un máximo del valor de la superficie específica al variar la relación molar nominal Si/Al (~ 35) y manteniendo las demás variables constantes.
- Al variar la Temperatura de síntesis se observó que un incremento por arriba de los 135°C , la Textura del material cambia, es decir, disminuye el valor de la superficie específica y la distribución de tamaños de poro cambia. La estructura de los materiales sintetizados con estas variaciones de Temperatura es afectada pues aparecen nuevos picos en los difractogramas de estos sólidos dando idea de la formación de otra u otras fases cristalinas.
- Al variar la relación molar de HMI/Si se puede apreciar que a un aumento de ésta, la superficie específica aumenta sin embargo

existe un mínimo ($\text{HMI}/\text{Si} \sim 0.35$). A pesar de que el aumento de la relación HMI/Si incrementa la Superficie Específica, la distribución de tamaño de poro es afectada de tal manera que se obtiene un sólido que puede suponerse microporoso, el cual sería un material isotópico de la MCM-22 pues no presenta en su Difractograma variación alguna.

- Existe un valor máximo de la superficie específica al variar la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (~ 45).
- La variación de la relación molar nominal de Na/Si presenta un mínimo (~ 0.18) en el valor de la Superficie Específica dentro del intervalo estudiado con estructura del material MCM-22.
- Los valores de Acidez son proporcionales a la Superficie Específica. Los sólidos analizados presentan en su mayoría acidez de fuerza media (intervalo de 200 a 400 °C), la cual nos auxilia a establecer los intervalos de temperatura para promover reacciones químicas de alquilación.
- Los sólidos sintetizados empleados para la determinación de su actividad catalítica presentan buenos resultados en conversión y selectividad hacia el Monoalquilado independientemente de las características del material es decir, el sólido funciona como catalizador para la alquilación de benceno con olefinas ligeras.

Con estas conclusiones y considerando las evidencias experimentales, se llega a que no todos los sólidos obtenidos son como tal MCM-22 pero sin descartar que aquellos sólidos que no muestran evidencia de ser el material deseado puedan ser aplicables en catálisis ácida.

Se observa una tendencia de las propiedades texturales de los sólidos considerados como MCM-22:

- El volumen total de poros está ubicado en un rango definido entre 0.4-0.8 cm³/g en un intervalo de Superficie Específica 200-500, sin que el diámetro de poro se modifique sustancialmente.
- La proporción de volumen microporoso es siempre creciente respecto a la proporción de Superficie Específica microporosa.
- Un material más cristalino significa que tiene un mejor ordenamiento y en consecuencia la Superficie Específica aumentará sin ser afectado necesariamente el Diámetro de Poro del sólido lo que significa que es una estructura cristalina estable y entre mayor número de cristales, mayor son las propiedades texturales.

Bajo estas premisas se puede proponer las proporciones de reactivos con el procedimiento de síntesis establecido de tal manera que se obtenga un sólido con las mejores características fisicoquímicas para llevar a cabo reacciones de alquilación de compuestos Aromáticos con Olefinas ligeras.

Parámetros Nominales					
Si/Al	Na/Si	HMI/Si	H ₂ O/Si	T(°C)	tm(días)
35	0.22	0.5	45	135	7

Anexo A.
Determinación de las cantidades de reactantes para las síntesis correspondientes.

Según la referencia [1], las relaciones de preparación son:

$$\frac{n_{Si}}{n_{Al}} = r = 15 - 50 \dots \dots 1)$$

$$\frac{n_{Na}}{n_{Si}} = x = 0.18 \dots \dots 2)$$

$$\frac{n_{HMI}}{n_{Si}} = y = 0.5 \dots \dots 3)$$

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{Si}} = z = 45 \dots \dots 4)$$

La masa de óxido de silicio viene dada por:

$$m_{SiO_2} = rn_{Al}M_{SiO_2} = 60n_{Al}r \dots \dots 5)$$

Las moles de aluminio dependerán de la materia prima a utilizar para nuestro caso se tiene Aluminato de sodio Aldrich® (56% Al_2O_3 , 45% Na_2O , 0.05%*max* Fe_2O_3), Tomado estas especificaciones las moles de aluminio vendrán dadas por:

$$n_{Al} = m_{NaAlO_2} \left(\frac{56gAl_2O_3}{100gNaAlO_2} \right) \left(\frac{1molAl_2O_3}{102gAl_2O_3} \right) \left(\frac{2molAl}{1molAl_2O_3} \right) = 0.01098m_{NaAlO_2} \dots \dots 6)$$

Sustituyendo la ecuación 6 en la ecuación 5 se tiene:

$$m_{SiO_2} = 60(0.01098m_{NaAlO_2})r = 0.6588m_{NaAlO_2}r \dots \dots 7)$$

Utilizando las especificaciones de los reactivos a ocupar, se tiene que las moles de sodio que contribuyen a la mezcla provienen por las de hidróxido y las del aluminato de sodio es decir:

$$n_{Na} = 0.98 \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} + 0.45 \left(\frac{2 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} \right) \frac{m_{NaAlO_2}}{M_{Na_2O}}$$

$$n_{Na} = 0.0245 m_{NaOH} + 0.0145 m_{NaAlO_2} \dots \dots 8)$$

Al mismo tiempo las moles de sodio necesarias vendrán dadas por la ecuación 2:

$$n_{Na} = x n_{Si}$$

Sustituyendo adecuadamente:

$$n_{Na} = x n_{Al} r$$

$$n_{Na} = 0.01098 x m_{NaAlO_2} \dots \dots 9)$$

Por lo que la cantidad de hidróxido de sodio (98%) a utilizar es debida a la diferencia de moles de sodio que se deban añadir.

Despejando la masa de hidróxido de sodio de la ecuación 8

$$m_{NaOH} = \frac{n_{Na} - 0.0145 m_{NaAlO_2}}{0.0245} \dots \dots 10)$$

Sustituyendo 9 en 10

$$m_{NaOH} = (0.4482 x r - 0.5918) m_{NaAl_2O_3} \dots \dots 11)$$

Para determinar la cantidad de HMI necesaria se toma la ecuación 3 y conociendo sus propiedades físicas ($\rho=0.88\text{g/mL}$, $M_{HMI}=99$ con 99% de pureza) se obtiene lo siguiente:

$$n_{HMI} = y n_{Si}$$

$$n_{HMI} = y n_{Al} r = 0.01098 y r m_{NaAlO_2}$$

Teniendo en cuenta lo anterior se tiene:

$$V_{HMI} = \frac{m_{HMI}}{0.99 \rho_{HMI}} = \frac{n_{HMI} M_{HMI}}{\rho_{HMI}} = \frac{(0.01098 y r m_{NaAlO_2})(99 \text{ g/mol})}{(0.88 \text{ g/mL})(0.99)}$$

$$V_{HMI} = 1.2477 y r m_{NaAl_2O_3} \dots \dots 12)$$

Para el agua se realiza un procedimiento similar al anterior y se obtiene

$$n_{H_2O} = zn_{Si}$$

$$n_{H_2O} = zn_{Ar} = 0.01098zrm_{NaAlO_2}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{n_{H_2O}M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{(0.01098zrm_{NaAlO_2})(18 \text{ g/mol})}{(1 \text{ g/mL})}$$

$$V_{H_2O} = 0.1976zrm_{NaAlO_2} \dots \dots 13)$$

Estandarizando las ecuaciones 7, 11, 12 y 13 por masa de aluminato se llega a:

$$\frac{m_{SiO_2}}{m_{NaAlO_2}} = 0.6588r \dots \dots \text{I)}$$

$$\frac{m_{NaOH}}{m_{NaAlO_2}} = 0.4482xr - 0.5918 \dots \dots \text{II)}$$

$$\frac{V_{HMI}}{m_{NaAlO_2}} = 1.2477yr \dots \dots \text{III)}$$

$$\frac{V_{H_2O}}{m_{NaAlO_2}} = 0.1976zr \dots \dots \text{IV)}$$

Para el caso en que x, y, z sean constantes e iguales a las establecidas por la referencia [1] se tendría:

$$\frac{m_{SiO_2}}{m_{NaAlO_2}} = 0.6588r \dots \dots \text{I')}$$

$$\frac{m_{NaOH}}{m_{NaAlO_2}} = 0.0807r - 0.5918 \dots \dots \text{II')}$$

$$\frac{V_{HMI}}{m_{NaAlO_2}} = 0.6239r \dots \dots \text{III')}$$

$$\frac{V_{H_2O}}{m_{NaAlO_2}} = 8.8920r \dots \dots \text{IV')}$$

Ejemplo:

Considérese que se quiere sintetizar una zeolita tipo MCM-22 cuya relaciones molares nominales de preparación sean: $\frac{Si}{Al} = 50$, $\frac{Na}{Si} = 0.18$, $\frac{HMI}{Si} = 0.5$ y $\frac{H_2O}{Si} = 45$. ¿Cuáles son las cantidades de reactivos por unidad de masa de aluminato que se necesitan?

Ocupando las ecuaciones I'-IV', sustituyendo $r=50$

$$\frac{m_{SiO_2}}{m_{NaAlO_2}} = 0.6588(50) = 32.94 \frac{g_{SiO_2}}{g_{NaAlO_2}}$$

$$\frac{m_{NaOH}}{m_{NaAlO_2}} = 0.0807(50) - 0.5918 = 3.4432 \frac{g_{NaOH}}{g_{NaAlO_2}}$$

$$\frac{V_{HMI}}{m_{NaAlO_2}} = 0.6239(50) = 31.195 \frac{mL_{HMI}}{g_{NaAlO_2}}$$

$$\frac{V_{H_2O}}{m_{NaAlO_2}} = 8.8920(50) = 444.6 \frac{mL_{H_2O}}{g_{NaAlO_2}}$$

Para una masa de Aluminato de 0.2347g, ¿cuáles son las masas y volúmenes de reactivos necesarios?

Multiplicando por la cantidad establecida de Aluminato de sodio se tiene:

$$m_{SiO_2} = 32.94(0.2347) = 7.7310g$$

$$m_{NaOH} = 3.4432(0.2347) = 0.8081g$$

$$V_{HMI} = 31.195(0.2347) = 7.3mL$$

$$V_{H_2O} = 444.6(0.2347) = 104.4mL$$

De esta forma se efectuaron los cálculos para estimar las cantidades necesarias para cada una de las experimentaciones realizadas.

Tabla 1 Relaciones molares experimentales nominales de preparación del hidrogel.

Muestra	Si/Al	Na/Si	HMI/Si	H ₂ O/Si
M1	49.7	0.18	0.49	44.9
M2	49.8	0.18	0.49	45.1
M3	49.7	0.18	0.49	45.1
M4	35.0	0.18	0.50	45.0
M5	25.0	0.18	0.50	45.0
M6	25.0	0.18	0.50	45.0
M7	25.0	0.18	0.50	45.0
M8	49.9	0.18	0.35	45.0
M9	49.9	0.18	0.65	45.0
M10	49.9	0.18	0.50	30.0
M11	50.0	0.18	0.50	60.1
M12	50.0	0.22	0.50	45.0
M13	49.9	0.15	0.50	45.0

Bibliografía:

1. Corma, Avelino., Fornés, Vicente. y Pergher, Sibebe. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 795-802. Abril de 2003.

Anexo B.
Patrones de Comparación y Resultados Restantes.

Tabla 1. Valores tabulados del Difractograma característico de la MCM-22.

2θ	d_{hkl}(Å)	%Irel
3.54	24.945	24
7.18	12.305	90.6
8.01	11.035	100
10.1	8.759	69.6
12.85	6.889	2.4
12.96	6.832	8.3
14.2	6.236	28.6
14.35	6.173	6.0
14.4	6.152	15.8
14.83	5.973	7.0
15.93	5.563	5.3
16.06	5.518	13.4
19.08	4.651	1.8
20.28	4.380	6.2
20.38	4.358	4.4
21.37	4.157	3.6
21.96	4.047	9.9
22.57	3.939	5.7
23.87	3.728	16.4
24.99	3.564	4.3
26.11	3.413	30.4
27.09	3.292	8.8
28.01	3.185	15.1
29.55	3.023	0.4
31.7	2.823	2.4
32.3	2.772	0.1
33.52	2.673	6.3
34.63	2.590	4.0

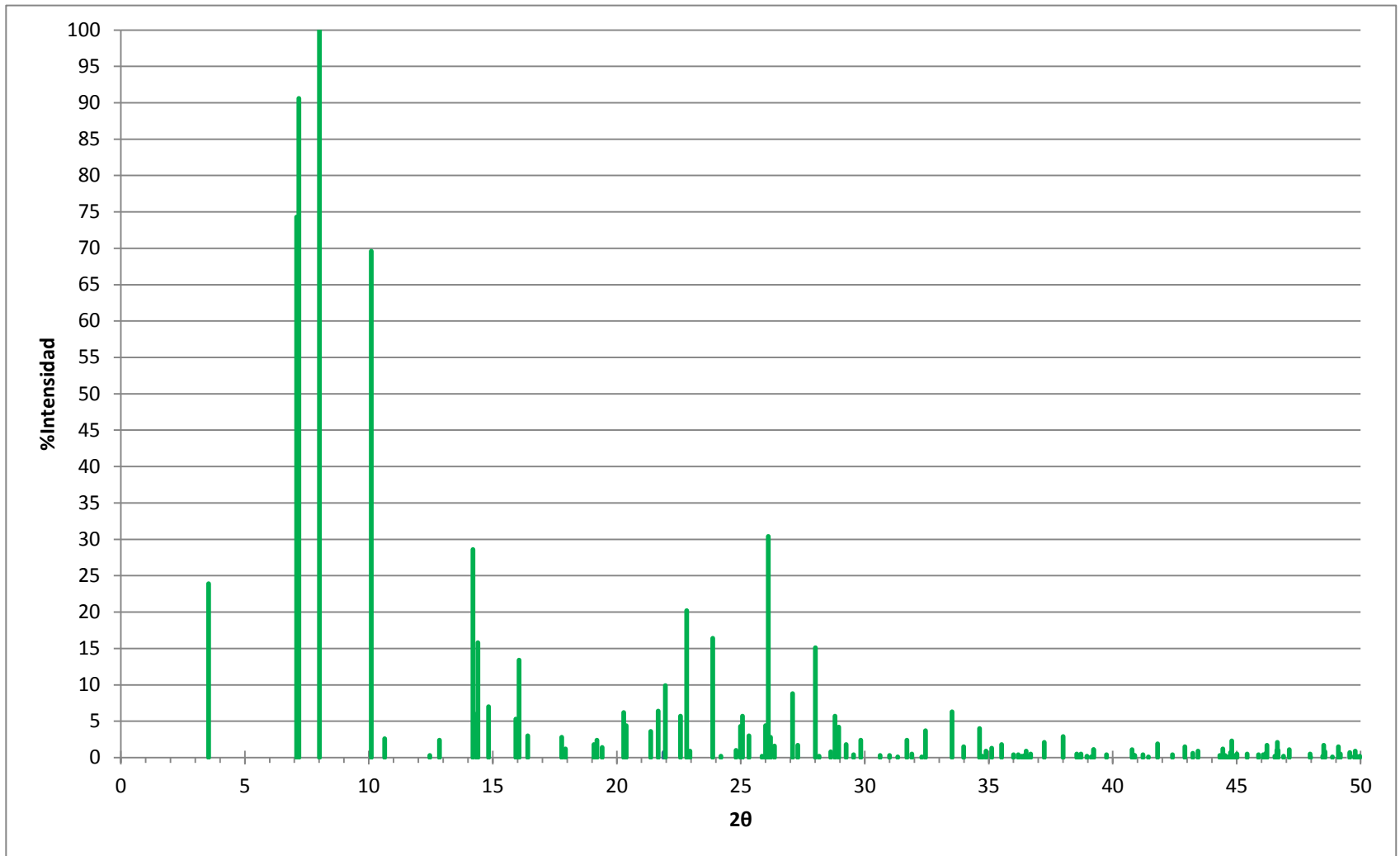


Figura B1 Difractograma Característico del material MCM-22

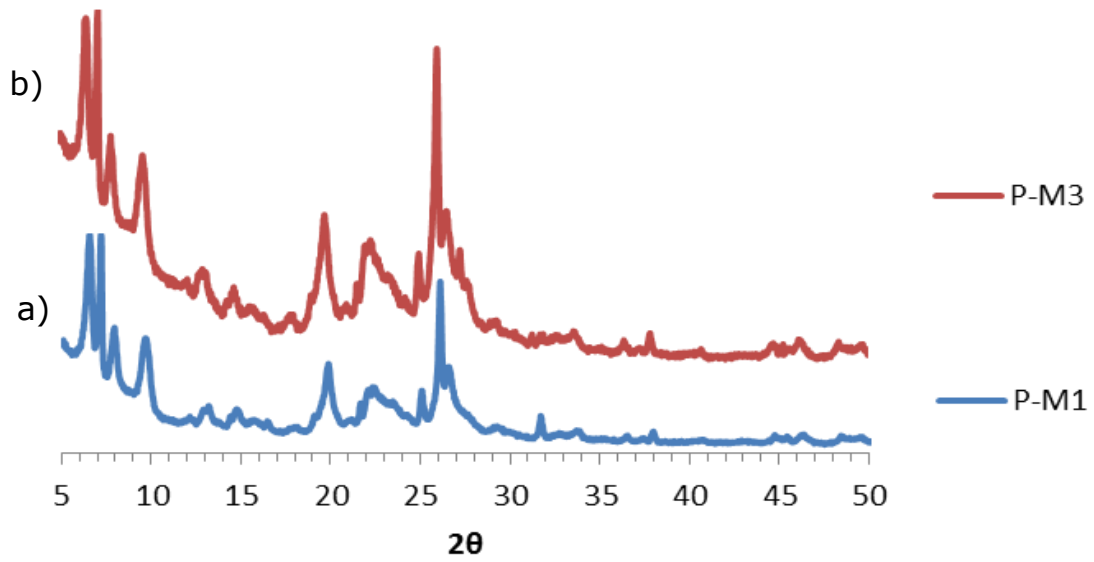
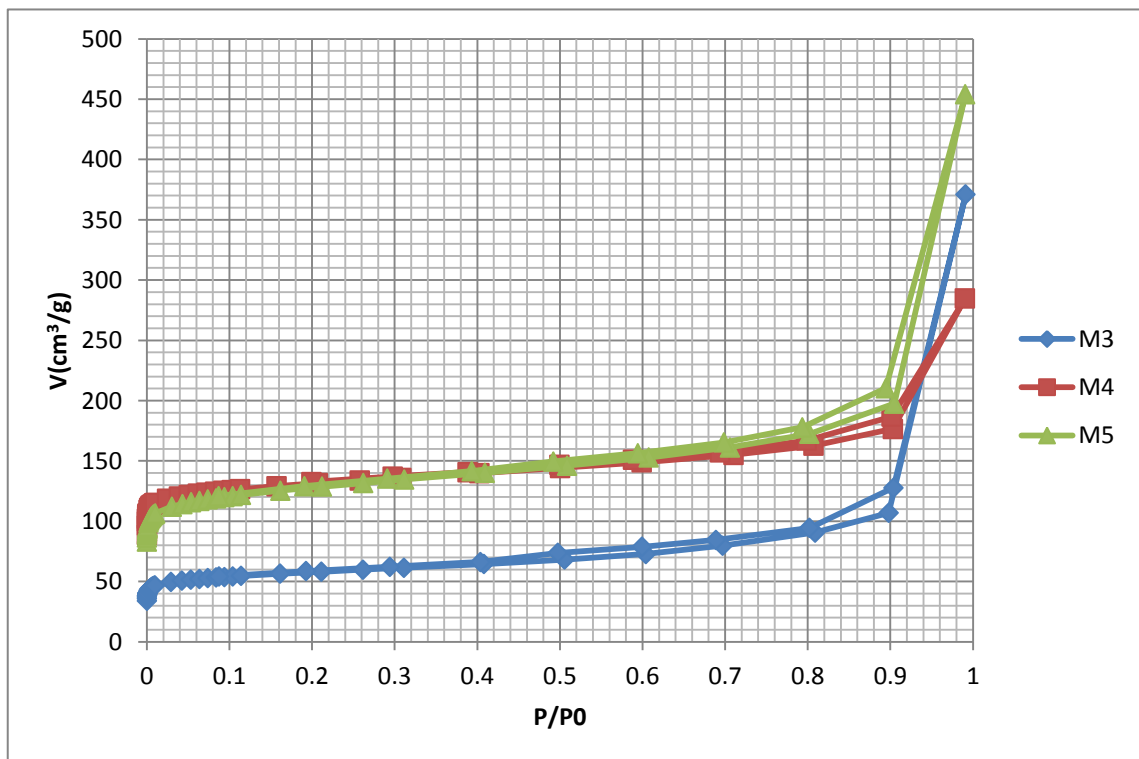


Figura B2. Comparación de dos muestras precursoras del Material MCM-22; a) precursor de la muestra M1, b) precursor de la muestra M3



Gráfica B1. Isothermas de Fisorción. Variación en la Relación Si/Al

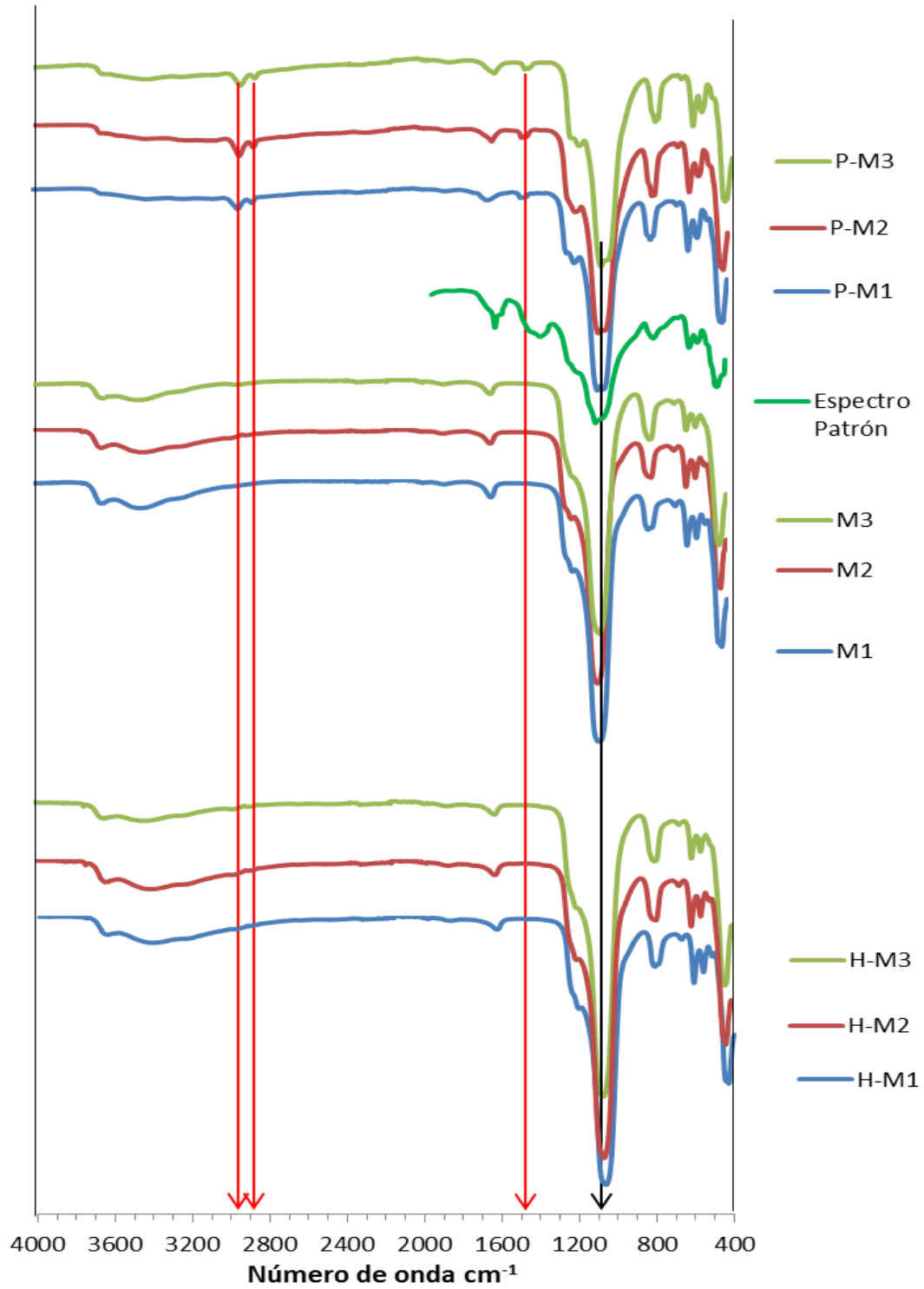


Figura B3. Comparación de los espectros de IR para las muestras M1, M2 Y M3 antes y después de ser calcinadas y después de Acidificarlas.

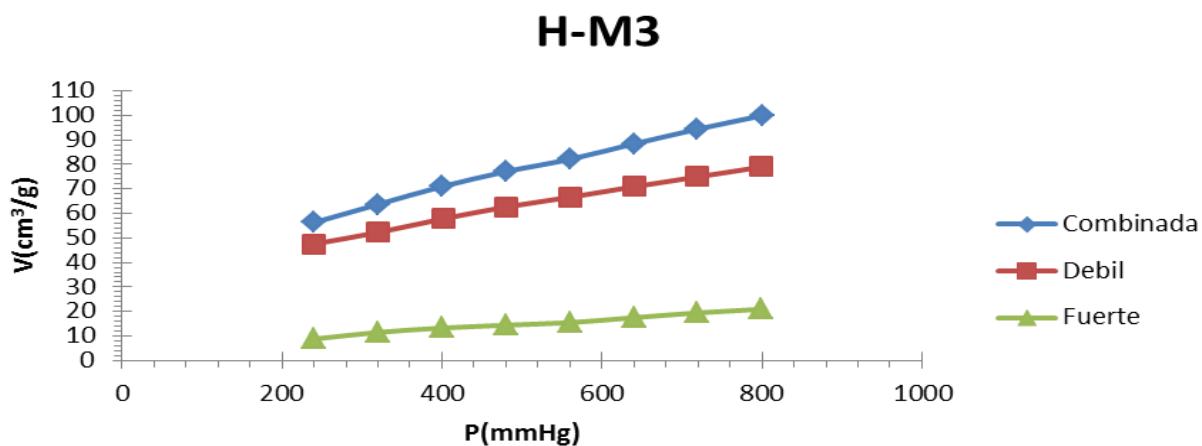
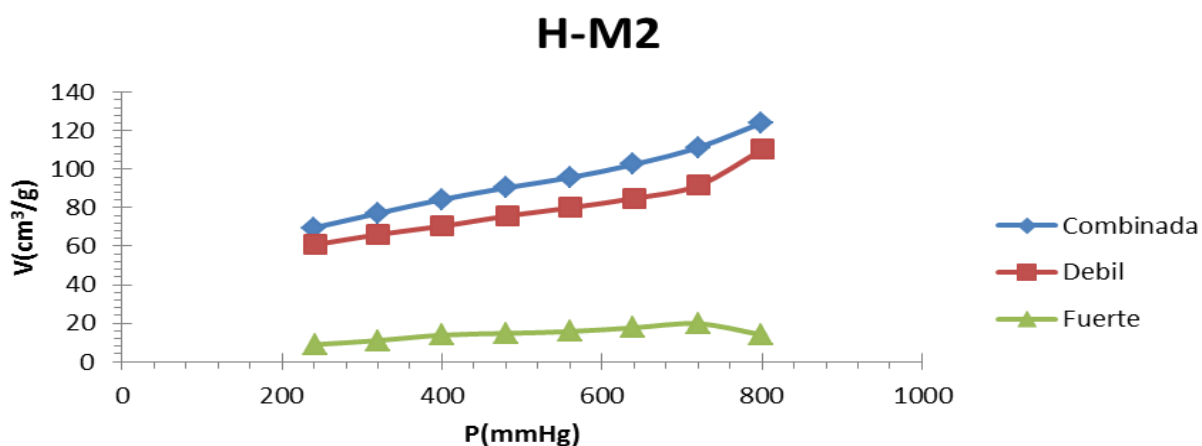
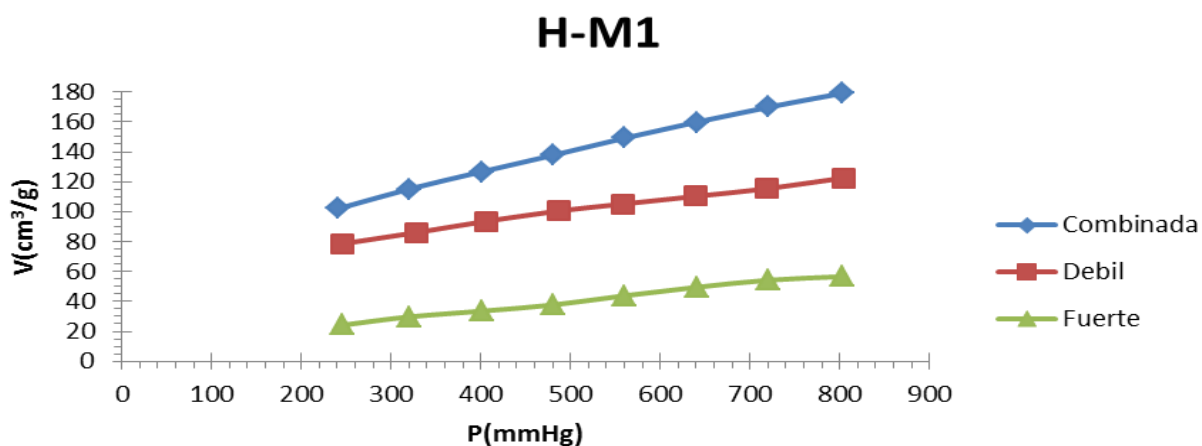
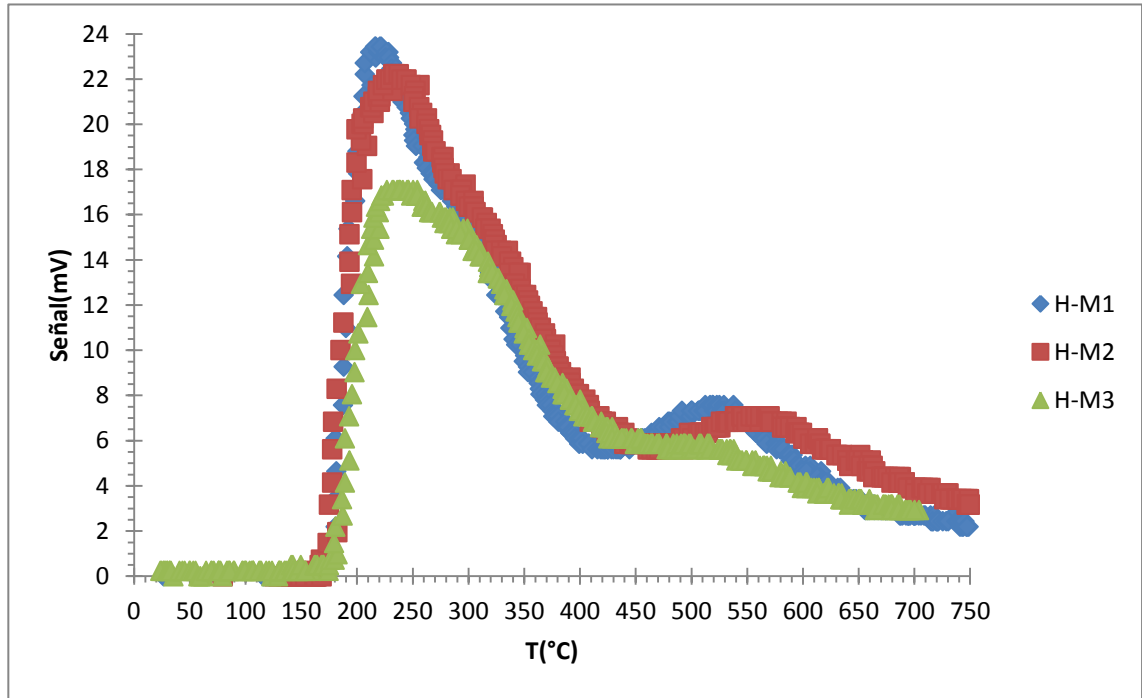


Figura B4. Gráficas de las Isothermas de Quimisorción para las muestras H-M1, H-M2 y H-M3.



Gráfica B2. Termograma TPD. Comparación de las muestras H-M1, H-M2 y H-M3.

Clasificación e interpretación de las bandas de Infrarrojo en zeolitas.

Región de 250-1300 cm^{-1} : Esta región puede proporcionar información sobre características estructurales de la red, en zeolitas las vibraciones estructurales pueden clasificarse según la correlación FKS, Flanigen-Khatami-Szymanski, en:

Vibraciones Internas (enlaces T-O): estas son debidas a los tetraedros TO_4 y por lo tanto son insensibles a la variación de red pero sensibles a las características del catión T y sus posibles sustituciones.

Vibraciones externas (enlaces TO_4 - TO_4); estas tienen relación con las uniones entre tetraedros y por lo tanto son sensibles a la topología de la red pero insensibles a la composición química.

La ubicación de estos tipos de vibraciones y su interpretación es:

Vibraciones Internas (cm^{-1})		Vibraciones Externas (cm^{-1})	
Tensión asimétrica	1150-950	Tensión asimétrica	1250-1050
Tensión simétrica	720-650	Tensión simétrica	820-750
Deformación	500-420	Doble anillo	650-500
		Apertura de poro	420-300

Región 1300-2500 cm^{-1} : En esta región aparecen las bandas de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red.

Región de 3000-4000 cm^{-1} : El espectro en esta zona permite obtener información de los grupos ácidos y la presencia de grupos silanoles asociados a efectos estructurales. Las bandas que se pueden distinguir son:

3700-3745 cm^{-1} : Vibraciones de grupos OH asociados a silanoles externos o superficiales o situados en defectos en el interior de cavidades grandes presentando un carácter ácido muy débil, son grupos OH involucrados en enlaces de hidrógeno fuertes.

3670-3660 cm^{-1} : Corresponde a grupos OH en especies de aluminio extra reticular o Silice-alumina amorfa.

3500-3650 cm^{-1} : Asignada a grupos OH asociados a aluminio en posiciones de red llamados hidróxidos de puente. Poseen un carácter ácido fuerte y son los centros ácidos Brønsted de las Zeolitas.

~ 3500 cm^{-1} : Banda ancha correspondiente a silanoles internos involucrados en enlaces hidrogeno con otros silanoles u oxígenos de la red y poseen carácter ácido muy débil.

Apéndice.

Costo estimado preliminar de producción del material MCM-22

Como parte complementaría del trabajo realizado, se da a conocer los valores de rendimientos de producto por síntesis y una estimación del costo por gramo de producto calcinado.

Se define rendimiento global o por síntesis como:

$$\%Y = 100 \left(\frac{m_{pc}}{m_{gel}} \right)$$

Dónde:

$$m_{gel} = \text{masa de gel de síntesis} = \sum \text{masa de reactivos}$$

$$m_{pc} = \text{masa de producto Calcinado.}$$

Para realizar la estimación se considera Costos de Insumos y Costos de Operación.

Para el costo de insumos se consideraron los precios de los reactivos de grado analítico utilizados dados por el proveedor.

Tabla 1. Precio Unitario de materias primas

Reactivo	Precio (\$)	Cantidad (g)	\$/g
Aluminato de Sodio anhidro (50-56% Al ₂ O ₃ , 40-45% Na ₂ O, 0.05% máx. Fe ₂ O ₃).	1239	2500	0.496
Sílice (Silica catalyst support grade 951), Aldrich.	2205	100	22.05
Hidróxido de Sodio, 99.3%, Aldrich.	6070	500	12.14
Hexametilamina (HMI), 99%, Aldrich.	557	440	1.27
Agua desionizada, Fluka	41	1000	0.041

Tabla 2. Rendimientos globales de cada muestra.

Muestra	%Y
M1	3.78
M2	4.34
M3	4.44
M4	4.28
M5	4.87
M6	4.54
M7	4.46
M8	3.69
M9	4.35
M10	4.17
M11	3.61
M12	4.12
M13	4.80

Para ejemplificar el análisis, se consideran las tres primeras muestras las cuales su composición es prácticamente la misma.

Muestra	M1		M2		M3	
Reactivo	m(g)	Costos (\$)	m(g)	Costos (\$)	m(g)	Costos (\$)
NaAlO ₂	0.2347	0.116	0.2342	0.116	0.2347	0.116
SiO ₂	7.689	169.542	7.6909	169.584	7.6887	169.536
NaOH	0.8167	9.915	0.811	9.846	0.814	9.882
HMI	6.336	8.021	6.336	8.021	6.336	8.021
H ₂ O	103.5	4.244	104	4.264	104	4.264
Total	118.58	191.84	119.07	191.83	119.07	191.82
Costo Insumos unitario (\$/g _{gel})	1.62		1.61		1.61	
Y (g _{prod} /g _{gel})	0.038		0.043		0.044	

Promedios	
Masa de gel usada (g)	118.91
Costo total de insumos (\$)	191.83
Y (g _{prod} /g _{gel})	0.042
Costo Insumos unitario (\$/g _{gel})	1.61

Considerando una operación de 7 días continuos la cantidad de energía eléctrica usada vendrá dada por la potencia necesaria para mantener el reactor a la temperatura de síntesis y la agitación pertinente proporcionada por el motor del agitador.

Este consumo considera una potencia total de 1HP por lo que:

$$P_T = 1HP \left(\frac{0.746kW}{1HP} \right) (7días) \left(\frac{24h}{1día} \right) = 125.33kWh$$

Considerando un precio de la energía eléctrica de \$2.46/kWh según datos de la CFE, el Costo de operación será:

$$CO = 125.33kWh \left(\frac{\$2.46}{kWh} \right) = \$308.31$$

El costo total entonces será:

$$C_T = CTI + CO = \$(191.83 + 308.31) = \$500.14$$

El costo unitario de producción será entonces:

$$CP = \frac{\$500.14}{118.91g_{gel}} \left(\frac{1g_{gel}}{0.042g_{prod}} \right) = \$ 100.14/g_{prod} = 7.70 \text{ dls}/g_{prod}$$