

1.- Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen una estructura tetraédrica de la forma TO_4 en donde ($T = Si$ ó Al). En la actualidad la definición incluye una variedad de átomos tales como: Si , Al , B , Ga , Ge , Fe , P , Co . Las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores, en la refinación de petróleo y en las industrias petroquímicas entre otros.

El sistema microporoso en las zeolitas les confiere importantes propiedades de selectividad de forma y funcionalidad química. En algunos casos, las propiedades catalíticas de las zeolitas pueden estar limitadas por problemas de transporte debido a la lenta difusión de los reactivos y productos deseados en los microporos.

La zeolita tipo mordenita es extensamente usada en la catálisis y en procesos de separación y purificación debido a su tamaño de poro uniforme y alta superficie interna, entre otros. La desventaja principal de la mordenita es el tamaño limitado de los canales y cavidades y la carencia de interconectividad. Esto impone limitaciones de difusión a reacciones, limitando su actividad, selectividad, y la estabilidad de la misma.

Los sólidos mesoporosos como MCM-41 tienen un gran atractivo para la catálisis ya que sus cavidades permiten el paso de moléculas de gran tamaño, y además, pueden servir como soportes de diversos materiales. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, presentan poca estabilidad hidrotérmica atribuida a la naturaleza amorfa de sus paredes, y acidez nula a débil lo cual limita su uso como catalizadores.

Algunos métodos han sido estudiados para conferirles estabilidad hidrotérmica y acidez a los materiales mesoporosos, en particular, combinar propiedades de sólidos micro y mesoporosos. La incorporación de Al y metales de transición en la red silícea se implementó para incrementar la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de estos tamices moleculares.

En general, las aplicaciones de sólidos mesoporosos ácidos tienden al empleo en procesos en los que los reactivos o productos sufran serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionales zeolíticos. Este es el caso de muchas reacciones de interés en química fina donde, frecuentemente, se procesan moléculas de alto peso molecular y se desean altas conversiones y sobre todo, selectividades muy elevadas con un alto grado de pureza del producto final. El uso de un material con acidez similar a la de las zeolitas, y con mesoporos parece más ventajoso, ya que aumentaría la actividad catalítica sin limitaciones difusionales.

En el presente trabajo se estudiarán métodos de generación de mesoporosidad a partir de una mordenita sintética de relación Si/Al igual a 10. La generación de mesoporosidad comprende tratamientos ácidos y básicos de la mordenita, combinados en algunos casos con el uso de un surfactante como agente estructurante, usado típicamente en la síntesis de sólidos mesoporosos tipo MCM-41. El funcionamiento catalítico de las mordenitas tratadas será evaluado empleando la reacción de esterificación de ácido p-hidroxibenzoico con metanol, y comparado con la mordenita microporosa y un sólido mesoporoso AIMCM-41 de relación Si/ Al similar a la de la mordenita.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, utilizando mordenitas mesoporosas como catalizadores ácidos, obtenidas a partir de mordenita microporosa mediante tratamientos ácidos y básicos, combinados con el uso de surfactantes.

2.2. Objetivos específicos

- 1.** Sintetizar mordenita microporosa con relación Si/Al de 10, a fin de ser utilizada como material de partida en los métodos de generación de mesoporosidad, y como sólido de referencia.
- 2.** Utilizar métodos de generación de mesoporosidad, a partir del sólido microporoso, basados en tratamientos ácidos y básicos, en algunos casos combinados con el uso de surfactantes, a fin de realizar una comparación entre ellos, basada en las propiedades de los sólidos obtenidos.
- 3.** Caracterizar los sólidos obtenidos, para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas.
- 4.** Evaluar y comparar el comportamiento catalítico, en la reacción de esterificación de ácido benzoico con metanol de la mordenita convencional y en las mesoporosas obtenidas por los diferentes tratamientos.

3. Revisión bibliográfica

3.1. Tamices moleculares

Los tamices moleculares son sólidos que poseen uniformidad en las dimensiones de sus poros, lo cual les permite discriminar que moléculas pueden tener acceso al interior de su sistema poroso de acuerdo a su tamaño y forma.

Los tamices moleculares se pueden dividir en tres grupos, según el tamaño de sus poros:

Microporosos < 2 nm

Mesoporosos 2 – 50 nm

Macroporosos > 50 nm

La composición química de los tamices moleculares permite definir, al menos, cinco familias: Zeolitas (silicoaluminatos cristalinos), arcillas con pilares intercalados (PILC), aluminofosfatos cristalinos (AlPO_4 y derivados), carbones y silicatos mesoporosos (M41S) [1], algunos ejemplos de estas estructuras se muestran en la Figura 1.

La gran accesibilidad a la superficie interna de las zeolitas permite realizar modificaciones sustanciales en su composición intra y extrareticular, bien sea por remoción selectiva de alguno de los átomos que constituyen la red cristalina, sustitución isomórfica de átomos estructurales, incorporación de partículas metálicas por deposición de sales metálicas y posterior reducción o por intercambio iónico de los cationes compensatorios que pudieran existir en el tamiz molecular.

La síntesis de tamices moleculares ha evolucionado en el tiempo para obtener estructuras desde poros pequeños a estructuras de poros grandes, esto se debe a la necesidad de tener catalizadores con tamaños de poros lo suficientemente grandes,

como para dar acceso a moléculas de gran volumen como por ejemplo la molécula de benceno.

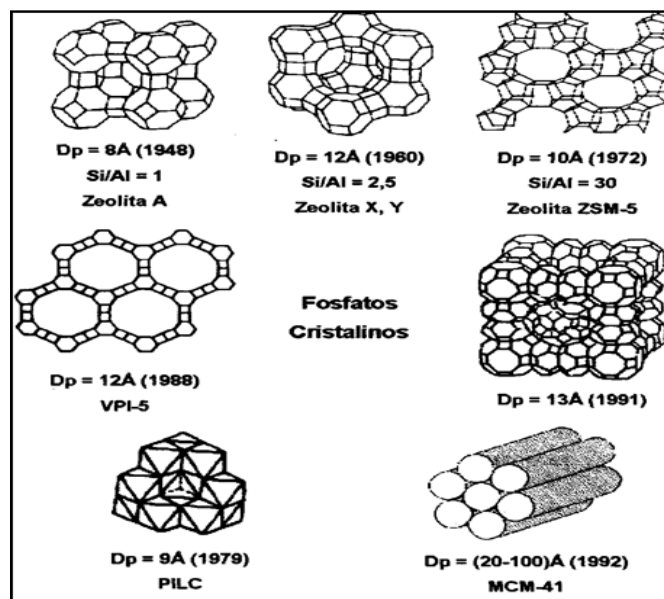


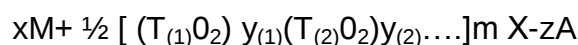
Figura 1.-Ejemplo de estructuras interesantes en tamices moleculares [1].

3.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con importantes aplicaciones en catálisis heterogénea, y en procesos de separación y purificación. Las zeolitas constan de un esqueleto cristalino formado por una red tridimensional de tetraedros unidos entre sí por átomos de oxígenos, abreviado como TO_4 en donde (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co) [2]. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Esto permite que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de este tipo de material es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo

rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del sistema intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones estén por debajo de un valor característico que varía de una zeolita a otra.

De manera general la fórmula química de una celda unitaria de una zeolita puede escribirse como [2]:



Siendo: M → Catión de valencia n (x>0)

T → T₍₁₎, T₍₂₎... Elementos del esqueleto cristalino

A → agua, moléculas diversas, pares iónicos (z>0)

En términos generales las zeolitas se caracterizan por presentar:

- Diámetro de poro → 2 a 12 Å.
- Diámetro de cavidades → 6 a 12 Å.
- Superficie interna → varios cientos de m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico → 0 a 650 meq/100 g.
- Volumen poroso de 0,35 cm³/g.
- Estabilidad térmica desde 200 °C hasta más de 1000 °C.

Las zeolitas pueden ser clasificadas de acuerdo al número de átomos de oxígeno que conforman los poros mediante los cuales se ingresa al espacio intracrystalino. En la Tabla N°1, se muestra esta clasificación. En esta tabla se incluyen sólidos tipo AlPO₄ llamados zeotipos con poros denominados extragrandes con diámetros de poro mayor de 9 Å.

Tabla N°1.- Clasificación de las zeolitas respecto a su tamaño de poro [1].

Tamaño	Átomos de oxígeno que forman la abertura	Diámetro (θ) en Å	Ejemplos
Poro extragrande	> 14	$9 < \theta$	AIPO-54(VPI-5)
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	ZSM-20, SAPO-5
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	SAPO-34

Las zeolitas han encontrado una gran variedad de aplicaciones, fundamentalmente como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores y soportes de catalizadores como se observa en la Tabla N°2. El empleo de zeolitas como adsorbentes se debe a sus propiedades de tamiz molecular y a la naturaleza de su superficie.

Tabla N°2.- Aplicaciones industriales de las zeolitas [2].

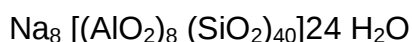
Adsorción	Purificación	➤ Endulzamiento de gases. ➤ Purificación de gases industriales. ➤ Anticontaminantes ambientales.
	Separación	➤ Parafinas lineales de ramificación. ➤ Xilenos. ➤ Olefinas.
Intercambio iónico	➤ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas. ➤ Eliminación de iones NH_4^+ de aguas servidas. ➤ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. ➤ Almacenamiento de desechos radiactivos.	
Catalizadores y soportes de catalizadores	➤ Craqueo catalítico. ➤ Hidrocraqueo. ➤ Hidroisomerización. ➤ Transformación de metanol en gasolina. ➤ Alquilación. ➤ Isomerización de aromáticos C_8. ➤ Polimerización. ➤ Síntesis orgánica. ➤ Química inorgánica.	

El gran crecimiento en el uso de tamices zeolíticos como catalizadores ha venido originado por:

- Una estructura cristalina bien definida.
- Elevadas superficies específicas.
- Poros uniformes con uno o más tamaños discretos.
- Elevada estabilidad térmica.
- Capacidad para adsorber.
- Centros ácidos de elevada actividad.

3.3. Zeolitas tipo mordenita.

La mordenita es una zeolita con alto contenido de silicio, que posee una estructura cristalina ortorrómbica, de composición típica [2]:



Cuyos parámetros de celda típicos son:

$$a = 18,13 \text{ \AA}$$

$$b = 29,43 \text{ \AA}$$

$$c = 7,52 \text{ \AA}$$

La construcción de su estructura puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. La unión de estas unidades básicas forman cadenas que al combinarse entre sí originan láminas características de la mordenita y la combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la zeolita como se muestra en la Figura 2. La unión de las cadenas conduce a la formación de dos sistemas de canales de abertura elíptica que se interceptan entre sí de la siguiente manera [2]:

- Un sistema de canales grandes paralelos al eje c, los cuales son rectilíneos con una abertura elíptica formada por anillos de 12 miembros, con dimensiones 5,9 x 7,1 Å.

- Un sistema de canales pequeños, paralelos al eje b, al cual se penetra por anillos de 8 átomos de oxígeno con un diámetro de $5,7 \times 2,7 \text{ \AA}$.

Este tipo de sistema poroso permite una difusión tridimensional para moléculas pequeñas como N_2 , O_2 , etc. Una difusión únicamente monodimensional para moléculas de mayor tamaño, como por ejemplo las moléculas orgánicas. Desde el punto de vista de la catálisis, esta difusión es sumamente desfavorable debido a que la formación de coque en cantidades reducidas, producirá un bloqueo de los poros, lo cual generara una fuerte disminución de la actividad catalítica.

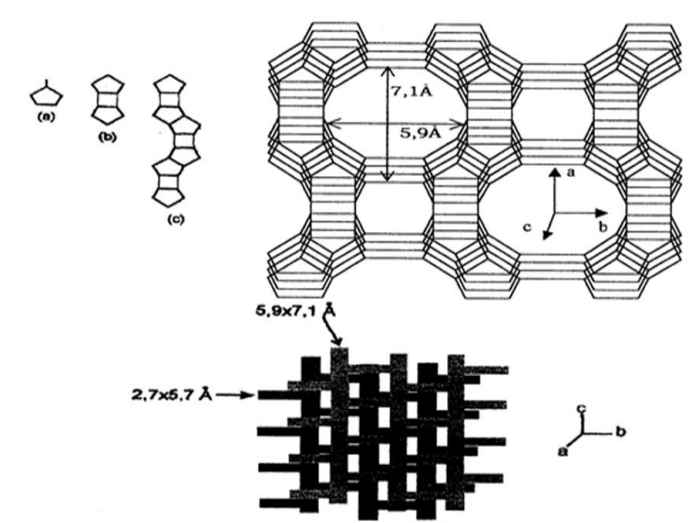


Figura 2.- Estructura de la Mordenita [2].

De acuerdo a las dimensiones de los canales principales, la mordenita puede adsorber moléculas tales como el benceno: $r \sim 6,6 \text{ \AA}$. Sin embargo, se han encontrado mordenitas que no poseen este tipo de adsorción, por lo que se ha determinado que existen dos tipos de mordenitas: una llamada de “poro pequeño” que no adsorbe benceno y otra denominada de “poro grande” que lo adsorbe. Dentro de la categoría de

“poro pequeño” se agrupan todas las mordenitas naturales y ciertas mordenitas sintéticas, mientras que todas las mordenitas de “poro grande” son sintéticas; las propiedades de adsorción de esta categoría están de acuerdo con su estructura cristalográfica [2].

3.4. Antecedente sobre síntesis de mordenita microporosa.

P.K.Bajpai [3], presenta una revisión donde resume principalmente los efectos que generan varios parámetros sobre la síntesis de la zeolita tipo mordenita, tales como: temperatura, tiempo de cristalización, y el material de partida, además de aspectos sobre el mecanismo de cristalización y la cinética. El primer estudio sistemático de la síntesis de zeolitas tipo mordenitas, reporta que las condiciones óptimas de síntesis del gel de partida son: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 8-12, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, pH entre 8-10 y un rango de temperatura entre 265-295 °C. Estudios más recientes describen otras condiciones para preparar mordenita utilizando una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 12-19,5 y llevada a autoclave por 16h a una temperatura de 184°C. Es muy importante controlar la composición inicial de la mezcla, este es el factor decisivo para la especie de zeolita obtenida y sus rendimientos, debido a que la mordenita puede contaminarse con su fase más estable. Por otra parte a medida que la temperatura aumenta, aumenta la solubilidad de las especies aluminato y silicato, provocando un cambio en la concentración de la fase líquida. Esto puede generar la formación de la fase más estable (analcima) en lugar de mordenita. El tiempo de cristalización debe controlarse adecuadamente ya que las especies menos estables nuclean más rápidamente y luego se forma la especie más estable. Reporta además algunos estudios sobre el mecanismo de cristalización y la cinética de la síntesis de mordenita. Las curvas de cristalización se caracterizan por presentar una forma Sigmoidal indicando un período de inducción que depende de la temperatura de cristalización, seguido de una rápida cristalización. Una vez que ha comenzado la cristalización, la

conversión rápida del sólido amorfo en mordenita indica que la cinética global de la reacción está limitada por el proceso de nucleación.

F.Machado y col [4], realizaron un estudio sobre la síntesis de zeolitas tipo ZSM-5, partiendo de geles aluminosilicatos en ausencia del agente orgánico utilizado normalmente para la síntesis de este tipo de zeolitas. La composición del gel de partida estuvo entre los siguientes intervalos: $120 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$; $0,19 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \leq 0,10$ y $43 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 18$; con temperaturas de cristalización (T_c) entre 130°C y 200°C y tiempos de cristalización (t_c) entre 24 y 72 h. Bajo las condiciones anteriores, fue posible obtener zeolitas tipo ZSM-5 o tipo Mordenita, cambiando la composición del gel de partida, la temperatura o el tiempo de cristalización. Los parámetros que incrementan la velocidad de cristalización, como mayor T_c , mayor alcalinidad (mayor relación $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$) y mayor t_c , favorecen la obtención de zeolitas tipo mordenita, En base a los resultados de las síntesis, se estableció la siguiente secuencia de cristalización:

Sólido amorfo $\longrightarrow$ Zeolita ZSM-5 $\longrightarrow$ Mordenita

En este sistema, la zeolita tipo mordenita fue la fase más estable.

3.5. Tamices Moleculares Mesoporosos.

Los sólidos mesoporosos a grandes rasgos pueden definirse como materiales que contienen poros con diámetros entre 2 y 50 nm. Los sólidos mesoporosos disponibles hasta hace relativamente poco tiempo se limitaban a ciertos materiales amorfos (sílices, alúminas o sílice- alúminas) o polímeros. Los primeros con distribución de poros generalmente muy anchas y los últimos de poca aplicación en procesos catalíticos que requieran elevadas temperaturas [5].

La síntesis de tamices moleculares mesoporosos abrió las puertas a la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de mesoporo, activos en aquellos procesos en los que materiales microporosos eran inactivos debido a su reducido diámetro de poro. Esta es la razón por la que un elevado número de grupos de investigación han desarrollado una enorme actividad científica en el estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis de estos nuevos materiales, así como en la incorporación de especies activas a estos sólidos.

El tamiz molecular mesoporoso MCM-41 fue sintetizado por primera vez por Beck y col. en 1992. En este trabajo, ya se afirmaba la posibilidad de seleccionar el tamaño de sus poros dentro del intervalo 1,5-10 nm, mediante modificación de la longitud de las cadenas alquílicas del promotor e introduciendo un reactivo orgánico auxiliar (mesitileno) en el medio de síntesis. El promotor elegido era una sal de trimetilalquilamonio (cloruro o bromuro) en la que la longitud de cadena del sustituyente alquílico estaba comprendida en el intervalo de 8 a 16 carbonos. Esta molécula, dada su condición de surfactante, forma micelas en disolución acuosa, las cuales a su vez se organizan para originar cristales líquidos a partir de un cierto umbral de temperaturas y concentraciones.

En todos los casos las condiciones empleadas implicaban medio alcalino, temperaturas por encima de los 100°C, presión autógena y tiempos de síntesis superiores a 24 horas. Los materiales obtenidos en estas condiciones podían presentar simetría hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), dependiendo de las relaciones molares $\frac{\text{surfactante}}{\text{silicio}}$ introducidas en el medio de síntesis ver (Figura 3). La semejanza entre estas estructuras y las observadas en los sistemas de cristales líquidos, llevaron a Beck y col a [6], a postular un mecanismo para la síntesis del MCM-41 denominado LCT (“liquid crystal template”, molde de cristal líquido). Este mecanismo consiste de dos vías, en la primera vía se produce la formación de las micelas del surfactante en forma cilíndrica, las cuales a su vez forman el arreglo hexagonal característico de los MCM-41 y posteriormente sobre estos arreglos tubulares se

produce la condensación de los polímeros de sílice. La segunda vía, implica la incorporación de las especies poliméricas de sílice desde el comienzo, de una manera concertada, sin esperar que se forme el arreglo hexagonal micelar antes descrito. La razón para las aparentemente diferentes vías, resulta de los cambios en las propiedades del surfactante, dependiendo de su concentración en agua y de la presencia de otros iones. Luego de este proceso de cristalización, el molde surfactante atrapado por la matriz del silicato se remueve por calcinación. Estas posibles vías de síntesis se ilustran en la Figura 4.

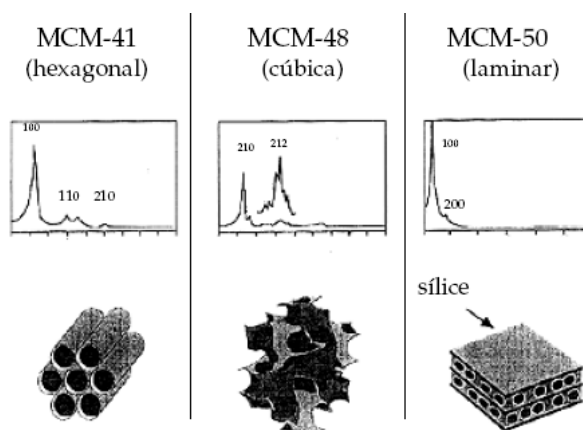


Figura 3. - Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [10].

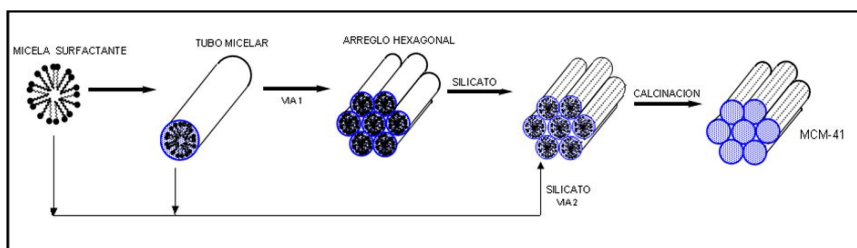


Figura 4.- Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41[5].

Las especies silicato en solución acuosa forman una estructura laminar, que se ordenan con plegamiento de las capas de silicato y forma canales hexagonales. El aumento de la concentración de surfactante tiene como consecuencia su organización en cilindros. Las micelas de forma cilíndrica interaccionan con las especies silicato, dando lugar a sílice tubular, ordenada alrededor de la superficie externa de las micelas. Estas especies compuestas forman espontáneamente el orden de largo alcance, indicativo del MCM-41. En función de la temperatura, de la naturaleza del surfactante, y de la concentración, estas mesofases presentan fases diferentes, con estructura hexagonal, cúbica o laminar.

En la Figura 5 se muestra la estructura hexagonal propuesta para los poros del MCM-41, los átomos en rojo representan átomos de oxígeno, los átomos en azul silicio y las moléculas dentro de la estructura son de etano y metano [7].

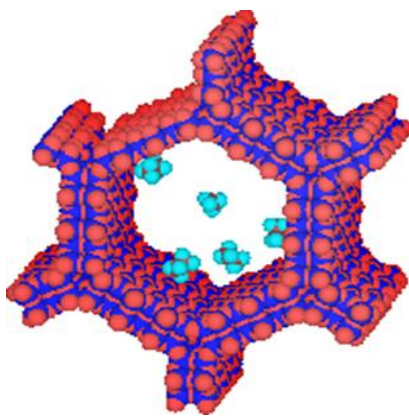


Figura 5.- Estructura hexagonal propuestas para los poros del MCM-41 [7].

Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales son:

- Alta área superficial de hasta $1000\text{m}^2/\text{g}$.
- Volumen específico de poros de hasta 1.3 mL/g .
- Alta estabilidad térmica.

Los tamices moleculares mesoporosos como el MCM-41 han atraído mucho la atención debido a su empleo potencial como catalizadores versátiles y soportes de catalizador para la conversión de moléculas grandes. Sin embargo, comparado con las zeolitas convencionales, estos materiales mesoestructurados tienen la acidez y estabilidad hidrotérmica relativamente bajas, esto puede ser atribuido a la naturaleza amorfa de las paredes del mesoporo [8]. Por otra parte la incorporación de aluminio y metales de transición en la red silícea permite incrementar la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de estos materiales.

El reemplazo de silicio por aluminio coordinado tetraédricamente en la red, la cual se carga negativamente y es compensada por protones, permite crear sitios ácidos de Brønsted por descomposición térmica de iones amonio generando protones ácidos en los puentes O (H)- Si. Debido a que una de las más grandes aplicaciones de este tipo de sólido es en la industria petrolera ya que la acidez de Brønsted es esencial para una variedad de reacciones catalíticas que involucran hidrocarburos, se han intensificado los esfuerzos por incorporar aluminio en posiciones tetraédricas en las paredes de estos materiales.

A pesar de la baja acidez de los materiales Al-MCM-41, su alta área superficial junto con la presencia de grupos capaces de ser funcionalizados, los hace muy útiles como soportes para óxidos metálicos y compuestos organometálicos, sobre los cuales se puede lograr una alta dispersión de la fase activa. Además, su red porosa altamente regular sugiere también su uso en la industria de refinamiento de petróleo en procesos que requieren moderada acidez e involucran moléculas de gran tamaño o como reservorios para otras especies químicamente activas [9], sin embargo su uso está seriamente limitado por la baja estabilidad de estos sólidos en procesos en los que los reactivos o productos sufran limitaciones difusionales en catalizadores convencionales zeolíticos.

Por otra parte, la falta de cristalinidad en las paredes de sílice que separan los canales o poros, es la principal característica que diferencia a estos materiales de las zeolitas. Estas paredes están repletas de defectos estructurales originados por la hidrólisis del gel de sílice en medio básico y su posterior condensación, lo cual ocasiona la presencia de átomos de silicio unidos a grupos OH en las paredes. Por esta razón, al calcinar los sólidos y eliminar las moléculas de surfactantes del interior de los poros se produce generalmente una ligera contracción en el tamaño de la celda unitaria producto de la condensación de estos grupos silanol.

3.6. Antecedentes sobre la síntesis del AIMCM-41.

C. Ortiz [10], preparó materiales tipo AIMCM-41 utilizando el surfactante bromuro de cetiltrimetilaminio (CTABr) y como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS). El tiempo de síntesis total fue de 48 horas, incluyendo el proceso de calcinación y la temperatura de síntesis usada fue 90 °C. Mediante el procedimiento de síntesis empleado se logra obtener un aluminosilicato con estructura tipo MCM-41, presentando las isothermas de adsorción y morfología hexagonal típica, y logrando incorporar aluminio en la proporción requerida.

D. Zhao y col [11], sintetizaron materiales aluminosilicatos mesoporosos desordenados hidrotermicamente estables, con acidez superficial fuerte mediante el uso de un polímero aluminosilicato y de un surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que es el agente mesoestructurante. La comparación de la estabilidad, la acidez y la actividad catalítica para los materiales mesoporosos desordenados y el AIMCM-41 ha sido estudiada por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), adsorción/desorción de N₂, espectros infrarrojos, TPD y técnicas de RMN. Los resultados muestran que los materiales mesoporos desordenados son muy similares al material mesoporo MCM-41 en cuanto a su tamaño uniforme de poro. Los materiales mesoporos desordenados son

hidrotermicamente más estables que el MCM-41 altamente ordenado. Además, muestran una mayor acidez y actividad catalítica que el AIMCM-41.

M. Ribeiro y col [12], reportan un estudio sobre síntesis de materiales AIMCM-41 a partir de diferentes fuentes de aluminio y de silicio, sintetizados a temperatura ambiente y bajo tratamiento hidrotérmico a 104 y 150 °C. Los agentes mesoestructurantes empleados fueron bromuro y cloruro de hexadecil-trimetilamonio (CTMABr y CTMACl). La composición molar del gel de síntesis fue tetraetilortosilicato (TEOS) e Isopropoxido de aluminio (IPA) como materiales de partida: 1TEOS: 1/x IPA: 0,147CTMABr: 3,04 NH₃:160 H₂O: YPrOH con $0,89 \leq y \leq 5,95$ para $100 \geq X \geq 15$. En el gel de síntesis se utilizó NH₃ para regular pH y propanol (PrOH) como parte del solvente. Se obtuvieron sólidos de relación Si/Al entre 15 y 100; con una estructura regular tipo MCM-41, altos volúmenes de poro, áreas específicas y un tamaño uniforme de poro. Las muestras preparadas a temperatura ambiente presentaron menor ordenamiento estructural (visto por DRX) y menor volumen poroso, en comparación con las obtenidas a mayor temperatura. Sin embargo, en estos sólidos los átomos de Al se encuentran predominantemente en coordinación tetraédrica y presentan una actividad catalítica ácida similar a la mostrada por los sólidos preparados a mayor temperatura.

3.7. Tamices moleculares micro- mesoporosos.

Tanto las zeolitas como los tamices moleculares mesoporosos presentan propiedades adecuadas para su uso como catalizadores, en el caso de las zeolitas estas presentan un diámetro de poro pequeño pero una alta acidez, mientras que los sólidos mesoporosos poseen diámetros de poros mayores pero acidez y estabilidad térmica bajas, por estas razones se han incrementado los esfuerzos por desarrollar materiales combinados que puedan exhibir las ventajas de las zeolitas junto con la de los tamices moleculares mesoporosos. Estos sistemas han recibido varios nombres: tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, zeolitas mesoporosas, son algunos de ellos. El interés por estos sólidos ha ido en aumento

desde sus inicios en el año 2000 y actualmente existe una cantidad notable de trabajos reportados sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de estos sólidos.

La síntesis de los tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad se realiza por diferentes rutas de síntesis que han sido reportadas como satisfactorias las diferentes rutas se presentan a continuación [13]:

- (i) Recristalización de las paredes de tamices moleculares mesoporosos.
- (ii) Ensamblaje de las mesoestructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas.
- (iii) Templado con carbón y cristalización.
- (iv) Extracción alcalina de silicio en zeolitas.
- (v) Uso de diversos agentes meso-estructurantes.
- (vi) Uso del agente director de la estructura zeolítica sin agente meso-estructurante.

En el presente trabajo, se empleará principalmente la vía (iv) de extracción alcalina de silicio en zeolitas. Este método consiste en la creación de mesoporos por extracción de silicio de las zeolitas mediante tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente NaOH. Algunos de los métodos reportados incluye tratamiento hidrotérmico con adición de agente mesoestructurante, después de realizar el tratamiento alcalino a la zeolita. El método de extracción alcalina de silicio, parece uno de los más convenientes o prácticos. En este caso la mesoporosidad generada, se debe principalmente a porosidad inter-partícula, ya que el tratamiento alcalino, en muchos casos reduce considerablemente el tamaño de partícula. Sin embargo, se puede perder propiedades de selectividad de forma, que muchas veces son claves en algunas zeolitas. En los métodos de tratamiento alcalino combinado con el uso de surfactante como agente meso-estructurante, se puede evidenciar por DRX la

existencia de las fases mesoporosa y zeolítica, aunque no queda claro si se trata de una mezcla de fases, o de un sólido mesoporoso con paredes zeolíticas.

3.8. Antecedentes sobre síntesis de mordenita mesoporosa.

X. Li y col [14], comparan tres métodos para la obtención de mordenita mesoporosa: (i) tratamiento ácido seguido por tratamiento básico, (ii) uso de cloruro de [3-(trimetoxisilil) propil]-hexadecil-dimetilamonio] (TPHAC), como agente meso-estructurante y (iii) uso de una plantilla de carbón negro. La composición del gel de síntesis de mordenita fue $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$, sometido a cristalización a 180 °C por 24 a 48 h. Los resultados mostraron que las muestras sometidas solo a tratamiento ácido o básico no poseen mesoporosidad, mientras que las muestras sometidas primero a tratamiento ácido (HNO_3 2M, 100°C, 4 h) seguido de tratamiento básico (NaOH 0.2M, 100°C, 30 min), presentaron la mejor combinación de microporosidad, alta área específica y externa, alto volumen mesoporoso y acidez fuerte, con buena actividad catalítica en la alquilación de benceno con alcohol bencílico y en la isomerización de 2-metil-2-penteno. Las síntesis con TPHAC y carbón negro como plantilla, no condujeron a mordenita mesoporosa, sino a una mezcla de una fase cristalina y una fase amorfa sin propiedades de acidez aunque con cierta mesoporosidad.

S. Wang y col [8,15], reportan la síntesis de tamices moleculares compuestos MOR/MCM-41 a partir de zeolitas mordenita. El método involucra el ensamblaje de micelas de surfactante CTAB con zeolita mordenita sometida a tratamiento alcalino con una solución de (NaOH 0.5 a 3.0 M). Los materiales preparados mostraron una alta estabilidad hidrotérmica comparados con AIMCM-41 convencional y relación Si/Al similar, con una mayor actividad catalítica en la desalquilación de hidrocarburos

aromáticos C_{10}^+ . Este comportamiento fue atribuido a la presencia de MCM-41 (poros grandes) y mordenita (acidez fuerte).

Groen y col [16], emplearon el método de tratamiento alcalino con otras zeolitas tales como mordenita y zeolitas Beta. La extracción alcalina de silicio en mordenitas con relación Si/Al entre 20 y 30 genera mordenitas con una mesoporosidad intracrystalina sustancial, manteniendo la microporosidad y propiedades ácidas de la zeolita y con mayor actividad catalítica en la alquilación de benceno con etileno, con menor formación de coque y mayor producción de etilbenceno.

V. Paixão y col [17], evaluaron los efectos de varios parámetros experimentales (concentración de la base, temperatura y el tiempo) sobre las características de zeolita tipo mordenita con una composición molar $SiO_2/Al_2O_3 = 20$ en la desilicación de la misma. Los tratamientos alcalinos promueven la extracción de Si de la zeolita, sin pérdida considerable de cristalinidad y, como estaba previsto, un aumento importante de la estructura de mesoporos fue alcanzado con este tratamiento. La caracterización de acidez muestra que los sólidos obtenidos por desilicación presentan prácticamente las mismas propiedades ácidas que la zeolita HMOR (zeolita de partida sin ningún tratamiento). La HMOR presenta un volumen total de poros de $0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de los cuales $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ corresponden al volumen microporoso y los $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ restantes es el volumen mesoporoso, mientras que la mordenita que fue tratada con una solución 0,2 M de NaOH, a 85° C por un tiempo de 2 h fue la que mejores resultados dio, el volumen total de poros es de $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de los cuales $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ es el volumen del microporo el cual se mantiene prácticamente constante en comparación con el de HMOR mientras que el volumen del mesoporo aumento considerablemente a $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ debido al tratamiento básico que se le realizó.

3.9. Técnicas de caracterización.

3.9.1. Isotermas adsorción-desorción de N₂.

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

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los principales parámetros a determinar son el área superficial, el volumen poroso y la distribución de tamaño de los poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir entre otros, a la adsorción de un gas (N₂, CO₂, hidrocarburos, etc....) a temperatura constante (para N₂ 77K, para CO₂ 273 K, etc....), obteniéndose así la isoterma de adsorción.

La adsorción se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de gas (adsorbente) generalmente nitrógeno a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado entre en contacto con el sólido y pueda condensar en la superficie de éste. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas para distintas dosificaciones. La cantidad adsorbida es una función de la presión relativa manteniendo el sólido a temperatura y presión constante, la representación gráfica de esta relación es lo que se conoce como isoterma de adsorción, como una gráfica donde se representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa [18].

Existen distintos tipos de isotermas de adsorción que dependen de la textura de cada sólido. Las mismas son mostradas en la Figura 6, donde se presentan seis tipos de isotermas:

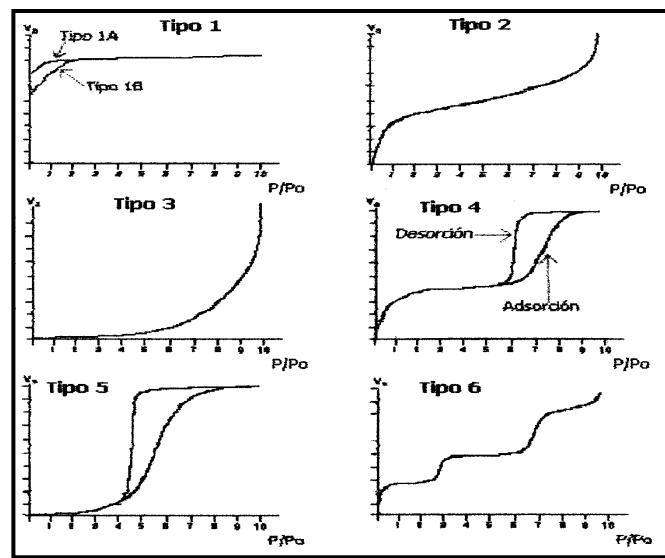


Figura 6.- Tipos de isothermas de adsorción [18].

- **Isoterma tipo 1:** También conocida como isoterma de Langmuir, se caracterizan por mostrar un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas, es típica en sólidos microporosos, para los cuales el pozo energético se encuentra en su máximo potencial. La extrapolación de la parte plana hasta una presión relativa de cero permite obtener el volumen microporoso del sólido.
- **Isoterma tipo 2:** Son características de los sólidos que contienen poros muy grandes (macroporos), presenta un “plateau” a presiones relativas bajas que corresponden a la saturación de la primera capa de sólido, y el cual permite determinar su área superficial.
- **Isoterma tipo 3:** Corresponde a sólidos macroporosos, pues la condensación capilar no ocurre sino a presiones relativas cercanas a 1. Este tipo de isothermas presentan una forma convexa a bajas presiones por que la energía liberada por la interacción de dos moléculas del gas adsorbidas en sitios vecinos, es mayor que la energía liberada por la adsorción de una molécula del gas en un sitio de

adsorción aislado en la superficie del sólido. A medida que la presión del gas aumenta, comienza la condensación en multicapas y hace que ocurra la adsorción. Por lo tanto, la isoterma sigue un aumento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad.

- **Isoterma tipo 4:** Su comportamiento es similar a las tipos 2 con la diferencia que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas, es características de sólidos mesoporosos, siendo las únicas (excepto para algunos casos) que muestran histéresis durante la desorción.

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

- **Isoterma tipo 5:** Su comportamiento es similar a las tipos 2 con la diferencia que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas, es características de sólidos mesoporosos, siendo las únicas (excepto para algunos casos) que muestran histéresis durante la desorción.
- **Isoterma tipo 6:** También conocida como isoterma “tipo escalonada”. Es muy rara y representa a sólidos no porosos con una superficie bien uniforme. La

adsorción en este caso se ve incrementada por la interacción entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente.

En la Figura 7, se muestran las isothermas de adsorción de algunos sólidos preparados por X.Li y col [14]. La isoterma (a) representa una mordenita convencional con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ sin ningún tratamiento para generar mesoporosidad, en el caso de la isoterma (b) corresponde a una mordenita con tratamiento ácido con una solución (2M de HNO_3). Se puede observar que ambas isothermas de Langmuir son tipo 1 características de sólidos microporosos, indicando que el tratamiento ácido no genera mesoporosidad. Por otra parte el sólido HMOR- A_1 (c) fue tratado con una solución básica de (72 ml de NaOH 0.2 M) y HMOR- A_2 (d) con una solución igualmente básica de (87 ml de NaOH 0.2 M) en ambas isothermas se observa un comportamiento combinado de las isothermas tipo 1 y tipo 4 ya que muestran una adsorción considerable a P/P_0 bajas y luego un comportamiento de histéresis, lo que indica la presencia de mesoporos para las mordenitas tratadas con una solución de NaOH. En la Tabla N°3, se muestran los valores de área específica BET y volumen poroso de micro y mesoporo para los cuatro sólidos.

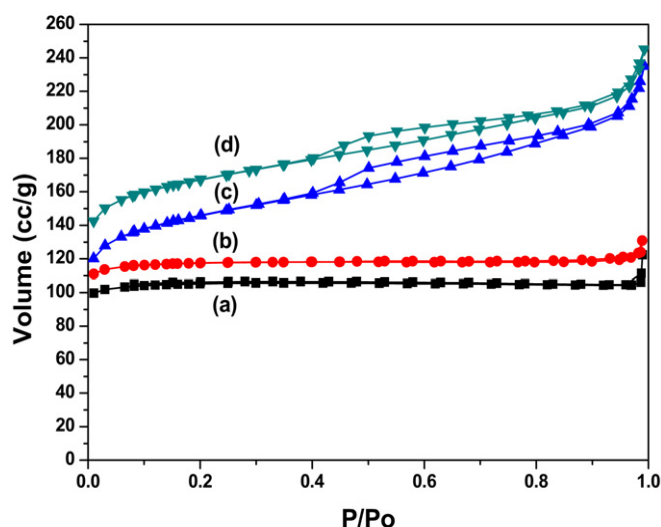


Figura 7.- Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para (a) HMOR, (b) HMOR-acid, c) HMOR- A_1 y (d) HMOR- A_2 preparados por X. Li, y Col [14].

Tabla N°3.- Propiedades texturales de muestras de mordenita [14].

Sólido	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{microporo}}$ (cm^3/g)	V_{mesoporo} (cm^3/g)
H-MOR	384	0,153	0,003
H-MOR acid	455	0,178	0,013
H-MOR-A ₁	524	0,149	0,166
H-MOR-A ₂	530	0,155	0,142

En la Tabla anterior, se puede observar como el volumen microporoso para las mordenitas obtenidas por diferentes tratamientos se mantiene casi constante, mientras que el volumen mesoporoso aumenta considerablemente al tratar a la mordenita de partida con una solución alcalina de NaOH, en conclusión el tratamiento alcalino genera mesoporos.

3.9.2. Difracción de rayos X.

Es una técnica que se basa netamente en la teoría electromagnética, cuando se hace incidir un haz rayos X sobre un átomo sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo electrónico oscilante de los rayos X, estos electrones absorben parte de esta energía emitiéndolo posteriormente como radiación de la misma frecuencia y longitud de onda.

Esta técnica permite identificar un sólido mediante la comparación de espectros utilizando patrones ya reportados, la información de los patrones de DRX se utilizan para sólidos cristalinos como las zeolitas y para sólidos mesoporosos de arreglo hexagonal como el MCM-41.

En el caso de las zeolitas el porcentaje de cristalinidad se determina asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalinidad de la muestra, generalmente se emplea una muestra patrón para el cálculo del porcentaje de cristalinidad, se lleva a cabo mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\sum \text{Intensidad de los picos de la muestra.}}{\sum \text{Intensidad de los picos del patrón.}} \times 100 \quad (1)$$

En la Figura 8 se muestra un difractograma típico de la mordenita mesoporosa la composición química del gel de síntesis de partida es Si/Al = 27, sin tratamiento alcalino y con tratamiento alcalino generado con una solución de NaOH 0.2M, como se puede observar ambos sólidos son cristalinos debido a la formación de picos agudos. El modelo DRX de la mordenita sin tratamiento alcalino y la mordenita tratada con una solución de NaOH confirman la presencia de mordenita como la única fase cristalina y además la cristalinidad de la misma se conserva con tratamiento alcalino.

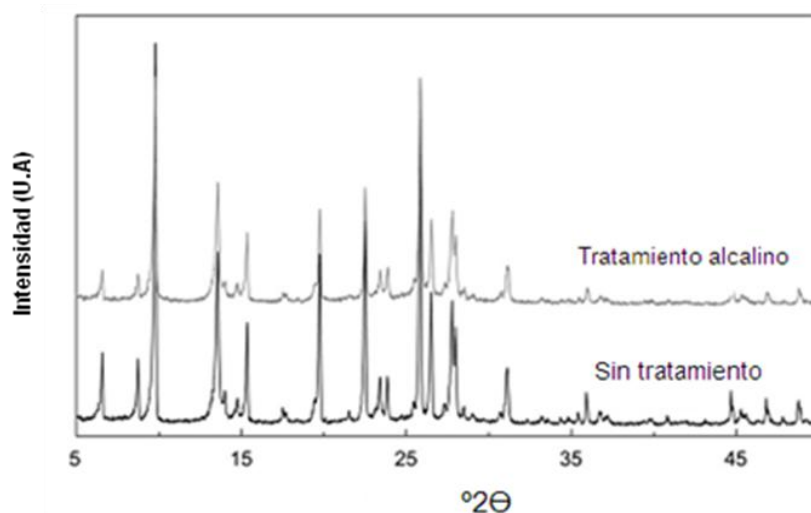


Figura 8.- Difractograma tipo para mordenita obtenido por J. C. Groen, y col [16] para muestras de mordenitas mesoporosas.

En la Figura 9 , se muestran algunos difractogramas típicos de sólidos tipo Al-MCM-41 obtenidos por M.M.L, Ribeiro Carrot y Col [12] con diferentes relaciones Si/Al cómo se muestra en los números que están entre paréntesis situados encima de las curvas, en estas representaciones gráficas se observa la formación de picos a ángulos bajos indicando la presencia de una fase hexagonal, los difractogramas presentan picos bien resueltos, para el método hidrotérmico en el cual la síntesis fue realizada a una temperatura de 104°C (curva B) se observan picos menos anchos y mejor resueltos, comparados con los obtenidos a temperatura ambiente (curva A),esto se debe al incremento de la temperatura lo que ocasiona una mejora en la cristalinidad del material, este comportamiento se observa en sólidos mesoporosos del tipo AlMCM-41.

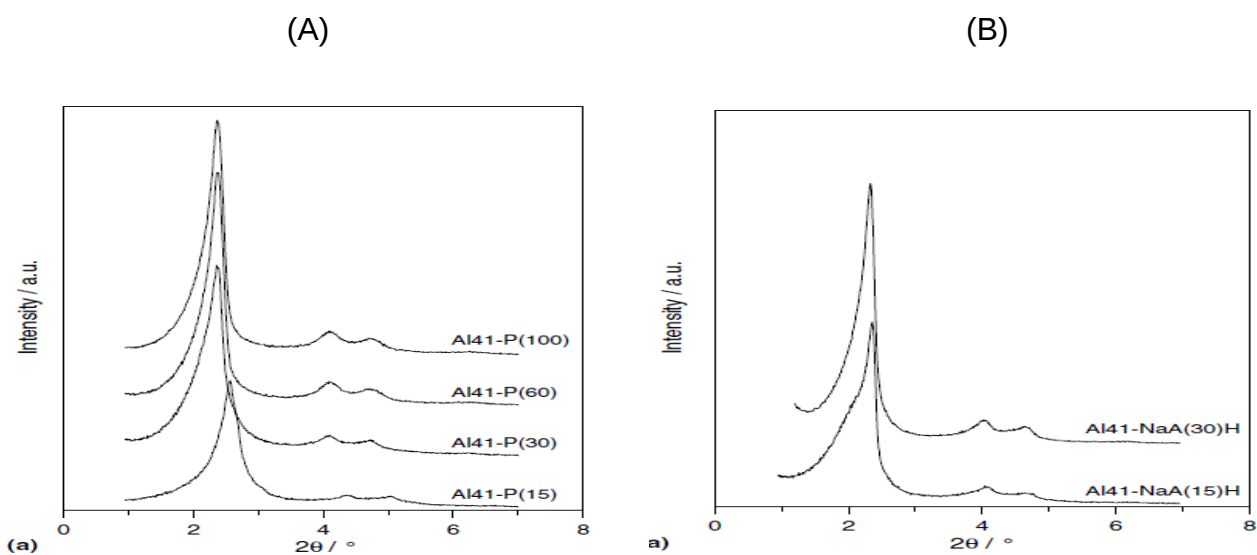


Figura 9.- Difractogramas obtenidos por M.M. L, Ribeiro Carrot y col. [12] para muestras AlMCM-41 sintetizadas a temperatura ambiente(A) y por el método hidrotérmico a 104°C (B).

3.9.3. Microscopia electrónica y análisis químico elemental (EDX).

La microscopía electrónica en sus diferentes modos de trabajo, es utilizada para la caracterización de la forma y estructura de sólidos catalíticos. Se basa en la interacción de un haz de electrones con la muestra, pudiendo existir o no la pérdida de energía del haz incidente. Dentro de la microscopía electrónica pueden destacarse dos tipos básicos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) [19].

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), posee un sistema de bobinas deflectoras que permite barrer el haz sobre la muestra, a la vez este barrido está sincronizado con el barrido de un tubo de Rayos Catódicos (TRC), de tal manera que existe una correspondencia uno a uno en el área irradiada en la muestra y la imagen en el tubo de rayos catódicos, la imagen se forma con los electrones secundarios de energía menor a 50 eV que salen de la muestra, los cuales se recogen en el detector tipo centelleo fotomultiplicador y con esta señal se modula la intensidad en función de la cantidad de electrones que lleguen al detector. De esta manera se forma la imagen topográfica de la muestra por lo tanto puede observarse forma y tamaño de la misma. Para que una muestra pueda ser observada mediante un microscopio electrónico de barrido debe ser estable a la irradiación además de ser conductora. En el caso de las muestras no conductoras como lo son los catalizadores tipo tamices moleculares, se efectúa un recubrimiento con un material conductor el cual debe poseer ciertas características: fácil evaporación, inerte y un tamaño de grano adecuado para no interferir con el análisis. Por otra parte conjuntamente con la microscopia electrónica de barrido se realiza EDX (energía dispersiva de rayos X) que es una técnica de microanálisis químico utilizada para determinar la composición elemental de un área de la muestra en específico. Durante el análisis, la muestra se bombardea con un haz de

electrones en el interior del microscopio electrónico de barrido, este haz al chocar con la superficie de la muestra emite rayos X característicos de la misma.

En la Figura 10, se muestran las micrográficas obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) de las zeolitas tipo mordenita con una relación Si/Al= 27 denominada MOR-30 y para la misma mordenita sometida a tratamiento alcalino con una solución 0,2M de NaOH M a 65 °C por un tiempo de 30 min, reportada por J. C. Groen y col [16]. En ambos casos, el tamaño de cristal fue uniforme y no se observó amorficidad en la superficie exterior. La mordenita de partida presentó un volumen microporoso de $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y baja superficie mesoporosa ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), en contraste la mordenita tratada con solución alcalina, en la cual aumenta notablemente la superficie mesoporosa ($115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un volumen microporoso $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, el cual es muy parecido al de la zeolita de partida. De este modo los autores concluyen que la desilicación de la mordenita en medio alcalino genera sustancialmente mesoporosidad intracristalina manteniendo la microporosidad y, lo más importante, las características ácidas. La mordenita mesoporosa obtenida conduce a un mejor desempeño catalítico en la reacción de alquilación de benceno en etileno en fase líquida.

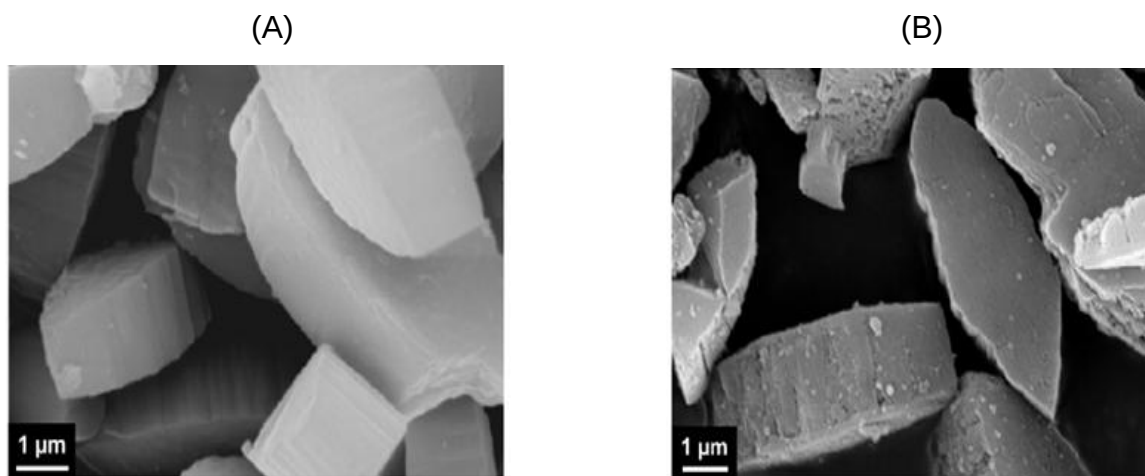


Figura 10. - Micrografía de barrido (MEB) para (A) MOR-30 y (B) MOR-Alcalina [16].

3.10. Esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes.

Siendo de gran importancia utilizar catalizadores mesoporosos para moléculas grandes como las que se utilizan en las reacciones de esterificación, es conveniente describir el mecanismo de reacción del ácido p-hidroxibenzoico con metanol, reacción que se utilizará para evaluar la actividad catalítica de la mordenita micro y mesoporosa y el AIMCM-41. Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua (reacción de esterificación de Fischer). Las reacciones de esterificación se efectúan bajo catálisis ácida, puesto que en ausencia de ácidos fuertes estas reacciones proceden de forma muy lenta. Si está presente una cantidad catalítica de ácido el equilibrio se alcanza al cabo de unas horas, calentando a reflujo una mezcla del ácido carboxílico y del alcohol. Para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster se añade un exceso del ácido carboxílico o del alcohol. También se puede aumentar la proporción de éster en el equilibrio eliminando el agua formada en la reacción.

El mecanismo de reacción en fase homogénea, se inicia con la protonación del grupo carbonilo del ácido carboxílico, lo que provoca un aumento de la electrofilia de este grupo. A continuación, el metanol ataca al grupo carbonilo protonado para formar un intermedio tetraédrico, que rápidamente, mediante un proceso de intercambio protónico forma un nuevo intermedio tetraédrico que contiene un excelente grupo saliente: el agua. La regeneración del grupo carbonilo provoca la expulsión de agua y la formación del éster protonado. Finalmente, el intercambio protónico con una molécula de agua regenera el catalizador ácido. En la Figura 11 se presenta el esquema de reacción propuesta.

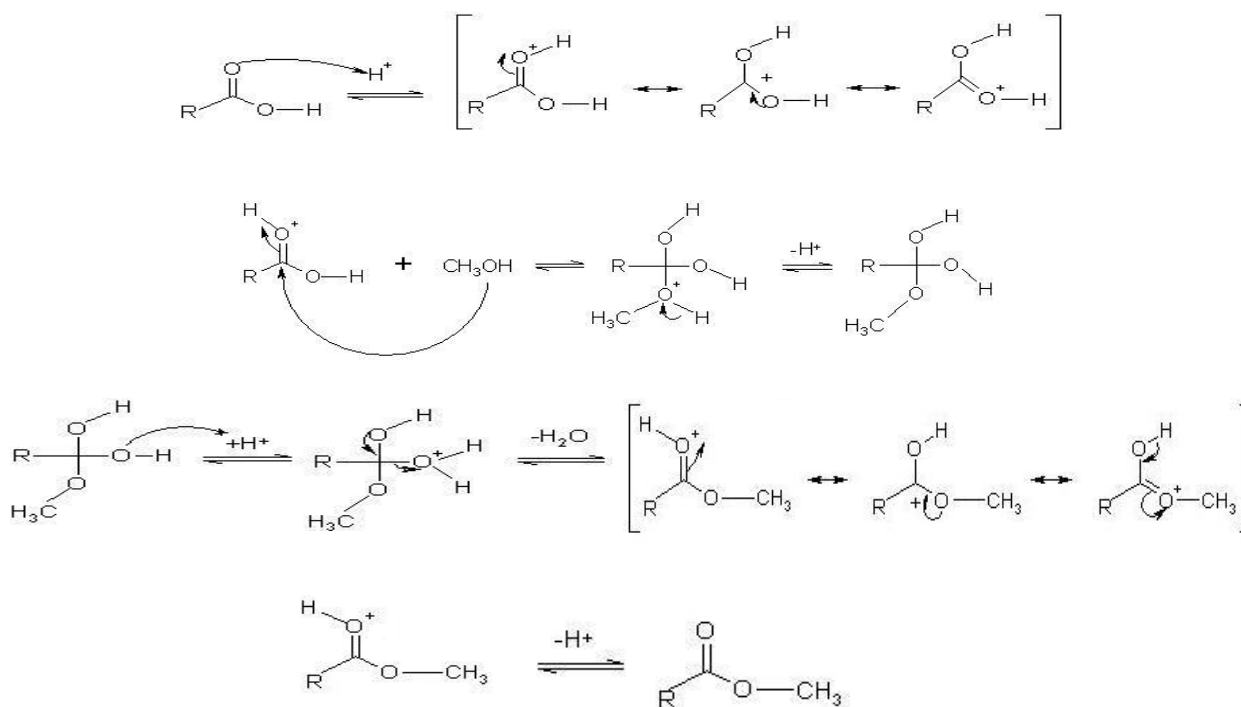


Figura 11.- Mecanismo general de la reacción de esterificación en medio ácido.

El mecanismo esquematizado en la Figura 11, corresponde a una reacción en fase homogénea (líquida) en presencia de un ácido mineral. En la reacción usando catalizadores ácidos, en principio ocurre un mecanismo similar, donde los H^+ son aportados por el catalizador sólido.

En el caso particular del presente trabajo de grado, la reacción a considerar involucra la esterificación del ácido benzoico con metanol, para producir benzoato de metilo, según la reacción mostrada en la Figura 12:

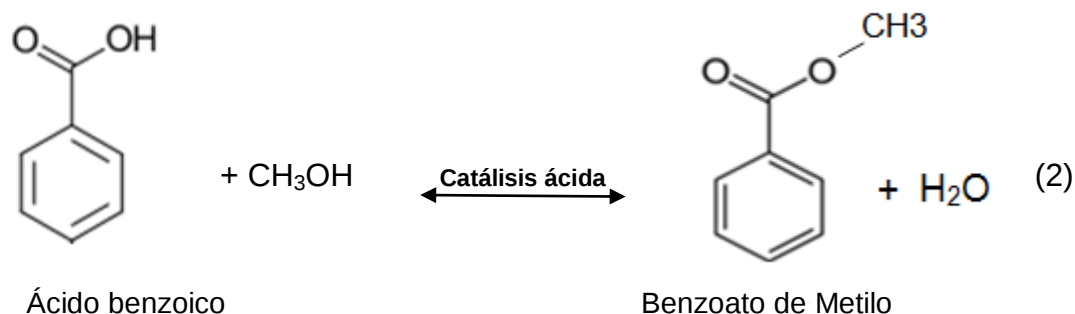


Figura 12.- Reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

3.10.1 Antecedentes de la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes.

I.Crespo [20], estudió la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol sobre catalizadores sólidos ácidos, constituidos por heteropoliácidos y zeolitas. Los catalizadores heteropoliácidos empleados fueron: heteropoliácidos de tungsteno y molibdeno soportado sobre sílice y sílice- alumina, obteniendo el mejor resultado con el ácido 12- tungstofosfórico soportado en sílice- alumina ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Para la reacción estudiada se observó la ausencia de productos secundarios, es decir la reacción fue 100% selectiva al éster tanto con metanol como butanol. Para las reacciones de esterificación con metanol se obtuvieron menores valores de conversión que para la llevada a cabo empleando butanol, este hecho se atribuyó a la reactividad de ambos alcoholes ya que el butanol es más reactivo que el metanol debido a que posee menor volatilidad ocasionando un mayor tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador. Este proceso se estudió además en zeolitas β desaluminada con relación Si/ Al de 3,5; 12 y 64 observándose mayores valores de conversión (39%) para la zeolita β desaluminada con relación Si/ Al= 64 y para la zeolita HY con relación Si/ Al= 3,5. Con este último sólido se obtuvo la

mayor conversión (44,4%) empleando butanol como reactivo, atribuido a la mayor acidez y área superficial del mismo.

M. Colina [21], estudió la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol sobre sólidos mesoporosos y combinación de estos sólidos con heteropoliácidos. Los catalizadores sólidos usados fueron SBA-15 con incorporación de 20% p/p de heteropoliácidos de tungsteno (HPW), y molibdeno (HPMo) obtenidos por síntesis directa y por impregnación sobre SBA-15 con Al de relación Si/Al=30, así como también el empleo de una zeolita HY con relación Si/Al= 3,5. Para la reacción estudiada se observó la ausencia de productos secundarios, es decir la reacción fue 100% selectiva al éster tanto con metanol como butanol. Para las reacciones de esterificación con metanol se realizó una corrida del blanco dando 0,54 % de conversión molar del ácido p-hidroxibenzoico. Por otra parte la reacción de esterificación sobre soporte silicio SBA-15 produce una conversión baja (1,02%). La poca conversión del éster confirma que la reacción tiene que ser catalizada por sitios ácidos, para promover la protonación del oxígeno carbonílico del grupo carboxílico para activar el ataque nucleofílico por el alcohol. En este caso la mayor conversión molar se obtuvo para el catalizador HPW-SBA-15 siendo el valor de aproximadamente 45%. La zeolita HY a pesar de presentar una mayor acidez total, tuvo una conversión de 17,53 % por lo que se puede inferir que la reacción no depende únicamente de la acidez total de los sólidos sino también de las propiedades del soporte. Los valores de conversión molar para la reacción de esterificación con butanol disminuyeron considerablemente la conversión del blanco es 0,35%, la de SBA-15 es 0,49% y la conversión molar para el catalizador HPW-SBA-15 es aproximadamente de 1,1%, se obtuvo para este caso que la mayor actividad catalítica con este alcohol se obtuvo con la zeolita HY (6,53%).

F. Blandin [22], estudió el funcionamiento de catalizadores micro y mesoporosos en la esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol. Los catalizadores sólidos usados fueron: AlMCM-41 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=58$ y 16, una mordenita comercial (LZSM-59) desaluminada con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$ y 20, SAPO-5 y la zeolita ZSM-5 con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=103$ y 81. La reacción de esterificación se llevó a cabo en fase líquida, a presión atmosférica, a una temperatura de 60°C en reflujo por un tiempo de 48 h, para la reacción estudiada se observó la ausencia de productos secundarios, es decir la reacción fue 100% selectiva al éster tanto con metanol como butanol. Reporta un orden de conversión con metanol como sigue: ZSM-5 > SAPO-5 > Al-MCM-41. La autora atribuye esta tendencia a la diferencia de acidez y polaridad superficial de los catalizadores, viéndose favorecida la conversión sobre los catalizadores más hidrófobos. Los niveles de conversión alcanzados se encuentran entre el 25 y 50% para la esterificación con metanol.

4. Metodología experimental.

4.1. Reactivos que se utilizaron en las diferentes síntesis.

Tabla N°4.- Reactivos que se utilizaron en las diferentes síntesis

Aluminato de sodio (NaAlO_2)	48,54 % P de Al_2O_3 30,46 % P de Na_2O 20,96 % P de H_2O .
LUDOX (SiO_2)	40 % P Casa comercial: Aldrich
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Casa comercial: Aldrich
Metanol (MeOH)	99,8 % P Casa comercial: Riedel-deHaën.
Ac. p-hidróxibenzoico	99 %P Casa comercial: Riedel-deHaën.
Tolueno	99,7 %P Casa comercial: Riedel-deHaën.
Ác clorhídrico (HCl)	37 % P. Casa comercial: Riedel-deHaën.
Hidróxido de sodio (NaOH)	97 % P Casa comercial: Aldrich.
Acetato de amonio (NH_4Ac)	98 % P Casa comercial: Aldrich.
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 % P Casa comercial: Aldrich.

4.2. Preparación de la mordenita sintética con relación Si/ Al 10.

Este procedimiento se realizó siguiendo la metodología propuesta por F.Machado y col [4], tomando en consideración la variación de algunos parámetros.

A partir de las siguientes relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,30$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$; se fijó una cantidad de fuente de silicio (LUDOX) y se calcularon las cantidades de reactivos utilizados (referirse a la parte 1 del anexo).

Se preparó en primer lugar una solución de aluminato de sodio, disolviendo el aluminato de sodio (2,16 g) en una solución acuosa alcalina de NaOH. La solución de aluminato se agregó de manera controlada, a la fuente de silicio (30 g de Ludox) a temperatura ambiente y con agitación mecánica. Al terminar de agregar la solución de aluminato de sodio, se mantiene la agitación por 1h, a fin de obtener una mezcla homogénea.

La mezcla de síntesis fue llevada a un reactor en donde ocurrió el proceso de cristalización de la mordenita a 190°C bajo presión autógena por 24 h. El producto se recuperó por centrifugación y se lavó sucesivas veces hasta llegar a pH neutro, luego se seco en la estufa a 110°C durante la noche, obteniéndose 25g de mordenita sódica NaMOR (10). Los 25g de mordenita sódica obtenidos se sometieron a intercambio iónico con una solución 1M de NH_4Ac por 3 h a 60°C y con agitación para obtener la mordenita amónica $\text{NH}_4\text{-MOR}$, la cual se calcinó en la mufla a 550°C por 4 h para convertirla en la forma protónica HMOR (10).

4.3. Tratamiento ácido + Tratamiento básico de la mordenita protónica.

Este tratamiento se realizó siguiendo la metodología propuesta por X. Li, y col [14], tomando en consideración la variación de algunos parámetros, mediante el procedimiento descrito a continuación:

10g de HMOR (10) obtenidos fueron tratados con una solución 2 M de HCl a 100°C por 4 h bajo reflujo y posteriormente se separó el sólido de las aguas madres por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 120°C por 10 h en la estufa, después se calcina en la mufla a 550°C por 2h obteniéndose HMOR (T).

4,6 g de HMOR (T) fue sometida a tratamiento alcalino con 72 mL de una solución 0,2 M de NaOH a una temperatura de 65°C por 30min, para obtener el sólido denominado HMOR (TB).

4.4. Tratamiento básico de la mordenita protónica.

Este tratamiento se realizó siguiendo la metodología propuesta por J. C. Groen, y col [16], tomando en consideración la variación de algunos parámetros, mediante el procedimiento descrito a continuación: El tratamiento alcalino de la zeolita protónica HMOR(10) se realizó colocando con agitación aproximadamente 8 g de HMOR(10) con 72 mL de una solución 0,2 M de NaOH a 65°C durante 30 minutos para obtener la mordenita NaMOR (B), luego se colocó el sólido en agitación con una solución 1M de NH_4Ac para formar NH_4^+MOR , el sólido intercambiado se centrifugó y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Por último la zeolita se colocó a 100°C en la estufa y se calcinó en aire estático a 550°C por 5 h para formar nuevamente la mordenita protónica denominada HMOR (B).

4.5. Tratamiento básico combinado con CTAB.

Este tratamiento se realizó siguiendo la metodología propuesta por S. Wang, y col [8,15], tomando en consideración la variación de algunos parámetros, mediante el procedimiento descrito a continuación:

3,15 g de zeolita tipo mordenita de la forma NaMOR (10) se dispersaron en 20mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 3,5 M y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, para obtenerse una dispersión básica de NaMOR (10). A esta dispersión se le añadió 40 g de una solución acuosa de (CTAB, 16 % de peso). Después se agitó durante aproximadamente 30 minutos y se transfirió a un reactor de acero inoxidable para el tratamiento hidrotérmico a 100°C por 24 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfría y se le ajusta el pH a 8,5 adicionando gota a gota una solución 2M de HCl y agitando la misma con vigor. La mezcla entonces se llevo de nuevo al reactor y se calentó a 100°C por 24 h a presión autógena. El producto sólido se recuperó por centrifugación, y se lavo con agua destilada hasta pH neutro, se seco en la estufa a 80°C. El producto sintetizado fue calcinado a 550°C en la mufla por 6 horas. Luego se le realizó un intercambio iónico mezclando el sólido con una solución 1M de NH₄Ac por 2 h a 70°C, se calcinó a una temperatura de 500°C por un tiempo de 5 h de esta manera se obtiene la forma protónica HMOR-MCM 41 (C).

4.6.- Síntesis del sólido AIMCM-41(10).

Este tratamiento se realizó siguiendo la metodología propuesta por S. Wang, y col [8], tomando en consideración la variación de algunos parámetros, mediante el procedimiento descrito a continuación:

10 g de TEOS y 0,98 g de IPA se dispersaron en 20 mL de una solución de NaOH 3,5 M la mezcla se agita por 30 minutos a temperatura ambiente. Se le

agregaron 40 g de solución acuosa de CTAB 16% p y se agitó la misma por 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se llevó la mezcla al reactor a 100 ° C por 24 h a presión autógena, la mezcla se enfría y se le ajusta el pH a 8.5 adicionando gota a gota una solución 2M de HCl y agitando la misma con vigor. El producto sólido fue recuperado por centrifugación, se lavo el filtrado con agua destilada, y seco en la estufa a 80°C durante toda la noche. El producto sintetizado se calcinó a 550°C en la mufla por 6 horas para obtener la forma protónica HMCM-41 (10).

4.7.- Resumen de sólidos obtenidos.

Tabla N°5.- Sólidos obtenidos.

EXPERIENCIA #	TIPO DE SÓLIDO	MUESTRA #
4.1	HMOR (10)	1
4.2	HMOR(T)	2
4.2	HMOR (TB)	3
4.3	HMOR (B)	4
4.4	HMOR- MCM-41 (C)	5
4.5	Al-MCM-41	6

4.8.- Caracterización de los sólidos.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- **Difracción de rayos X:** El equipo que se emplea en ésta técnica es un Difractómetro de polvo marca Bruker axs (modelo D8 Advance) de anticátodo de Cu, contiene juegos de rendijas Soller, monocromador de haz difractado, detector de centelleo, con opción de giro sobre la muestra durante el análisis,

intercambiador de muestras automático de nueve posiciones. (similar al de la Figura 13). El equipo está ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV.



Figura 13.- Difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 Discover.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes:

Las seis muestras fueron corridas desde $4 - 40^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$, para obtener el Espectro de Difracción de Rayos X de cada sólido y estudiar la fase y la cristalinidad de cada uno de ellos.

Las muestras 5 y 6 fueron corridas desde $2 - 10^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $0,02^\circ 2\theta/\text{min}$, para obtener el Espectro de Difracción de Rayos X a ángulos bajos de cada uno de ellos y para estudiar si tienen similitud existente con el DRX correspondiente a un Al-MCM-41 a ángulos bajos.

- **Fisisorción de nitrógeno:** Se usa un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno marca Micromeritics Tristar 3000 (ver Figura 14), dispuesto en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV.



Figura 14.- Equipo de adsorción y desorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3000.

Se pesaron aproximadamente de cada muestra desde 0,12 – 0,15 g que es lo que exige el diseño del equipo.

Las muestras recibieron un pre-tratamiento con un flujo de nitrógeno gaseoso (N_2) optimo con el fin de disminuir la humedad del sólido. Este pre-tratamiento duró 12 h a una temperatura de 250 °C. Luego las muestras fueron sometidas al análisis de adsorción – desorción, colocando nitrógeno líquido para que el equipo realice su proceso de vacío y luego se inició el análisis de las propiedades texturales de los sólidos. Este análisis duró aproximadamente 24 h, dependiendo de cada sólido.

Por esta técnica se obtuvieron los siguientes parámetros: el área por el método BET (S_{BET}), el área externa (S_{ext}) obtenida con el grafico t-plot, el volumen poroso total, volumen meso (BJH en la rama de adsorción), volumen micro y la distribución de poros (referirse a la parte 2 del anexo para saber cómo se corrige el área externa de sólidos mesoporosos).

- **Microscopía electrónica de barrido/EDX:** Se uso un microscopio electrónico marca Hitachi S-2400 (ver Figura 15) y un EDX marca THERMO modelo 4431B-1NUS-SN, dispuesto en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UCV.



Figura 15.- Microscopio electrónico de barrido.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes:

Las condiciones en la que trabajo este equipo fue a 20 ev a diferentes aumentos para obtener la mejor micrografía de los sólidos. Los siete sólidos a estudiar por esta técnica fueron sometidos a una preparación previa a su estudio, en la cual una pequeña cantidad de muestra de cada sólido fue dispersada sobre una placa circular de metal cubierta con una cinta adhesiva, además se les agregó Pt con el fin de hacer a la muestra conductora .

4.9.- Reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

Con la reacción de esterificación mencionada en el punto 3.10 se probaron todos los catalizadores correspondientes. Seguidamente, una vez que se monto la reacción se estudió el progreso de la misma durante 48 horas, calculando la conversión a 5h, 24h y 48h. La reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol se realizó siguiendo las condiciones de reacción propuesta por M. L. Rondon [23], tomando en consideración la variación de algunos parámetros. El progreso de la reacción se estudio

mediante cromatografía de gases, utilizando el método del estándar interno, el cuál se empleo para calcular de forma más precisa la composición de las mezclas utilizando como patrón interno el tolueno.

La reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo, conectado a un refrigerante, como se muestra en la Figura 16.

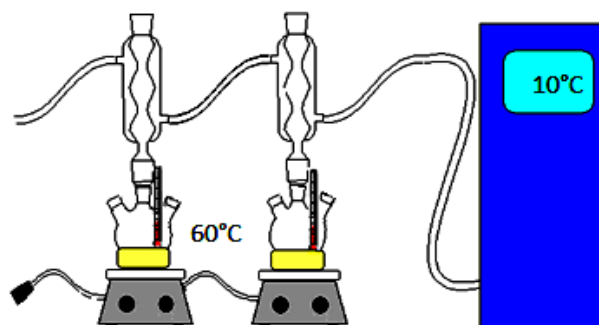


Figura 16.- Montaje del equipo empleado en la síntesis del benzoato de metilo.

El procedimiento a seguir es el siguiente: Se añadió una determinada cantidad de glicerina en la cápsula de porcelana, ésta fue colocada sobre la plancha y se calienta hasta llegar a 60 °C. Luego se añadió al balón 0,3 g del catalizador previamente secado en la estufa, 10 mL de metanol (previamente deshidratado con la Zeolita A), 2 g de ácido benzoico y 1 mL de tolueno (estándar interno). Se debe mantener y controlar ésta temperatura durante el progreso de la reacción. Bajo estas condiciones la relación masa de catalizador / masa de reactivo (m_c / m_r) es de 0,15. Luego se cambiaron las condiciones de reacción utilizando m_c / m_r de 0,3.

El cromatógrafo de gases utilizado posee un detector de ionización a la llama (FID). Dado que los compuestos involucrados en la reacción son oxigenados, se hace

necesaria la determinación de los factores de respuesta del detector para estos compuestos. Los factores de respuesta fueron determinados a partir de las curvas de calibración mostradas en la Figura 17, empleando el tolueno como estándar interno. A partir de estas curvas se obtuvieron las siguientes relaciones lineales.

$$\frac{m \text{ ácido}}{m \text{ tolueno}} = 2,553 * \left[\frac{\text{Área ácido}}{\text{Área tolueno}} \right] \quad (2)$$

$$\frac{m \text{ producto}}{m \text{ tolueno}} = 1,247 * \left[\frac{\text{Área producto}}{\text{Área tolueno}} \right] \quad (3)$$

En donde la masa del ácido y del tolueno que aparece en las ecuaciones anteriores, son respectivamente las masas del ácido benzoico y del estándar interno utilizadas en la preparación de los patrones y las áreas del producto y del tolueno fueron sacadas de los cromatogramas de los patrones.

Las relaciones anteriores fueron usadas para calcular la conversión del reactivo, usando la ecuación:

$$\% \text{ conv} = \frac{\frac{n \text{ E1}}{n \text{ T}}}{\frac{n \text{ ac1}}{n \text{ T}} + \frac{n \text{ E1}}{n \text{ T}}} \times 100 \quad (4)$$

En la expresión 4 se tienen que:

n_{E1} : moles del benzoato de metilo.

n_{ac1} : moles del ácido benzóico.

n_T : moles de Tolueno.

En la parte 3 del anexo se muestra un modelo de cálculo para la conversión del ácido benzoico utilizando la ecuación 4.

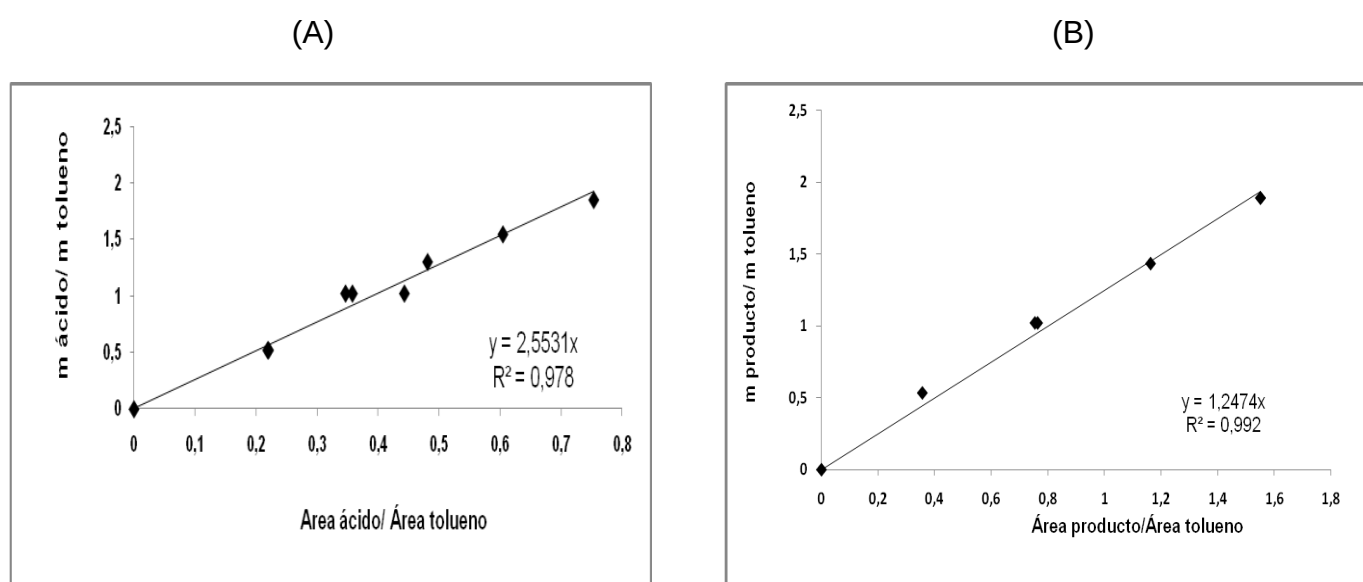


Figura 17.- Curvas de calibración para: el ácido benzoico (A) y el benzoato de metilo (B).

El equipo empleado para monitorear el progreso de la síntesis del benzoato de metilo es un cromatógrafo de gases (ver Figura 18), modelo 5890 A HP Hewlett-Packard, con una columna capilar de sílice fundida marca chrompack, modelo CP-Sil-24CB, con una longitud de 30 m, DI 0,32 mm, película de 1,2 μ m, el gas de arrastre utilizado es el nitrógeno y el detector FID.



Figura 18.- Cromatógrafo de gases.

Las condiciones establecidas para el Cromatógrafo son las siguientes:

- Temperatura inicial : 80°C
- Rampa de calentamiento : 10 °C/min
- Temperatura de la columna : 260 °C
- Temperatura del inyector : 280 °C
- Temperatura del detecto : 280 °C
- Presión de la cabeza de la columna: 10 Psi.
- Tiempo de corrida: 17 min.

5.- Presentación y discusión de resultados.

Los sólidos evaluados en las pruebas catalíticas fueron caracterizados en su forma protónica, por difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido en conjunto con mediciones de energía dispersiva de rayos X (EDX), con el objetivo de conocer la estructura y composición química de estos materiales. Los resultados de estas pruebas son mostrados a continuación, acompañados de las respectivas discusiones.

5.1.- Caracterización de los sólidos NaMOR y HMOR (10).

En la Figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los sólidos NaMOR y HMOR (10). Primero se sintetizó la mordenita de partida con una relación $\text{Si/Al} = 10$ este procedimiento se realizó siguiendo la metodología experimental propuesta por F. Machado y col [4], y por último el sólido NaMOR fue sometido a un intercambio iónico con una solución 1M de NH_4Ac para obtener la mordenita protónica de partida utilizada en los diversos tratamientos.

En la Figura 19 se puede observar que ambos sólidos son cristalinos debido a la presencia de picos agudos en los difractogramas, por otra parte la cristalinidad de la forma protónica HMOR (10) (Figura 19-B) se mantuvo inalterada por lo cual se concluye que el tratamiento realizado no generó modificación en la estructura cristalina del sólido de partida NaMOR (Figura 19-A). P.K. Bajpai [3] reportó que es importante controlar varios parámetros en la síntesis de la zeolita tipo mordenita tales como la temperatura, tiempo de cristalización y el material de partida, es imprescindible controlar adecuadamente el tiempo de cristalización ya que las especies menos estables nuclean más rápidamente y luego se forma la especie más estable de la mordenita que es la

analcima, como se puede observar en ambos patrones de difracción (A y B) no están presentes líneas de difracción adicionales a las de la mordenita ya que se controlaron eficientemente los parámetros mencionados anteriormente, por lo cual estos difractogramas son característicos para la zeolita tipo mordenita

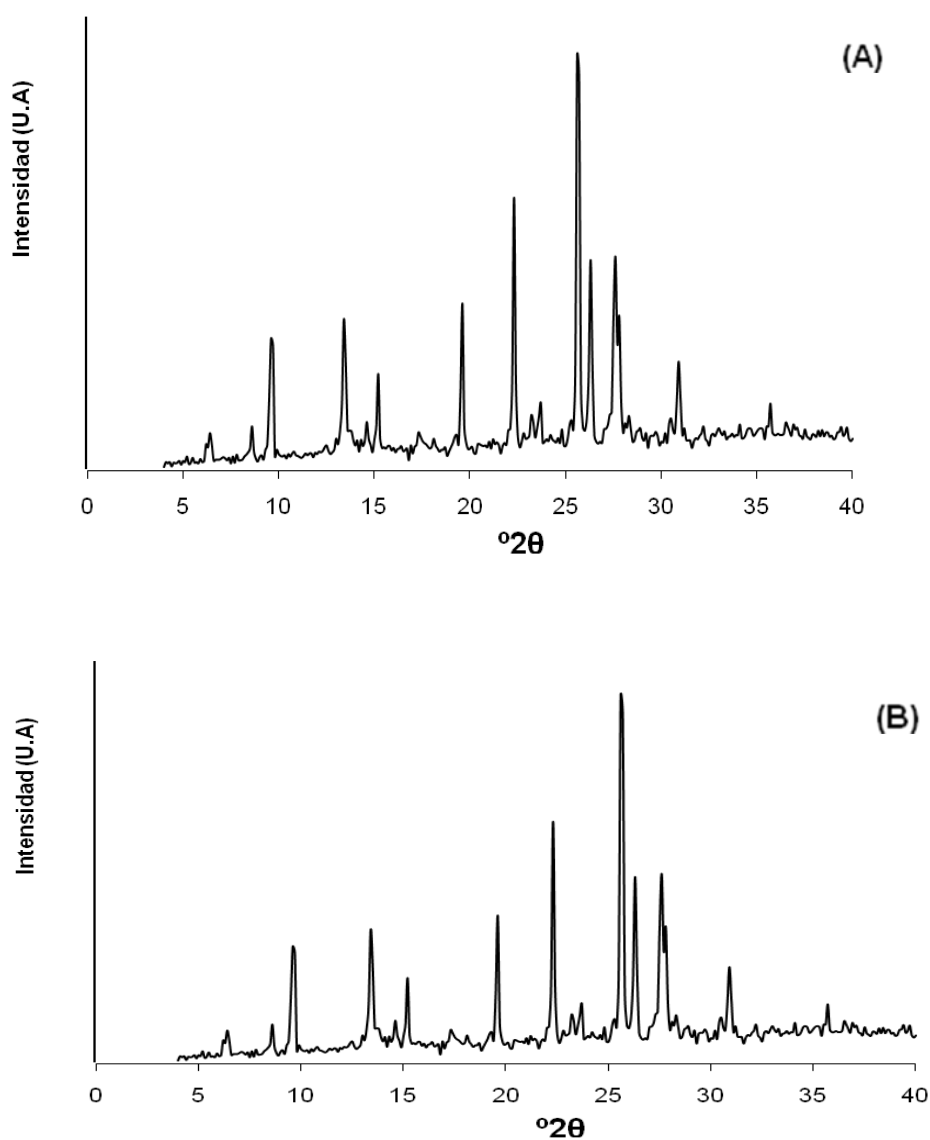


Figura 19.- Difractograma de rayos X para **(A)** NaMOR y **(B)** HMOR (10).

Como complemento para el estudio de esta zeolita de partida, en la Figura 20 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del sólido HMOR (10) para identificar qué tipo de isoterma presenta el material.

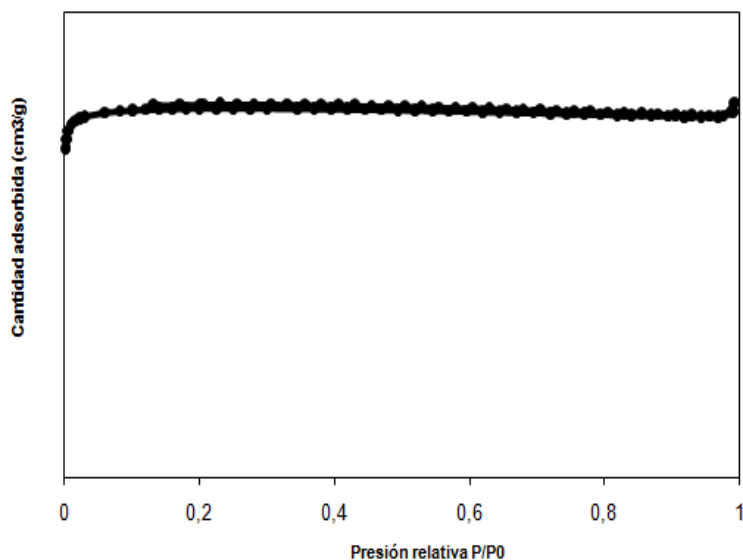


Figura 20.- Isotherma adsorción-desorción para el sólido HMOR (10).

En la Figura 20 se presenta la isoterma de adsorción de N_2 para el sólido HMOR (10) donde se observa un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas, mostrando un aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente hay un alto rango de presiones relativas donde no se produce adsorción, esto corresponde a una isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos. Este resultado concuerda con el reportado por X. Li, y col [14] en donde la isoterma llamada (a) (referirse a la Figura 7) representa una mordenita convencional sin ningún tratamiento para generar mesoporosidad y es una isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos como se mencionó anteriormente.

A continuación se muestran en las Figuras 21 y 22 las micrografías de barrido para los sólidos NaMOR y HMOR (10).

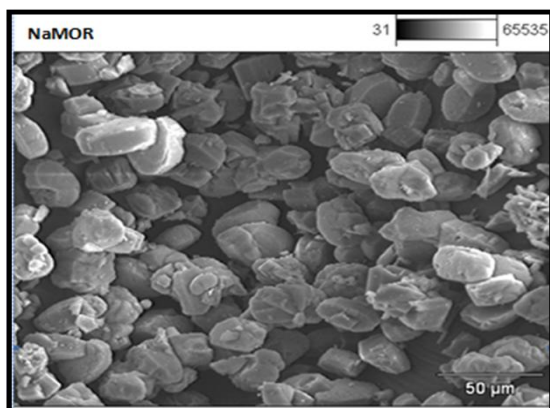


Figura 21.- Micrografía de barrido para NaMOR (Aumento: 500x).
Tamaño de las partículas: $(24,5 \pm 2,7) \mu\text{m}$
Si/ Al= $(7,03 \pm 0,5)$

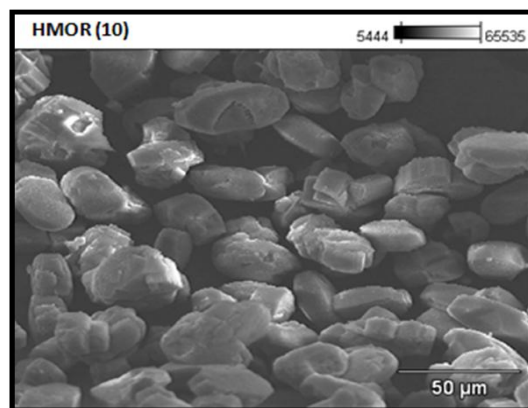


Figura 22.- Micrografía de barrido para HMOR (10) (Aumento: 600x).
Tamaño de las partículas: $(25,3 \pm 2,1) \mu\text{m}$
Si/ Al = $(6,6 \pm 0,5)$

En primera instancia la micrografía tomada para ver la morfología general de las zeolitas NaMOR y HMOR (10) (Figuras 21 y 22 respectivamente), muestra que están compuestas de grupos de partículas aparentemente cristalinas. En la micrografía de la Figura 22 se observan algunos cristales con bordes irregulares (consecuencia quizás del tratamiento para generar la forma protónica), además las partículas de menor tamaño que aparecían en la micrografía de la Figura 21 ya no se encuentran seguramente porque se disolvieron en el medio de reacción, sin embargo en términos generales, la mayoría de los cristales exhibe una superficie homogénea. Por otra parte para ambos sólidos el tamaño promedio de los cristales es casi igual, siendo para el sólido NaMOR de $24,5 \mu\text{m}$ y para HMOR (10) $25,3 \mu\text{m}$, por lo cual el tratamiento realizado no afectó significativamente el tamaño de los cristales de ambos sólidos y la relación silicio-aluminio no varió en magnitud para los dos materiales lo que indica que este tratamiento no cambió la composición química de la zeolita tipo mordenita.

5.2.- Caracterización del sólido HMOR (T).

En la Figura 23 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el sólido HMOR(T) el cual fue sintetizado a partir de la mordenita HMOR (10) siguiendo la metodología propuesta por X. Li, y col [14] en la cual el sólido de partida fue tratado con una solución 2M de HCl.

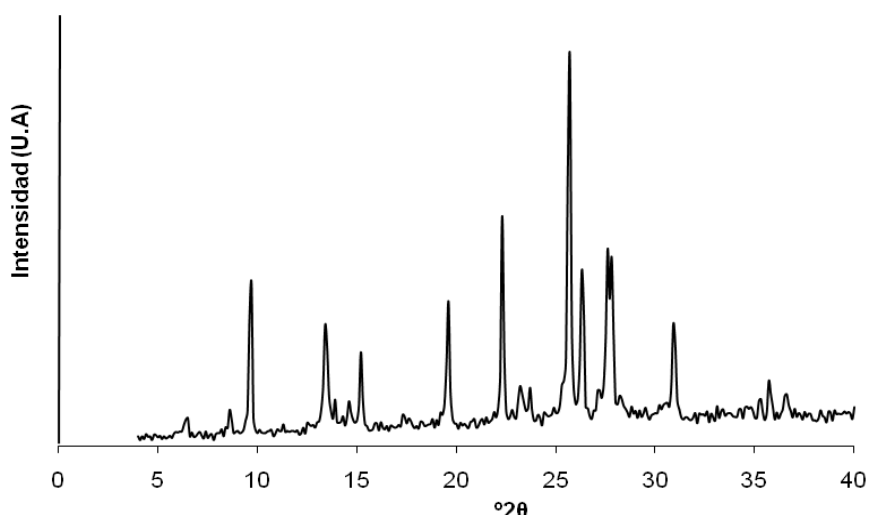


Figura 23.- Difractograma de rayos X para HMOR (T).

Para el sólido HMOR (T) se obtuvo el patrón de difracción de rayos X típico de la estructura el cual no cambio en comparación con el DRX de la HMOR (10), tal y como se puede observar en la Figura 23. Por otra parte el material es cristalino debido a la presencia de picos agudos en el difractograma, además la cristalinidad de la zeolita obtenida mediante tratamiento ácido (HMOR-(T) se mantuvo inalterada en comparación con el DRX para la mordenita de partida mostrado en la Figura 19-B por lo que se concluye que el tratamiento ácido no generó modificación en la cristalinidad del sólido HMOR (10).

En la Figura 24 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el sólido HMOR (T).

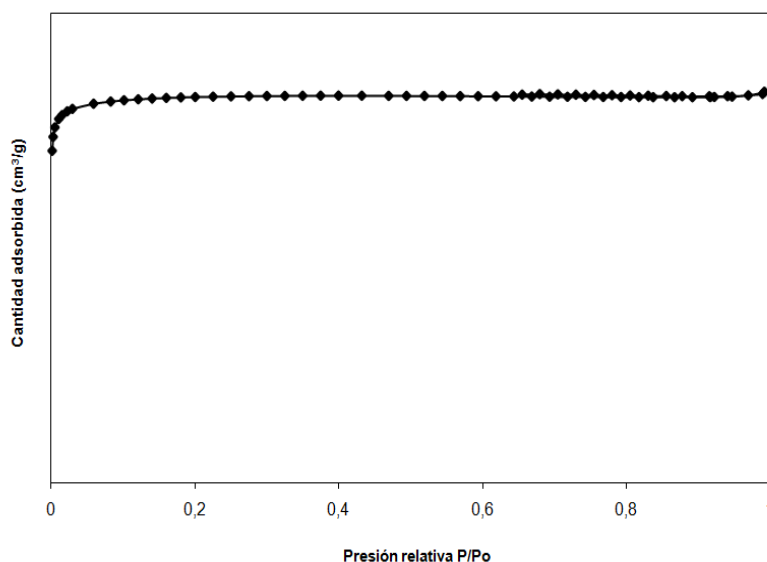


Figura 24.- Isotherma de adsorción-desorción para el sólido HMOR (T).

La isoterma de adsorción de N_2 para el sólido HMOR (T) corresponde a la Figura 24, en donde se observa un proceso de adsorción a presiones relativas bajas, mostrando un aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente hay un alto rango de presiones relativas donde no se produce adsorción, esto corresponde a una isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos. Este resultado concuerda con el reportado por X. Li, y col [14] en donde la isoterma (b) (referirse a la Figura 7) corresponde a una mordenita con tratamiento ácido con una solución 2M de HNO_3 , se puede observar que la isoterma de Langmuir es tipo 1 característica de sólidos microporosos, indicando que el tratamiento ácido de la mordenita de partida HMOR (10) no genera mesoporosidad.

Las micrografías de barrido para el sólido HMOR (T) se presentan en las Figuras 25 y 26 a dos aumentos diferentes como se muestran a continuación:

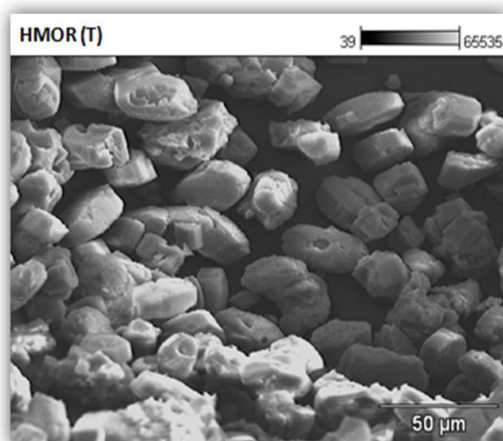


Figura 25.- MEB para HMOR (T)

(Aumento 600x).

Tamaño promedio de las partículas: $(27,6 \pm 1,2) \mu\text{m}$

Si/Al= $(8,3 \pm 1,5)$

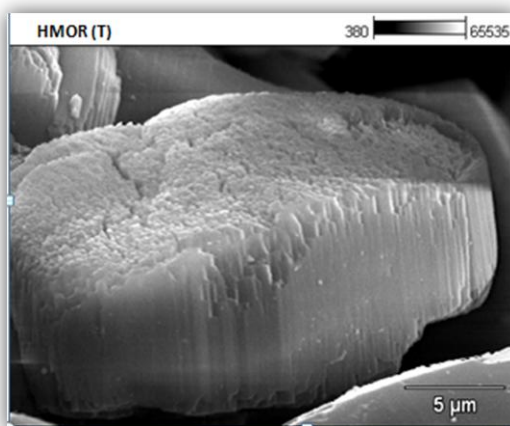


Figura 26.- MEB para HMOR (T)

(Aumento: 5000x).

En primera instancia la micrografía de barrido tomada para ver la morfología general de la zeolita HMOR (T) (Figura 25), muestra que están compuestas de grupos de partículas aparentemente cristalinas. En la micrografía de la Figura 25 se observan algunos cristales con bordes irregulares, fracturas en su estructura y cavidades en la superficie del sólido (consecuencia quizás del tratamiento ácido con HCl), por otra parte el tamaño promedio de los cristales no varió significativamente en comparación con el

tamaño de los cristales de la mordenita de partida (HMOR (10), siendo aproximadamente de 27,6 μm . La Figura 26 representa un cristal de esta zeolita a gran aumento en donde se puede observar que el tratamiento ácido generó rugosidad en las paredes del cristal y cavidades en la superficie del mismo, por otra parte en relación con la mordenita de partida HMOR (10) la relación silicio-aluminio aumento a 8,3 por lo cual se concluye que el tratamiento ácido generó desaluminación.

5.3.- Caracterización del sólido HMOR (TB).

En la Figura 27 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sólido HMOR (TB) el cual fue sintetizado a partir de la mordenita HMOR(T) siguiendo la metodología propuesta por X. Li, y col [14] en la cual la mordenita de partida (HMOR(T) fue tratada con una solución 0,2M de NaOH.

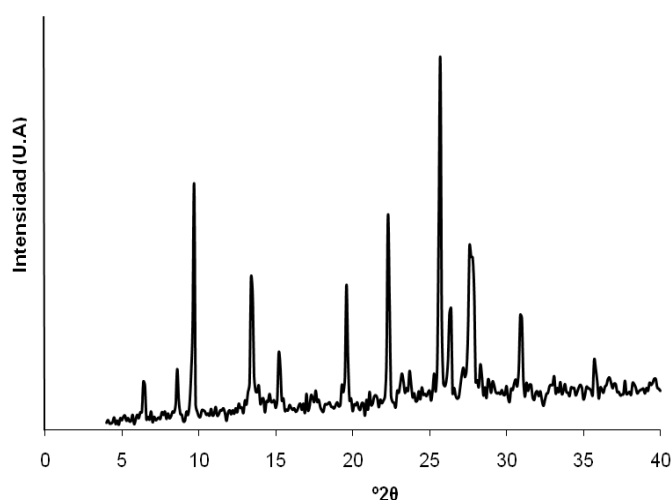


Figura 27.- Difractograma de rayos X para HMOR (TB).

Para el sólido HMOR (TB) se obtuvo el patrón de difracción de rayos X típico de la estructura el cual no cambio en comparación con el DRX de la HMOR (10), tal y como se puede observar en la Figura 27. El sólido es cristalino debido a la presencia

de picos agudos en el difractograma, por otra parte la cristalinidad de la zeolita obtenida mediante tratamiento ácido más tratamiento básico se mantuvo inalterada en comparación con el DRX para la mordenita de partida mostrado en la Figura 19-B, en conclusión el tratamiento ácido+ básico no generó modificación en la estructura cristalina del sólido de partida HMOR (10).

En la Figura 28 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el sólido HMOR (TB).

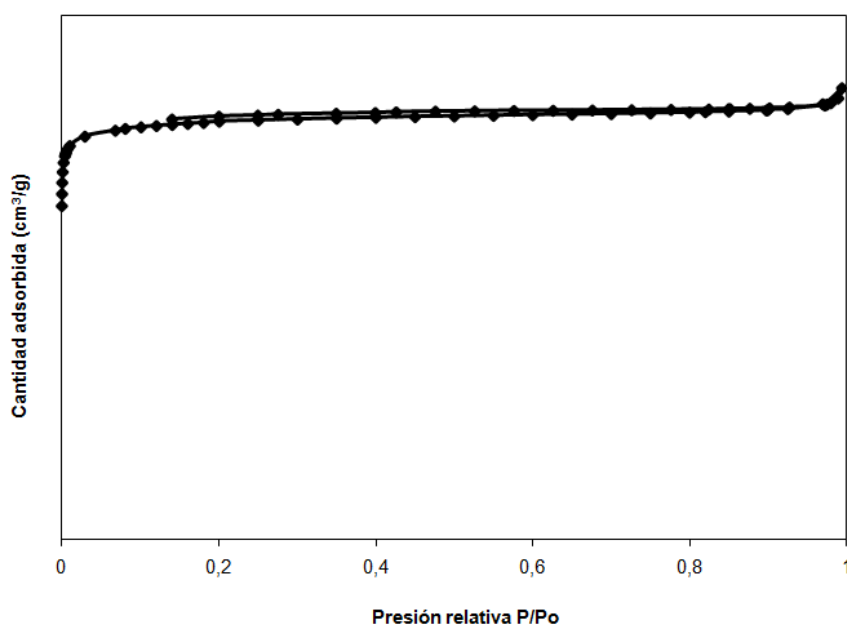


Figura 28.- Isotherma de adsorción-desorción para el sólido HMOR (TB).

La isoterma de adsorción de N_2 para el sólido HMOR (TB) que corresponde a la Figura 28, es una isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos, indicando que el tratamiento ácido seguido del tratamiento básico de la mordenita de partida HMOR (10) no genera mesoporosidad.

Para completar el estudio sobre este sólido se le realizó una micrografía de barrido la cual se muestra a continuación en la Figura 29.

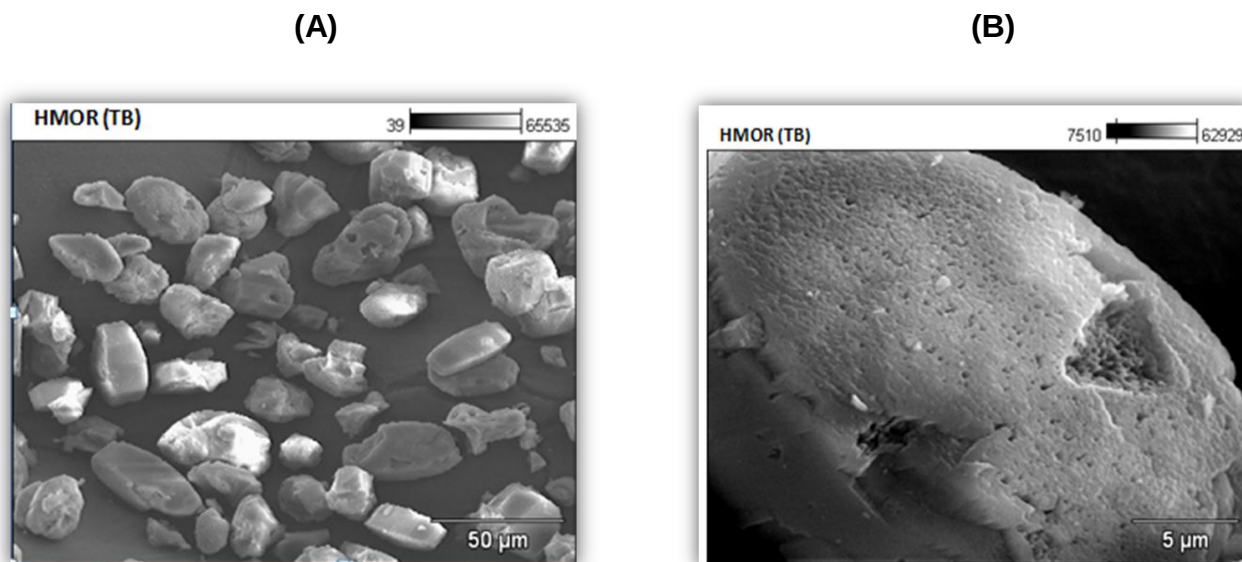


Figura 29.- Micrografía de barrido (MEB) para (A) HMOR (TB) (Aumento: 600x) y (B) HMOR-TB (Aumento: 5000x).

Tamaño promedio de las partículas: $(32,3 \pm 0,1) \mu\text{m}$

Si/Al= $(7,0 \pm 0,2)$

En primera instancia la micrografía de barrido tomada para ver la morfología general del sólido HMOR (TB) (Figura 29-A), muestra que está compuesta de grupos de partículas aparentemente cristalinas. En la micrografía de la Figura 29-A se observan algunos cristales con fracturas en su estructura y cavidades en la superficie del sólido, además se puede notar que hay presencia de partículas de diferentes tamaños entre esas unas más pequeñas (consecuencia quizás del tratamiento ácido + básico), por otra parte el tamaño promedio de los cristales varió significativamente en comparación con el tamaño de los cristales de la mordenita de partida (HMOR (T), siendo aproximadamente de $32,3 \mu\text{m}$. En la Figura 29-B se muestra un cristal de HMOR

(TB) a gran aumento en donde se puede observar que el sólido presenta especie de piel de naranja en la superficie y huecos que dentro de el tienen poros, la relación silicio-aluminio en comparación con la mordenita de partida HMOR (10) permaneció casi igual siendo esta de 7,0 por lo cual el tratamiento ácido + básico no cambio la composición química del sólido de partida.

5.4.- Caracterización del sólido HMOR (B).

En la Figura 30 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sólido HMOR (B) el cual fue sintetizado a partir de la mordenita HMOR(10) siguiendo la metodología propuesta por J. C. Groen, y col [16] en la cual la mordenita de partida (HMOR(10) fue tratada con una solución 0,2M de NaOH.

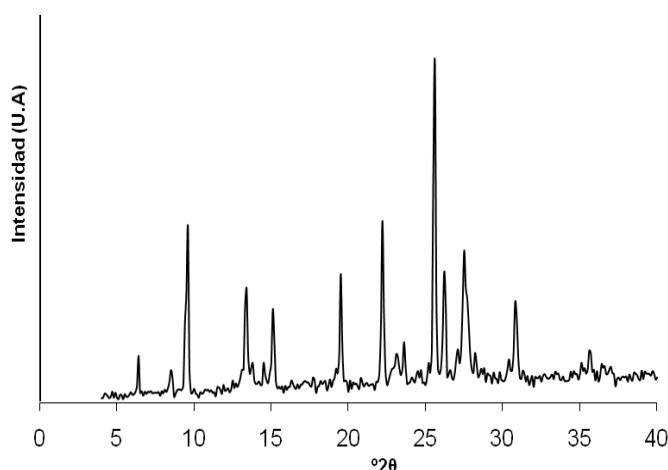


Figura 30.- Difractograma de rayos X para HMOR (B).

Para el sólido HMOR (B) se obtuvo el patrón de difracción de rayos X típico de la estructura, tal y como se puede ver en la Figura 30. El sólido es cristalino debido a la presencia de picos agudos en el difractograma, por otra parte la cristalinidad del sólido obtenido mediante tratamiento básico se mantuvo inalterada en comparación con el DRX de la mordenita de partida mostrado en la Figura 19-B por lo que el tratamiento

básico no generó modificación en la estructura cristalina del sólido de partida HMOR (10). Este resultado concuerda con el reportado por J. C. Groen, y col [16] en donde el difractograma obtenido para la mordenita mesoporosa sin tratamiento alcalino y con tratamiento alcalino generado con una solución 2M de NaOH (referirse a la Figura 8), se puede observar que ambos sólidos son cristalinos debido a la formación de picos agudos, por otra parte la fase cristalina del sólido con tratamiento básico se mantuvo inalterada.

En la Figura 31 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el sólido HMOR (B).

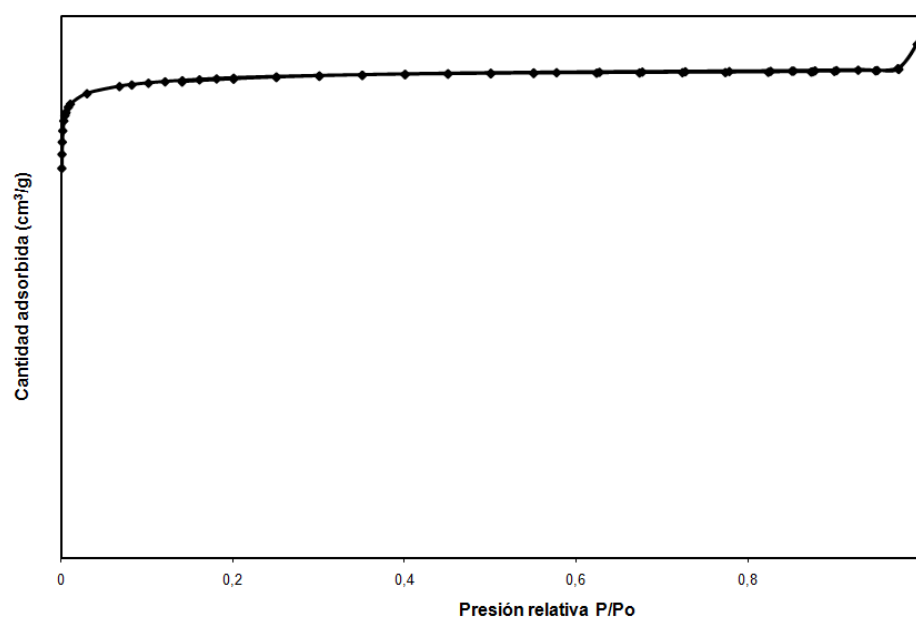


Figura 31.- Isotherma de adsorción-desorción para el sólido HMOR (B).

La isoterma de adsorción de N_2 para el sólido HMOR (B) que corresponde a la Figura 31, es una isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos, indicando que el tratamiento ácido seguido del tratamiento básico de la mordenita de partida HMOR (10) no genera mesoporosidad.

A continuación se muestra en la Figura 32 la micrografía de barrido para el sólido HMOR (B) a diferentes aumentos.

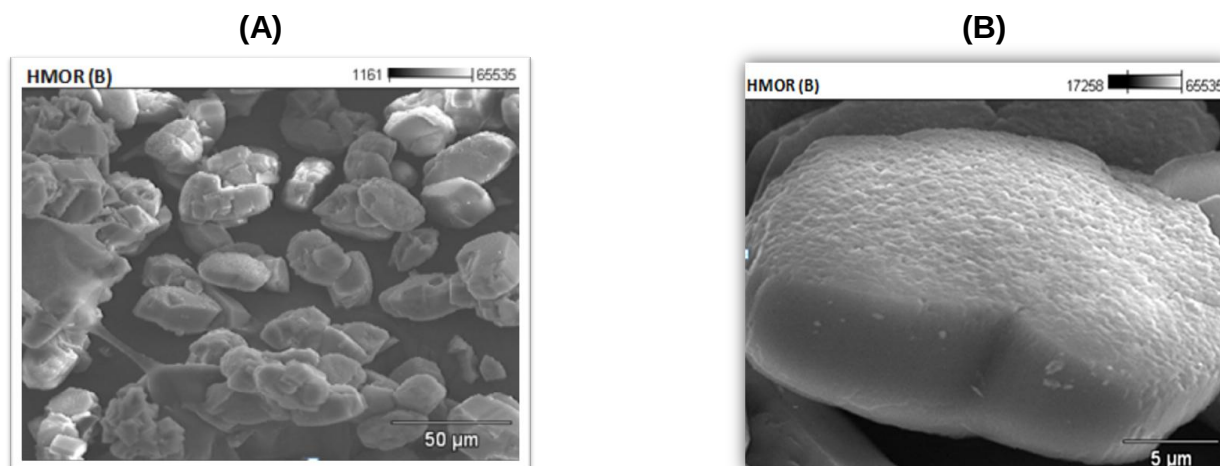


Figura 32.- Micrografía de barrido (MEB) para (A) HMOR (B) (Aumento: 600x) y (B) HMOR (B) (Aumento: 5000x).

Tamaño promedio de las partículas: $(27,1 \pm 0,7) \mu\text{m}$.

Si/ Al= $(6,8 \pm 0,2)$

La micrografía tomada para ver la morfología general de la zeolita HMOR (B) (Figura 32-A), muestra que la zeolita está compuesta de grupo de partículas aparentemente cristalinas. En la micrografía de la Figura 32-A se observan algunos cristales con fracturas en su estructura y cavidades en la superficie del sólido (consecuencia del tratamiento básico), además el tamaño promedio de los cristales no varió significativamente en magnitud comparado con el tamaño de los cristales de la mordenita de partida (HMOR (10)), siendo aproximadamente de $27,1 \mu\text{m}$. En la Figura 32-B se muestra un cristal de HMOR (B) a gran aumento en donde se puede observar que el tratamiento básico generó rugosidad en la superficie del cristal y además se observan unos pequeños poros sobre la superficie de la zeolita. Por otra parte J. C. Groen, y col [16] sintetizaron unas zeolitas tipo mordenita y le realizaron un tratamiento alcalino con una solución básica $0,2 \text{ M}$ de NaOH, reportando que en ambos casos, el

tamaño del cristal fue uniforme y no se observó amorficidad en la superficie exterior (referirse a la Figura 10), en el caso de la zeolita HMOR (B) sintetizada en este trabajo se observó el mismo comportamiento, en las micrografías reportadas por J. C. Groen, y col [16] se puede observar que la mordenita obtenida mediante tratamiento alcalino presenta rugosidad en la superficie de sus paredes pero la morfología del sólido permanece inalterada comparada con la zeolita de partida (HMOR(10)).

5.5.- Caracterización del sólido Al-MCM41.

En la Figura 33 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sólido Al-MCM41 el cual fue sintetizado siguiendo la metodología propuesta por S. Wang, y col [8], en donde la fuente de silicio se cambio por TEOS y la de aluminio fue isopropóxido de aluminio.

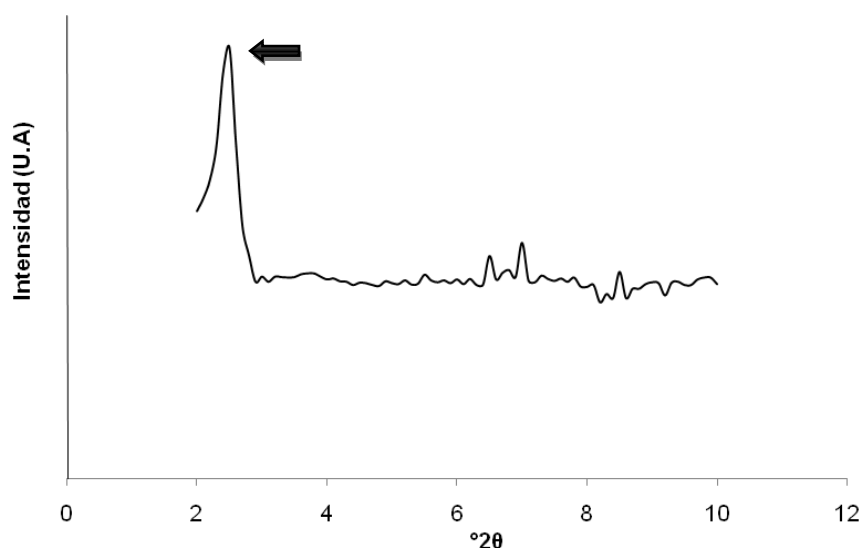


Figura 33.- Difractograma de rayos X para Al-MCM-41(a ángulos bajo).

En el difractograma del Al-MCM-41 (Figura 33) puede verse un pico a ángulo bajo cercano a 2θ igual a 2,5 indicando la presencia de una fase hexagonal que se corresponde con la señal del plano (1 0 0), de un material mesoporoso como el Al-

MCM-41. Sin embargo, no se observan las dos reflexiones características de los materiales ordenados hexagonalmente a 2θ iguales a 4,0 y 4,5 (correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0)).

Para saber a qué tipo de isoterma pertenecía el sólido bajo estudio se le realizó la isoterma de adsorción-desorción de N_2 la cual se muestra en la Figura 34.

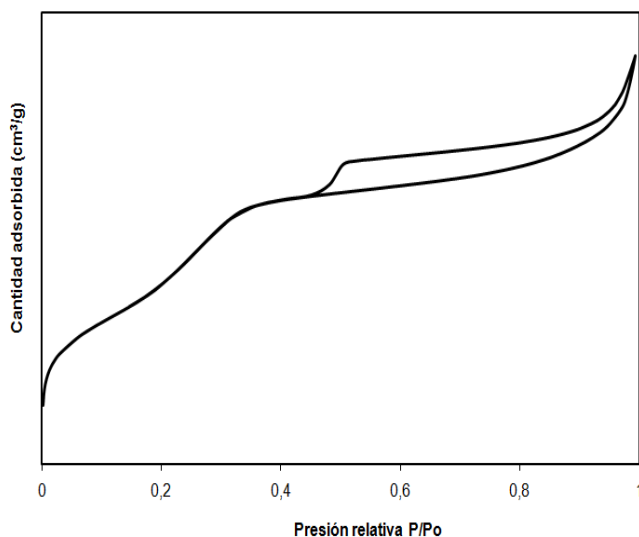


Figura 34.- Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para Al-MCM-41.

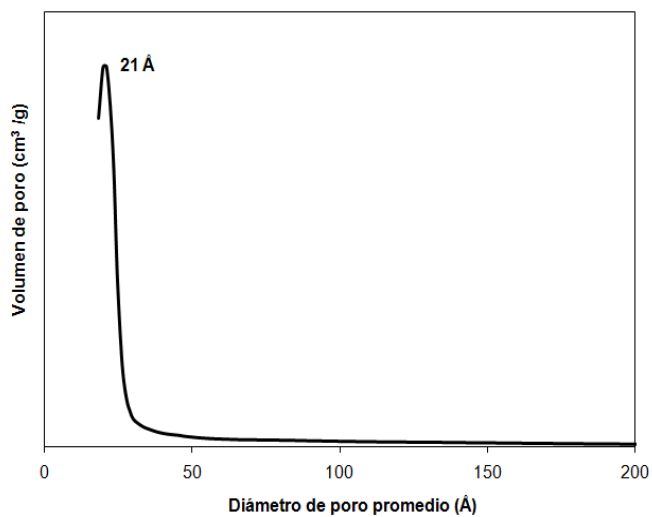


Figura 35.- Distribución del tamaño de poro (BJH) para el sólido Al-MCM41.

En la Figura 34 se muestra la isoterma de adsorción de N_2 para el sólido AIMCM-41 el cual presenta una isoterma tipo 4 característica de sólidos mesoporos, con un pequeño cambio de pendiente a presiones relativas intermedias, característico de materiales mesoporosos; además muestra un camino de desorción diferente al de adsorción formando un ciclo de histéresis. En este material como se puede ver en la Tabla N°6 de las propiedades texturales la contribución al volumen del mesoporo aumento notablemente en comparación a la zeolita microporosa HMOR(10) ($0,006 \text{ cm}^3/\text{g}$) siendo esta de $0,380 \text{ cm}^3/\text{g}$, por otra parte la Figura 35 corresponde a la distribución del tamaño de poro por el método BJH esta muestra un pico estrecho indicando una distribución de poros relativamente uniforme y con un máximo centrado en $21 \text{ \AA}$, el cual entra en el límite inferior de los materiales mesoporosos que están entre $20 \text{ \AA}$ - $50 \text{ \AA}$, por lo cual se concluye que se trata de un sólido mesoporoso con una distribución de poros relativamente uniforme.

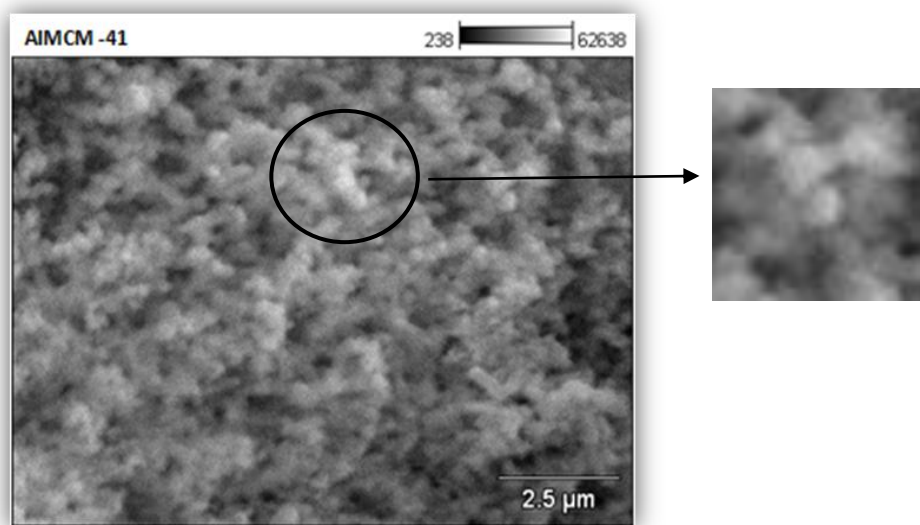


Figura 36.- Micrografía electrónica de barrido para AIMCM-41.

Si/ Al= $(14,01 \pm 1,5)$.

En la Figura 36 se muestra la micrografía electrónica de barrido para el sólido AIMCM-41; el sólido está formado por aglomerados de pequeñas partículas que forman la estructura del material mesoporoso del tipo AIMCM-41. Como se puede observar el sólido es amorfo, por otra parte a mayor aumento tampoco se percibe formación de cristales en este material.

5.6.- Caracterización del sólido HMOR-MCM41.

En la Figuras 37 y 38 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sólido HMOR-MCM41 tanto a ángulos altos como ángulos bajos respectivamente. El sólido fue sintetizado siguiendo la metodología propuesta por S. Wang, y col [8 y 15], partiendo de la mordenita sódica NaMOR.

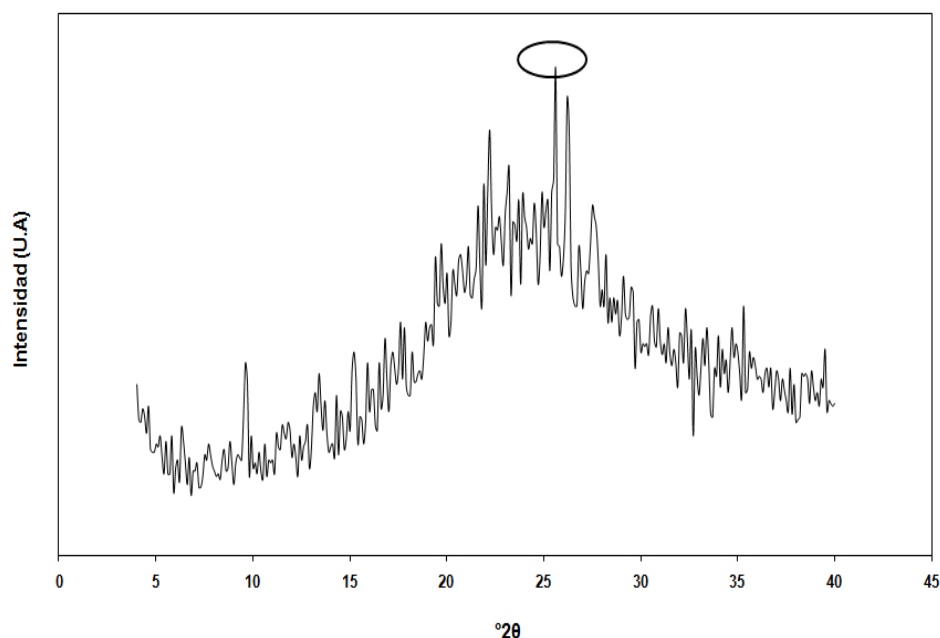


Figura 37.- Difractograma de rayos X para HMOR-MCM41(a ángulos altos).

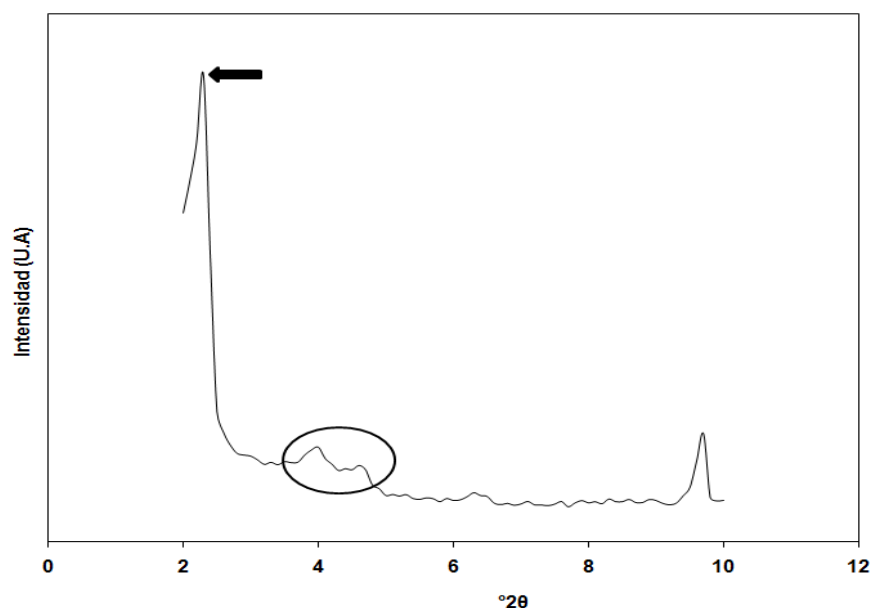


Figura 38.- Difractograma de rayos X para HMOR-MCM41(a ángulos bajos).

El difractograma a ángulos altos mostrado en la Figura 37, es típico de materiales con cierto ordenamiento espacial, esto se demuestra básicamente por la presencia de un pico principal muy cercano a 2θ igual a 26 que coincide con el pico principal observado previamente para la fase zeolítica NaMOR pura a 2θ de 25,6 (referirse a la Figura 19-A). También pueden observarse picos de cierta intensidad que coinciden de igual manera con la fase zeolítica a ángulos 2θ de 9,60 y 13,40. Esto indica que el material a pesar de tener una estructura no cristalina como el Al-MCM-41 posee cuando menos regiones en donde podría existir una fase zeolítica incipiente.

En la Figura 38 para el material combinado del tipo HMOR-MCM41 en la zona de ángulos bajos se observó una señal con un máximo cercano a 2θ igual a 2,3 aproximadamente y que se asemeja mucho con la señal observada para la fase pura mesoporosa Al-MCM-41(2,5) en esta región (referirse a la Figura 33), por otra parte se observan los otros 2 picos característicos del Al-MCM41 ubicados a 2θ de 3,9 y 4,6, por

lo cual la fase mesoporosa característica del Al-MCM41 está presente en este material. Además resulta de interés una señal 2θ cercana 9,7 coincidente con la observada para la fase pura zeolítica NaMOR, que comprueba la presencia de una fase zeolítica al menos incipiente formando parte del material combinado HMOR-MCM41.

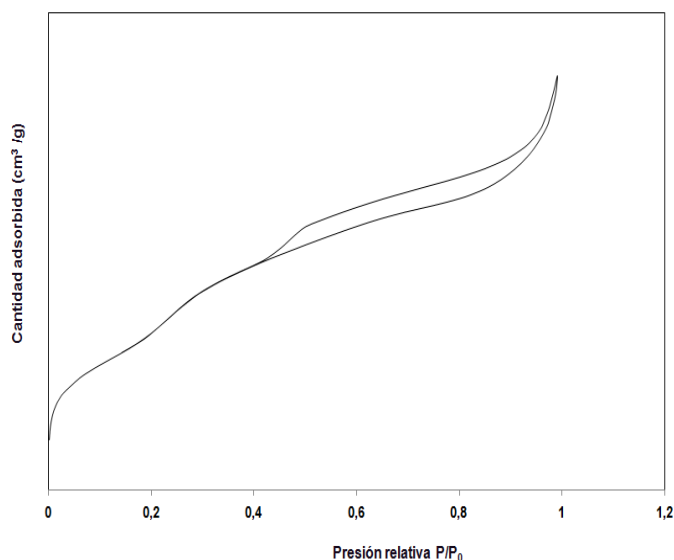


Figura 39.- Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para HMOR-MCM-41.

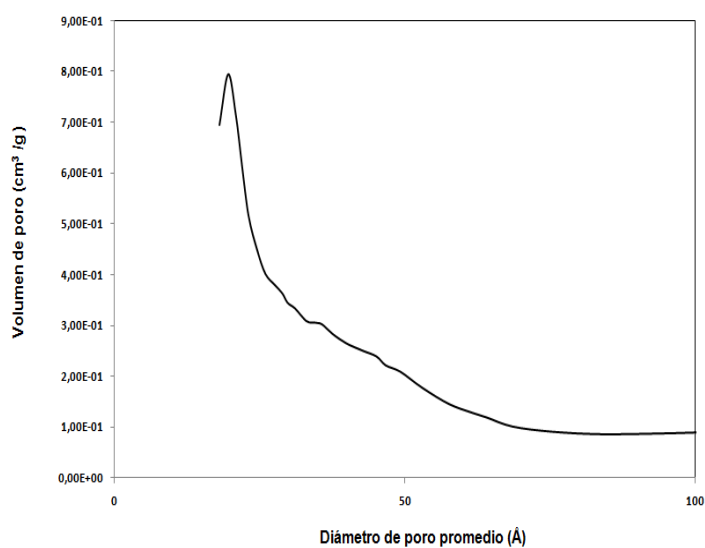


Figura 40.- Distribución del tamaño de poro (BJH).

En la Figura 39 se muestra la isoterma de adsorción de N_2 para el sólido HMOR-MCM-41. En la isoterma obtenida para el material combinado, podemos apreciar que en la región de bajas presiones relativas, el material posee una adsorción similar a la isoterma tipo 1 característica de sólidos microporosos, sin embargo a diferencia de esta, el incremento en la zona de presiones intermedias es similar aunque menos pronunciado que en el caso del Al-MCM-41, esto puede atribuirse a la amplia distribución de tamaños de poro mostrada en la Figura 40, el cual presenta un pico centrado en 20 Å, valor que es igual al del límite inferior del rango de mesoporos. Además esta isoterma muestra un camino de desorción diferente al de adsorción formando un ciclo de histéresis. En este material como se puede ver en la Tabla N°6 de las propiedades texturales la contribución al volumen del mesoporo es notablemente mayor ($0,383 \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparación al volumen microporoso ($0,110 \text{ cm}^3/\text{g}$), por lo cual se concluye que se trata de un sólido que combina micro-mesoporosidad y que tiene una amplia distribución de tamaños de poros como se observa en la distribución de poros. En conclusión se trata de un material combinado que es ordenado y mesoporoso como lo indica el DRX, la microscopia electrónica de barrido y la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

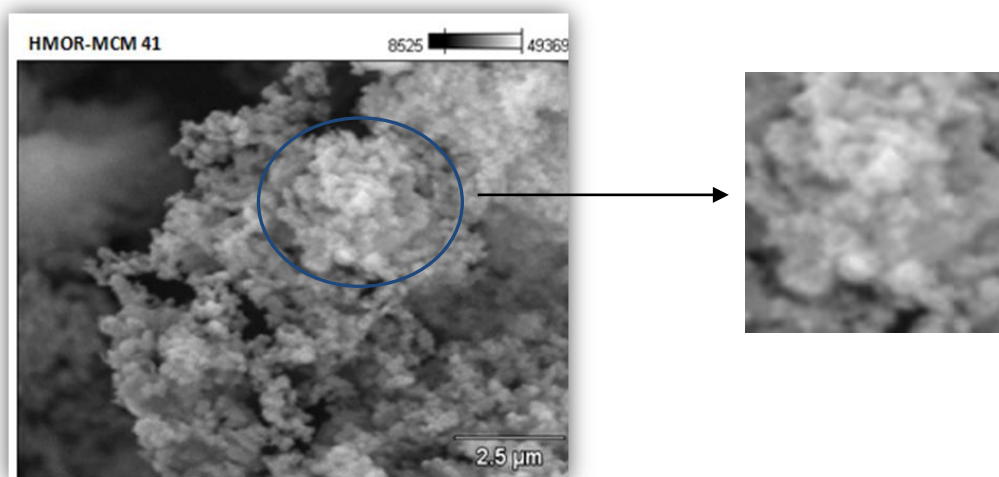


Figura 41.- Micrografía electrónica de barrido para HMOR-MCM-41.

Si/ Al= ($11,9 \pm 0,8$)

En la Figura 41 se muestra la micrografía electrónica de barrido para el sólido HMOR-MCM-41, el sólido está formado por aglomerados de pequeñas partículas que forman la estructura del sólido tipo HMOR-MCM-41, como se puede observar el sólido es amorfo, por otra parte a mayor aumento tampoco se percibe alguna formación cristalina que pueda indicar la presencia de fase zeolítica en este material.

5.7.- Resumen de las propiedades texturales medidas con la técnica de Fisisorción de nitrógeno.

En la Tabla N°6 se presenta un resumen de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

Tabla N°6.- Resumen de propiedades texturales de los sólidos.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{mesoporo} (cm ³ /g)	$V_{\text{microporo}}$ (cm ³ /g)
HMOR (10)	319	9	0,168	0,006	0,162
HMOR (T)	320	17	0,168	0,008	0,160
HMOR (TB)	423	4	0,179	0,031	0,148
HMOR (B)	539	2	0,224	0,034	0,190
Al-MCM-41	593	79	0,490	0,380	0,110
HMOR-MCM-41	464	112	0,461	0,383	0,078

Volumen total de poros determinado para $P/P_0 = 0,99$.

Volumen de mesoporos determinado por el método BJH en la rama adsorción. Volumen microporoso = $V_{\text{total}} - V_{\text{mesoporo BJH}}$.

Las mordenitas HMOR (10) y HMOR (T) presentaron valores de área específica total (S_{BET}) iguales y comparables con los valores reportados en la bibliografía (X. Li y col [14]). El valor de área específica externa resultó mayor para la mordenita HMOR (T) sugiriendo un menor tamaño de partícula. Los valores de volumen poroso total (V_{total})

resultaron muy similares en estas dos muestras, así como los valores de volumen micro y mesoporoso. Estos resultados indican que el tratamiento ácido no modificó apreciablemente la estructura porosa de la mordenita. Para el sólido HMOR (TB) se obtuvo un mayor valor de área específica total con una contribución mínima (1%) del área específica externa, sugiriendo un mayor tamaño de partículas en comparación a la mordenita HMOR (10). El valor de volumen poroso total (V_{total}) resultó muy similar al de la mordenita de partida, así como el del volumen micro y en el caso del volumen mesoporoso aumento un poco su valor como se puede observar en la Tabla 6, por lo cual el tratamiento básico + ácido generó algo de mesoporosidad en la estructura del material.

Para el sólido HMOR (B) se obtuvo un mayor valor de área específica total con una contribución mínima (0,7%) del área específica externa, sugiriendo un mayor tamaño de partículas en comparación a la mordenita de partida HMOR (10). El volumen poroso total (V_{total}) incremento comparado con las demás zeolitas, el 85 % de este volumen está representado por el volumen microporoso. Mientras que el volumen mesoporoso tiene una contribución de 15 % del volumen poroso total. Estos resultados indican que el tratamiento básico aumento el volumen mesoporoso de la zeolita comparado con la zeolita de partida por lo cual este tratamiento generó algo de mesoporosidad en la estructura del material.

Para el sólido combinado HMOR-MCM41 se obtuvo un mayor valor de área específica total con una contribución importante (24 %) del área específica externa, indicando un pequeño tamaño de partícula en este sólido. El volumen poroso total incremento notablemente comparado con HMOR (10) y HMOR (T), el 83 % de este volumen está representado por el volumen mesoporoso, el cual es atribuible a la fase MCM-41 (detectada por DRX), aunque no se descarta que una cierta fracción fuera atribuible a espacio interpartícula. La menor proporción de volumen microporoso (17 %),

no puede ser atribuida directamente a la presencia de fase zeolítica solo indica la presencia de poros menores a 17 Å (según las especificaciones del equipo usado).

En el caso del sólido Al-MCM-41 se obtuvo el mayor valor de área específica total con un 13 % de contribución del área externa. También para este sólido se obtuvo el mayor volumen poroso total con 78 % de volumen de mesoporos y 22 % de volumen de microporos. De nuevo este valor de volumen de microporos solo indica la presencia de poros con diámetros menores de 17 Å.

5.8.- Análisis químico elemental (relación $^{Si}/_{Al}$).

En la Tabla N°7 se presentan los valores de la relación $^{Si}/_{Al}$ nominal de los sólidos, determinada a partir de la composición del gel de síntesis y la relación $^{Si}/_{Al}$ experimental, determinada a partir del análisis químico mediante EDX.

Tabla N°7.- Relación $^{Si}/_{Al}$ de los sólidos.

Sólido	Relación $^{Si}/_{Al}$ exp recubierta con carbono	Relación $^{Si}/_{Al}$ exp recubierta con platino
HMOR (10)	-----	$6,6 \pm 0,5$
HMOR (T)	$8,2 \pm 1,0$	8 ± 2
HMOR (TB)	-----	$7,0 \pm 0,2$
HMOR (B)	-----	$6,8 \pm 0,7$
Al-MCM-41	-----	14 ± 2
HMOR-MCM-41	-----	$11,9 \pm 0,8$

Relación Si/Al nominal de todos los sólidos es 10.

Al analizar los resultados de la Tabla N°7, observamos que para la mayoría de los casos la relación Silicio-Aluminio nominal y experimental está en el mismo orden de magnitud, los que nos indica que la incorporación de aluminio en la estructura para los materiales sintetizados fue exitosa, la relación Si/Al recubierta con carbono para el

sólido HMOR (T) dio igual que recubierta con platino. En el caso del sólido combinado HMOR-MCM41 la relación Silicio-Aluminio experimental es un poco mayor a la nominal, esto sugiere una menor incorporación del aluminio en la estructura del material o una precipitación incompleta de SiO_2 en la preparación del sólido.

6.- Pruebas catalíticas.

Se evaluaron los sólidos obtenidos en la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos específicamente del ácido benzoico, con metanol con el objetivo de conocer y verificar la actividad catalítica de estos materiales en esta reacción y correlacionar con sus características fisicoquímicas.

Antes de realizar las pruebas catalíticas se realizó un blanco en las mismas condiciones de reacción pero sin la presencia del catalizador, esta prueba dio como resultado que este tipo de reacción no se lleva a cabo sin catalizador de manera que las conversiones mostradas en la Figura 42 se origina por la presencia de sitios ácidos fuertes en el sólido.

6.1.- Pruebas catalíticas para una relación $m_{\text{catalizador}}/m_{\text{de reactivo}}$ de 0,15

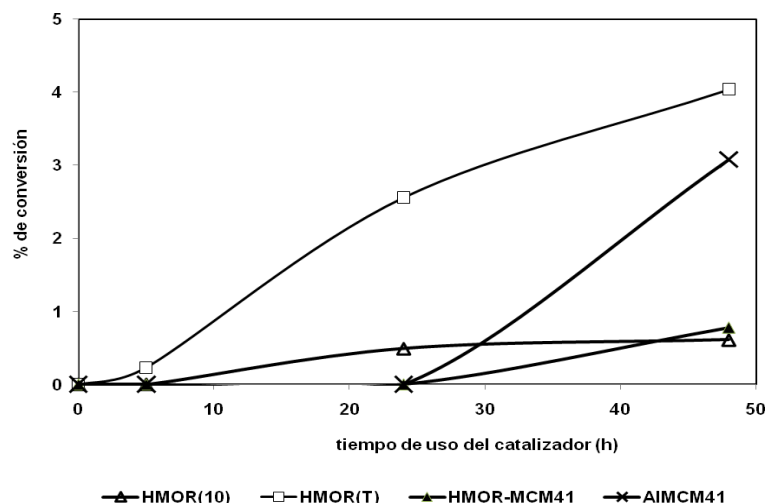


Figura 42.- Representación gráfica de la conversión en función del tiempo para los catalizadores HMOR (10), HMOR (T), HMOR-MCM41 y AIMCM-41.

En la Figura 42 se presenta el gráfico de la variación de conversión con los sólidos evaluados en función del tiempo. En general se observa un aumento de la conversión con el tiempo como es de esperar en sistemas por carga, sin embargo, el valor máximo de esta conversión estuvo por debajo de 5 %, siendo 4 % para HMOR (T) y 3 % para Al-MCM-41 a las 48 h de reacción. Con los sólidos HMOR (10) y el sólido combinado HMOR-MCM-41 se obtuvo una conversión cercana a 1 % a las 48 h de reacción, mientras que con las mordenitas HMOR (TB) y HMOR (B) no se obtuvo conversión del ácido benzoico.

Los resultados de las pruebas catalíticas no pueden explicarse en base a la acidez de los sólidos. Ya que aunque no reportamos valores de acidez de estos sólidos, se espera que la acidez de las zeolitas mordenita sea mayor, en cuanto a fuerza y concentración de sitios ácidos, que la acidez de los sólidos mesoporosos (combinado y AlMCM-41).

Entre las zeolitas mordenita, para HMOR (T) se obtuvo el mayor valor de conversión; esta zeolita fue sometida a tratamiento ácido con HCl. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, el tratamiento ácido hace posible la interconexión entre los canales de poro pequeño y los de poro grande en la estructura de la mordenita; esto mejoraría en parte la accesibilidad del reactivo (ácido benzoico) y la difusión de los productos dentro de los poros del sólido, mejorando así la conversión del sólido. También es probable que la reacción se lleve a cabo en la superficie externa de la mordenita. La baja conversión para HMOR (10) podría explicarse por mayores restricciones a la difusión de los componentes, comparado con HMOR (T). En cuanto a los sólidos HMOR (TB) y HMOR (B), la ausencia de conversión podría ser atribuida a una acidez más baja, ocasionada probablemente por los tratamientos con solución de NaOH realizados a estos sólidos, ya que como se puede observar en la Tabla N°6 el volumen de mesoporos para HMOR (TB) y HMOR (B) incremento un poco comparado con los de HMOR (T) y HMOR (10), por lo que se concluye que las restricciones difusionales de reactivos y productos probablemente no generaron la ausencia de

conversión en estos sólidos. También es probable que en las zeolitas tratadas con NaOH, el procedimiento usado para obtener la forma protónica no sea suficiente.

En el sólido combinado y en el Al-MCM-41, existe un volumen de mesoporos considerable, con diámetro de poros promedio alrededor de 20 Å. Con este tamaño de poro las restricciones difusionales de reactivos y producto, deberían reducirse considerablemente. De este modo las diferencias en conversión observadas en estos dos sólidos podrían atribuirse a diferencias de acidez entre ellos.

Se esperaría entonces una mayor acidez (mayor concentración y fuerza de los sitios ácidos), para el Al-MCM-41, comparado con el sólido combinado.

6.2.- Pruebas catalíticas para una relación $m_{\text{catalizador}} / m_{\text{de reactivo}}$ de 0,3.

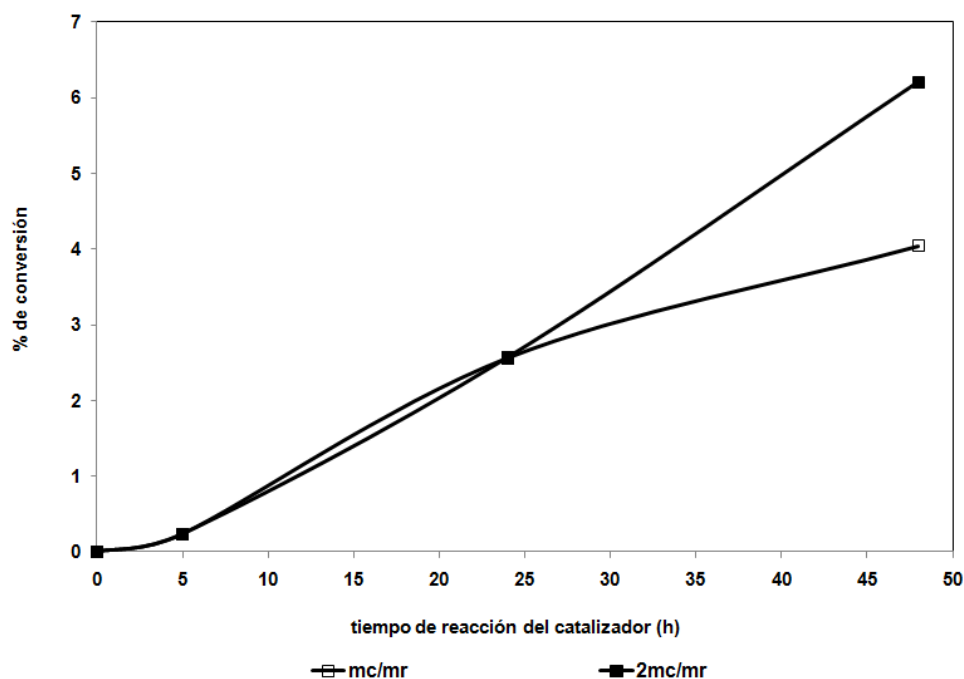


Figura 43.- Representación gráfica de la conversión en función del tiempo para el catalizador HMOR (T) a diferentes relaciones entre la $m_{\text{catalizador}} / m_{\text{reactivo}}$.

Con el sólido HMOR (T) se realizó una prueba catalítica duplicando la relación $m_{\text{catalizador}} / m_{\text{reactivo}}$. Los resultados de esta prueba se presentan en la Figura 43 comparados con los obtenidos para $m_{\text{catalizador}} / m_{\text{reactivo}}$ de 0,15. En esta Figura se puede apreciar que no hay una variación significativa de la conversión excepto para 48 h de reacción donde se obtuvo mayor conversión al duplicar la relación $m_{\text{cat}} / m_{\text{reactivo}}$, esto se puede deber a que al duplicar la cantidad de catalizador queda mayor parte de este sin desactivarse, porque como las tres primeras conversiones cuando se duplico la cantidad de catalizador permanecieron constantes lo que hace pensar que parte del catalizador en las primeras condiciones de reacción se desactivo dando mayor conversión a las 48 h de reacción.

7.- Conclusiones.

1.- Se sintetizó una mordenita microporosa de alta cristalinidad y pureza con relación Si /Al de 7, la cual fue sometida a varios tratamientos a fin de generar mesoporosidad en el sólido.

2.- El tratamiento empleado para generar la forma protónica y el tratamiento ácido de la mordenita sintetizada, no genera mesoporosidad en el sólido, ni afecta la estructura cristalina de la mordenita. El tratamiento ácido seguido del básico genera algo de mesoporosidad en el sólido, sin afectar la estructura cristalina de la mordenita al igual que el tratamiento básico.

3.- El tratamiento básico de la mordenita sintetizada, seguido por tratamiento hidrotérmico combinado con el uso de CTABr como agente mesoestructurante, origina un sólido que combina micro y mesoporosidad, con alta área específica y un patrón de DRX con líneas características de la fase mesoporosa MCM-41 y la fase zeolítica HMOR.

4.- El sólido Al-MCM-41 se logró sintetizar adecuadamente, debido a que se comprobó la existencia de mesoporosidad, alta área específica y patrón de DRX con las líneas características de sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal.

5.- Los sólidos evaluados presentaron una baja actividad catalítica para la reacción de esterificación de ácido benzoico con metanol, en fase líquida, indicando la existencia de limitaciones difusionales de reactivos y productos en el sistema poroso de la mordenita. Para los sólidos que poseen mesoporosidad, la baja actividad puede ser explicada en base a una menor acidez en estos sólidos. A tiempos de reacción prolongados (48 h) parece existir un efecto de desactivación del catalizador.

8.- Recomendaciones.

1.- Sintetizar un material partiendo de HMOR (10) pero haciéndole primero tratamiento básico y luego ácido a fin de determinar si el tratamiento básico modifica la acidez del sólido de partida y por ende la actividad catalítica del sólido.

9.- Referencias bibliográficas.

- [1] F. Machado, Tamices moleculares. 1er curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, CYTED. Ediciones Técnica INTEVEP. Caracas, Venezuela. Diciembre, (1993).p.1.
- [2] G.E.Giannetto, Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación tecnológica. Caracas, (1990).p.312-351.
- [3] P.K. Bajpai, "Synthesis of mordenite type zeolite", Zeolite. 6 (1986) 2-8.
- [4] F. Machado, C.M.López, M. Centeno, C. Urbina, "Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium- rich MFI- type zeolites", Appl. Catal. 181 (1999) 29-38.
- [5] A. Garcia, "Isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos", Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos. España (2005).
- [6] J.S. Beck, J. C. Vartulli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chu, D.H. Olson, E. W. Seppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834-10841.
- [7] V. Gusev, "Molecule of the Month: MCM-41", Brisol Chemistry Dept Home Page. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm> 27 de marzo del 2010, 4:35 p.m.
- [8] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenita", J. Solid State Chem. 177 (2004) 4800-4805.
- [9] G. Eimer, "Materiales catalíticos para Química Fina (M41S, LDH, etc.)", Proyecto promocional UTN, Enero 2005- Enero 2006.
- [10] C. Ortiz, "Transformación de n-pentano sobre Catalizadores Bifuncionales en base a Pt, empleando AIMCM-41 y AISBA-15 como soportes. Obtenidos por síntesis Directa e indirecta". Tesis de Grado, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Septiembre, 2007.

- [11] D. Zhao, C.Nie, Y. Zhou, S. Xia, L.Huang, Q. Li, "Comparison of disordered mesoporous aluminosilicates with highly ordered Al-MCM-41 on stability, acidity and catalytic activity", *Catalysis Today* 68 (2001) 11–20.
- [12] M.M.L. R. Carrott, F.L. Conceicao, J.M. Lopes, P.J.M. Carrott, C. Bernardes , J. Rocha , F. Ramoa Ribeiro, "Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods", *Micropor and Mesopor Mater.* 92 (2006) 270–285.
- [13] C. López, Sazo, Urbina, García, "Tamices Moleculares que combinan micro y mesoporosidad", *Avances en Química.* 4(3), (2009) 113-125.
- [14] X. Li, R.Prinsa, J. Anton van Bokhoven, "Synthesis and characterization of mesoporous mordenite", *J.Catal.* 262 (2009) 257–265.
- [15] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li a, Z. Yan, "A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve", *Catal Commun.* 6 (2005) 87–91.
- [16] J. C. Groen, T. Sano b, J. A. Moulijn, J. Pérez. "Alkaline- mediated mesoporous mordenita zeolites for acid- catalyzed conversions", *J.Catal.* 251 (2007) 21-27.
- [17] V. Paixão, A. P. Carvalho , J. Rocha , A. Fernandes , A. Martins. "Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization", *Micropor and Mesopor Mater.* 131 (2010) 350–357.
- [18] J.P. Zug, "Isotermas de adsorción, bases mecánicas estadísticas". Monografía de Termodinámica Estadística, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Diciembre (2002).
- [19] C. Urbina. "Uso de la Microscopía Electrónica en la Caracterización de Tamices Moleculares", Ediciones Técnicas INTEVEP. CYTED. 1993.

- [20] I. Crespo, “Estudio de la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol sobre catalizadores ácidos sólidos”, Trabajo Especial de Grado, U.C.V. Caracas 2003.
- [21] M. Colina, “Obtención de ésteres de alto valor agregado a partir del ácido p-hidroxibenzoico con alcoholes sobre catalizadores ácidos”, Trabajo Especial de Grado, U.C.V. Caracas 2006.
- [22] F. Blandin, “Uso de catalizadores micro y mesoporosos en la esterificación del ácido p-hidroxibenzoico”, Trabajo Especial de Grado, U.C.V. Caracas 2006.
- [23] M. L. Rondon. “Síntesis del benzoato de metilo a partir del ácido benzoico con metanol sobre catalizadores ácidos sólidos”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. 2006.
- [24] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. “Surface area and pore texture of catalysts”. *Catalysis Today*. 41 (1998) 207-219.

10.- Anexos.

1.- Cálculo de la composición del gel de síntesis de la Zeolita HMOR (10)

A partir de las siguientes relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,30$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$; se fijó una cantidad de fuente de silicio (LUDOX) y se calcularon las cantidades de reactivos utilizados como se muestra a continuación:

Partiendo de 30 g d Ludox (*) = SiO_2 (Peso molecular: 60,08 g/mol)

$$30 \text{ g de Ludox}^* \times \frac{40 \text{ g puros}}{100 \text{ g impuros}} = 12 \text{ g puros de Ludox}^*$$

$$12 \text{ g puros de Ludox}^* \times \frac{1 \text{ mol}}{60,08 \text{ g}} = 0,1997 \text{ moles de Ludox}^*$$

$$n \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{n \text{ SiO}_2}{20} = \frac{0,1997 \text{ moles}}{20} = 0,00998 \text{ moles Al}_2\text{O}_3$$

Peso molecular del $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol}$, y el aluminato de sodio contiene 48,54 % en peso de Al_2O_3

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 0,00998 \text{ moles} \times 101,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,0182 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$m \text{ NaAlO}_2 = \frac{100 \text{ g NaAlO}_2}{48,54 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times 1,0182 \text{ g de Al}_2\text{O}_3 = 2,1 \text{ g de NaAlO}_2$$

Moles de sodio (Na_1) que se están introduciendo por parte de NaAlO_2 .

$$m \text{ Na}(\text{por el NaAlO}_2) = 2,1 \text{ g de NaAlO}_2 \times \frac{22,9 \text{ g de Na}}{81,88 \text{ g NaAlO}_2} = 0,5866 \text{ g de Na}$$

$$n \text{ Na}(\text{por el NaAlO}_2) = 0,5866 \text{ g de Na} \times \frac{1 \text{ mol de Na}}{22,9 \text{ g de Na}} = 0,0256 \text{ moles}$$

Moles de sodio total (Na_2) de parte del Na_2O que se necesitan:

$$n \text{ Na}_2\text{O} = 0,30 \times n \text{ SiO}_2 = 0,30 \times 0,1997 \text{ moles} = 0,05991 \text{ moles}$$

$$m \text{ Na}_2\text{O} = 0,05991 \text{ moles} \times 61,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,7024 \text{ g de Na}_2\text{O}$$

$$m \text{ Na} = 3,7024 \text{ g de Na}_2\text{O} \times \frac{2 \times 22,9 \text{ g}}{61,8 \text{ g de Na}_2\text{O}} = 2,7439 \text{ g de Na}$$

$$n \text{ Na} = 2,7439 \text{ g de Na} \times \frac{1 \text{ mol}}{22,9 \text{ g Na}} = 0,1198 \text{ moles de Na}$$

$$n \text{ Na faltante} = \text{Na}_2 - \text{Na}_1 = (0,1198 - 0,0256) \text{ moles} = 0,0942 \text{ moles de Na}$$

$$m \text{ Na faltante} = 2,1572 \text{ g}$$

$$m \text{ NaOH} = 2,1572 \text{ g Na} \times \frac{40 \text{ g de NaOH}}{22,9 \text{ g Na}} = 3,7681 \text{ g de NaOH}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 45$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = 8,9865 \text{ moles}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = 161,90 \text{ mL}$$

➤ Cálculo de la composición del gel de síntesis para el material Al-MCM-41.

A partir de la siguiente relación molar: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ y una cantidad fija de TEOS se calcula la cantidad de IPA de la siguiente manera:

Peso molecular del TEOS = 208,33 g/mol

Peso molecular del IPA = 204,25 g/mol

IPA $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$

$$10 \cancel{\text{g TEOS}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol de TEOS}}}{208,33 \cancel{\text{g de TEOS}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol de SiO}_2}}{1 \cancel{\text{mol de TEOS}}} = 0,048 \text{ moles de SiO}_2$$

$$\frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{20 \cancel{\text{ moles SiO}_2}} \times 0,048 \cancel{\text{ moles SiO}_2} = 0,0024 \text{ moles de Al}_2\text{O}_3$$

$$0,0024 \cancel{\text{ moles Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \cancel{\text{ mol Al}}}{1 \cancel{\text{ mol Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol IPA}}}{1 \cancel{\text{ mol Al}}} \times \frac{204,25 \text{ g IPA}}{1 \cancel{\text{ mol IPA}}} = 0,98 \text{ g IPA}$$

2.- Determinación del área externa para el sólido mesoporoso Al-MCM-41.

La determinación del área externa se calculó mediante los resultados obtenidos (Volumen y espesor estadístico) por la técnica de Fisisorción de N₂ en el grafico t-Plot. Se graficó el volumen en función del espesor estadístico. Este cálculo se le realiza a los sólidos mesoporosos, debido a que el equipo arroja un valor de área externa mayor que el área total de ese tipo de sólidos. En la Figura 44 se muestra este gráfico para el sólido Al-MCM-41.

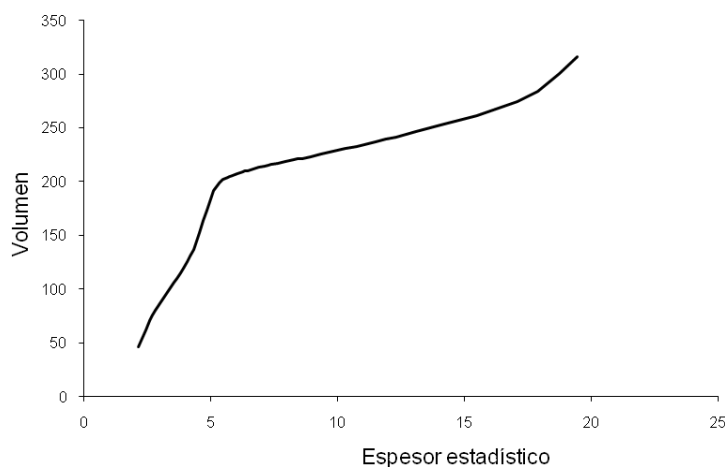


Figura 44.- Volumen en función del espesor estadístico del material Al-MCM-41.

Mediante ésta gráfica, se seleccionó un rango de valores del espesor estadístico (eje x), donde los valores del volumen (eje y) sean de tendencia lineal y se procedió a graficar ese rango de datos, obteniéndose la siguiente recta (Figura 45):

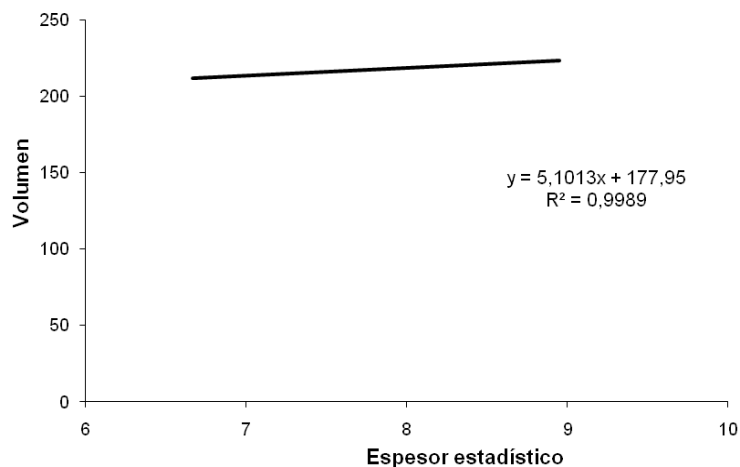


Figura 45.- Volumen en función del espesor estadístico del material Al-MCM-41 con un rango menor de datos.

De la Figura 45 se toma la pendiente de la recta, para recalcular el valor del área externa según la revisión bibliográfica [24] como se muestra a continuación:

$$As = \frac{Vm}{22,414} \cdot Na\sigma \quad (5)$$

Las unidades de la ecuación (5) son las siguientes:

$$As = m \left(\frac{cm^3}{g \cdot \text{\AA}} \right) \frac{mol}{22,414 cm^3} \quad (6)$$

Las unidades de la ecuación (6) mol / g, son convertidas en m²/g de la siguiente manera:

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

$$As = m \times 15,40 \frac{m^2}{g}$$

El valor del área externa del sólido Al-MCM-41 se obtuvo de la multiplicación de la pendiente de la recta mostrada en la Figura 45 por la constante 15,40, como se muestra a continuación:

$$As = 5,1013 \times 15,40 \frac{m^2}{g} = 79 m^2/g$$

3.- Cálculo de la conversión del ácido benzoico.

A continuación, datos y resultados obtenidos de la conversión del ácido benzoico con la zeolita HMOR (T) en la Tabla N°8. Para ello se utilizaron ambas curvas de calibración (referirse a la Figura 17).

Tabla N°8.- Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HMOR (T) en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol (m_{catalizador} /m_{de reactivo} de 0,15).

t (h)	Area P	A tolueno	Area Ac	A Prod / A T	n ac / n T	n p / nT	% conv
0	0,000	7,529	6,757	0,0000	1,7275	0,0000	0,00
5	0,031	6,581	5,833	0,0047	1,7062	0,0040	0,23
24	0,186	4,502	3,101	0,0413	1,3259	0,0348	2,56
48	0,265	5,124	2,755	0,0517	1,0350	0,0436	4,04

Ahora se presenta un modelo del cálculo de conversión del ácido benzoico en un tiempo de reacción de 48 h para la HMOR (T).

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

$$\frac{m_{ac}}{m_T} = 2,553 \frac{A_{ac}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{ac}}{n_T} = \frac{M_T}{M_{ac}} 2,553 \frac{A_{ac}}{A_T} \quad \frac{M_T}{M_{ac}} = 0,754$$

En donde M_T : Peso molecular del Tolueno = 92 g/mol

M_{ac} : Peso molecular del ácido benzoico = 122 g/mol

$$\frac{n_{ac}}{n_T} = 0,754 \times 2,553 \times \frac{A_{ac}}{A_T} \longrightarrow \frac{n_{ac}}{n_T} = 1,925 \times \frac{A_{ac}}{A_T} \quad (7)$$

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

$$\frac{m_E}{m_T} = 1,247 \times \frac{A_E}{A_T} \longrightarrow \frac{n_E}{n_T} = \frac{M_T}{M_E} 1,247 \times \frac{A_E}{A_T} \quad \frac{M_T}{M_E} = 0,676$$

En donde M_E : Peso molecular del benzoato de metilo = 136 g/mol.

$$\frac{n_E}{n_T} = 0,676 \times 1,247 \times \frac{A_E}{A_T} \longrightarrow \frac{n_E}{n_T} = 0,843 \times \frac{A_E}{A_T} \quad (8)$$

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

$$\frac{n_E}{n_T} = 0,843 \times \frac{0,265}{5,124} = 0,0435 \quad \frac{n_{ac}}{n_T} = 1,925 \times \frac{2,755}{5,124} = 1,035$$

Finalmente sustituyendo estas relaciones en moles en la ecuación (4), se obtiene el % de conversión del ácido benzoico con metanol en el tiempo de 48 h utilizando como catalizador HMOR (T).

$$\%Conversion = \frac{0,0435}{1,035 + 0,0435} \times 100 = 4,04$$

De ésta misma manera se determinaron todos los % de conversión en cada tiempo de reacción.

A continuación se presentan, los resultados obtenidos de la conversión del ácido benzoico en la reacción de esterificación con metanol ($m_{\text{catalizador}} / m_{\text{de reactivo}}$ de 0,15) usando los respectivos catalizadores.

Tabla N°9.- Variación de la conversión con el tiempo usando la zeolita HMOR (10).

t (h)	% conversión
0	0,00
5	0,00
24	0,49
48	0,61

Tabla N°10.- Variación de la conversión con el tiempo usando el material (A) Al-MCM-41 y (B) HMOR-MCM-41.

(A)

t (h)	% conversión
0	0,00
5	0,00
24	0,00

(B)

48	3,08
----	------

t (h)	% conversión
0	0,00
5	0,00
24	0,00
48	0,78

A continuación se muestra un cromatograma modelo obtenido para la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol en la Figura (46).

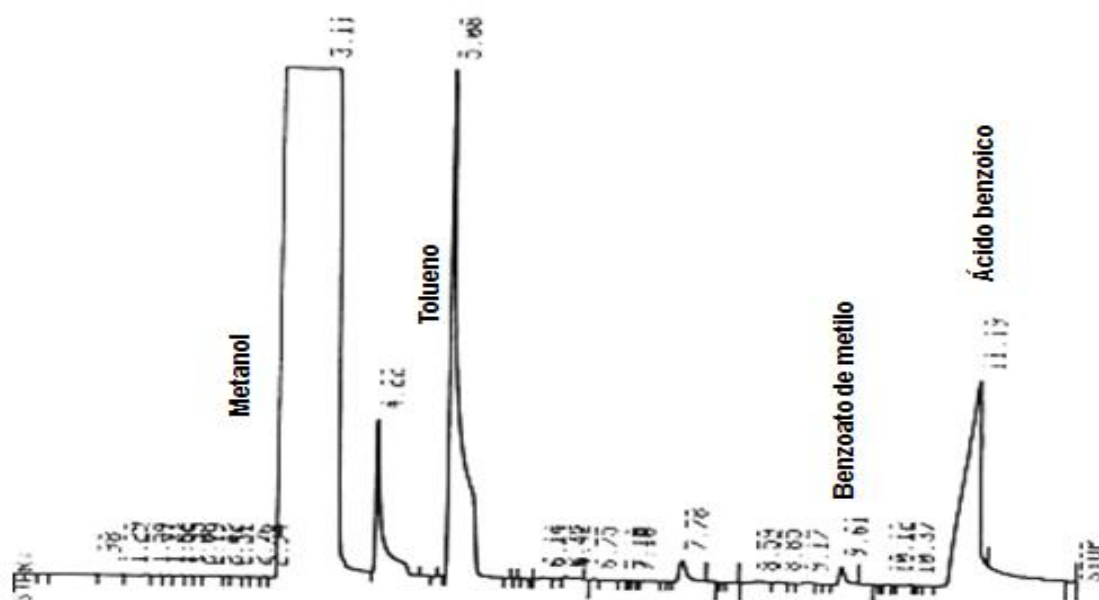


Figura 46. Cromatograma de la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol usando como catalizador la zeolita HMOR (T).