

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS CON
ESTRUCTURA JERÁRQUICA DE POROS COMO POTENCIALES
MATERIALES PARA LA GENERACIÓN DE AROMÁTICOS”**

Trabajo de grado de Maestría presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Lic. Reyna Zayhalvid Chaive Tovar, para optar al título de Magíster Scientiarum, mención Química

Tutores: Dra. Carmen Milena López
Dr. Djamal Djaouadi

Caracas-Venezuela
Diciembre 2016

ÍNDICE GENERAL

I.	RESUMEN	1
II.	INTRODUCCIÓN	2
III.	OBJETIVOS.	4
IV.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
IV.1	Generalidades	5
IV.2	Zeolitas MFI	6
IV.3	Zeolitas MOR	7
IV.4	Métodos de síntesis de una zeolita ZSM-5	8
IV.5	Materiales con estructura jerárquica de poros	13
IV.5.1	Extracción alcalina de silicio en zeolitas	15
IV.5.2	Uso de carbón como plantilla externa para generar mesoporosidad en zeolitas	24
IV.6	Usos de materias primas nacionales para síntesis de tamices moleculares	27
IV.7	Aquilación de Benceno con Etileno sobre zeolitas	29
IV.7.1	Usos de zeolitas mesoporosas para la alquilación de Benceno	32
V.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
V.1	Procedimiento de síntesis de zeolitas tipo MFI con materiales de partida disponibles en Venezuela.	35
V.2	Síntesis Realizadas:	38
V.3	Modificación de la estructura porosa en las zeolitas MFI	39
V.3.1	Uso de coque como plantilla para generar mesoporosidad	39
V.3.2	Tratamiento alcalino de la zeolita sintetizada:	41
V.4	Obtención de la forma amónica y protónica de los materiales	42
V.5	Caracterización de los sólidos.	43
V.5.1	Difracción de Rayos X (DRX)	43
V.5.2	Análisis Químico:	46
V.5.3	Propiedades Texturales:	47
V.5.4	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):	49
V.5.5	Espectroscopia infrarroja (IR)	51
V.6	Pruebas de actividad de los catalizadores utilizando la reacción de alquilación de benceno con etileno	55
VI.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
VI.1	Síntesis con materia prima venezolana	60
VI.2	Mezclas MFI/MOR	66
VI.3	Modificación de la estructura porosa en las zeolitas MFI	78
VI.3.1	Método de síntesis directa utilizando Coque PetroPiar	78
VI.3.2	Extracción de Silicio con hidróxido de sodio a zeolitas de tipo MFI	86
VI.4	Caracterización de sitios ácidos Brønsted y Lewis por adsorción de piridina seguida por IR	91
VI.5	Pruebas Catalíticas	92
VII.	CONCLUSIONES	103
VIII.	RECOMENDACIONES	105
IX.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
X.	ANEXOS	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Arreglo de átomos silicio y aluminio en una zeolita en su forma amónica y protónica.....	5
Figura 2	Tamaño de Boca de poro de una zeolita MFI vista de diferentes planos [11].....	7
Figura 3	Tamaños de Boca de poros presentes en una zeolita MOR vista desde el plano [001] [11].....	8
Figura 4	MFI de relación Si/Al=12 obtenida sin agente orgánico por Machado y col. [22]	11
Figura 5	Simulación de estructuras obtenidas utilizando diferentes métodos “Bottom up” and “Top-Down”	15
Figura 6	Representación de la influencia del contenido de Aluminio en el tratamiento con NaOH [30].....	17
Figura 7	Distribución porosa de zeolitas ZSM-5 tratadas en medio alcalino comparada con una muestra no tratada.	18
Figura 8	Mecanismo de desilicación comparativo al usar una base de tetraalquilamonio o hidróxido de sodio.....	21
Figura 9	Diagrama de interacciones entre variables.....	23
Figura 10	Síntesis de zeolitas en espacios confinados resultando en nanozeolitas.....	25
Figura 11	Crecimiento de cristales de zeolita alrededor de partículas carbonáceas	26
Figura 12	Perfiles de concentración: A) benceno, B) etilbenceno y C) etileno durante la alquilación de benceno con etileno con zeolitas convencionales y con zeolitas mesoporosas respectivamente.....	26
Figura 13	Proceso Bayer para obtener alúmina en CVG-Bauxilum [61].....	28
Figura 14	Esquema de reacción de la alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno	29
Figura 15	Reacción de la alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno y reacciones secundarias	30
Figura 16	Reacciones de transalquilación para la producción de Etilbenceno	30
Figura 17	Capacidad global de etilbenceno en el 2014 [72].....	32
Figura 18	Esquema general de síntesis para la obtención de zeolitas MFI utilizando materia prima nacional o importada.....	36
Figura 19	Esquema de síntesis para la ST-5® agregando coque de petróleo.....	40
Figura 20	Sistema de reflujo utilizado para los intercambios con NaOH	41
Figura 21	Diseño Factorial 2 ³	42
Figura 22	Rampa de temperatura para la calcinación de los sólidos.....	42
Figura 23	Interacción de los rayos X con los átomos que conforman un material	44
Figura 24	Patrones de DRX de las fases puras	46
Figura 25	Clasificación de las Isotermas de adsorción según la IUPAC.....	48
Figura 26	Tipos de histéresis según la IUPAC.....	49

Figura 27	Enlace tipo puente entre silicio y aluminio en una zeolita, asociado a una frecuencia de vibración de 3610cm^{-1}	52
Figura 28	Interacción de la piridina con los diferentes sitios ácidos presentes en la superficie de una zeolita.....	53
Figura 29	Protocolo de activación de los catalizadores antes de la reacción	55
Figura 30	Esquema de la planta utilizada para las pruebas de alquilación.....	55
Figura 31	Rampa de calentamiento para separar los productos gaseosos	57
Figura 32	Rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo utilizado para separar líquidos PIONA	58
Figura 33	a) Patrón de difracción del hidrato de aluminio producido por CVG-Bauxilum b) Caracterización por DRX utilizando la base de datos cristalográficos PDF-4 2011 de la ICDD	60
Figura 34	Patrones de DRX de los sólidos preparados en las experiencias con LMD. Líneas de DRX de Mordenita Líneas de DRX de de MFI.....	61
Figura 35	Patrones de DRX de los sólidos sintetizados con LAD Líneas de DRX de Mordenita Líneas de DRX de MFI Líneas de DRX de Keatita.....	62
Figura 36	Patrones DRX de los sólidos preparados con las soluciones SOL-1 y SOL-2, a partir de hidrato de aluminio Bauxilum a) MOR(AH-1) y b) MFI (AH-2).....	64
Figura 37	Material post disolución del hidrato a) Solución de hidrato disuelto b) Agitador mecánico luego de la disolución.....	65
Figura 38	Micrografías de la MFI sintetizada con materia prima nacional	66
Figura 39	Curva de calibración utilizada para la determinación de los % de la fase cristalina MOR en las mezclas mecánicas MOR/MFI	66
Figura 40	Patrones de difracción de las mezclas mecánicas (MM) MOR/MFI.....	68
Figura 41	Patrones de difracción de las mezclas en síntesis (MS) MOR/MFI	69
Figura 42	Isotermas de adsorción de las mezclas mecánicas	71
Figura 43	Isotermas de adsorción de las mezclas en síntesis.....	72
Figura 44	Microscopías electrónicas de barrido de las fases protonadas: a) MOR, b) MFI, c) y d) MS-2 en síntesis.....	74
Figura 45	Microscopia electrónica de barrido de la mezcla mecánica MM-2	75
Figura 46	Estructura de la zeolita mordenita (MOR) donde se marcan las posiciones intercambiables (I, IV y VI) en el anillo de 12 y en el anillo de 8	76
Figura 47	Espectro de IR en la región de grupos OH de las muestras MOR y MFI protónicas	77
Figura 48	Micrografías de coque de petróleo proveniente del mejorador Petropiar	79
Figura 49	Muestras sintetizadas con coque: a) Reactor guía (CP-SNMP-11),	80
Figura 50	Micrografías de barrido realizadas a la muestra CP-SNMP13.....	81
Figura 51	Micrografías de diferentes síntesis de ST-5. a) Utilizando coque en el medio de síntesis. b) Libre de coque en el medio de síntesis.....	82
Figura 52	Micrografías de la muestra CP-SNMP-12C a) Sección amplia de la muestra b) Sección de la muestra más brillante d) Análisis químico por EDS a la muestra.....	83

Figura 53	Isoterma de adsorción de la muestra CP-SNMP-13H.....	84
Figura 54	Espectro de IR en la región de grupos OH de la muestra.....	85
Figura 55	Gráficos de los efectos principales para el Área Externa.....	89
Figura 56	Gráficos de interacciones para el Área Externa.....	89
Figura 57	Diagrama de Pareto de los efectos.....	90
Figura 58	Interacción entre el SO ₂ y la superficie básica de la zeolita.....	92
Figura 59	Actividad del catalizador 124-S a) Conversión de benceno y etileno...	94
Figura 60	Actividad del catalizador CP-SNMP-13H a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos.....	95
Figura 61	Microscopia electrónica de barrido a la muestra 05 85 30S	96
Figura 62	Actividad del catalizador ES a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos	97
Figura 63	Actividad del catalizador Bauxi-ST-5 a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos.....	98
Figura 64	Actividad del catalizador MOR a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos	99
Figura 65	Actividad del catalizador MM-1 a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos	101
Figura 66	Distribución de tamaño de poro de la muestra MM-1	102
Figura 67	Actividad del catalizador MS-1 a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos	102

Índice de Tablas

Tabla 1	Clasificación de materiales porosos según el IUPAC [9].....	6
Tabla 2	Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros [7].....	6
Tabla 3	Condiciones de síntesis usadas durante la preparación de MFI sin agente orgánico por Machado y col. [22].....	12
Tabla 4	Influencia de la temperatura en las propiedades texturales de zeolitas ZSM-5 tratadas en medio alcalino comparada con una muestra no tratada.....	17
Tabla 5	Influencia del tiempo en las propiedades texturales de una zeolita	19
Tabla 6	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ y cristalinidad antes y después del tratamiento alcalino.....	19
Tabla 7	Procesos comerciales que obtienen etilbenceno basados en catalizadores que contienen zeolita	33
Tabla 8	Acidez de la zeolitas expresado en Si/Al	34
Tabla 9	Materiales utilizados en las diferentes síntesis	35
Tabla 10	Caracterización del Licor madre a digestión (LMD) de CVG-Bauxilum	37
Tabla 11	Caracterización del Licor madre a digestión (LAD) de CVG-Bauxilum por ICP	37
Tabla 12	Análisis de las soluciones de aluminato de sodio a partir de alúmina hidratada Bauxilum.....	38
Tabla 13	Condiciones de las síntesis realizadas con las diferentes fuentes de aluminato de sodio para obtener estructura MFI.....	38
Tabla 14	Condiciones de síntesis para las mezclas en síntesis MFI/MOR.....	39
Tabla 15	Matriz de experimentos y condiciones experimentales utilizadas para cada uno de los ensayos.	42
Tabla 16	Picos empleados para el cálculo de las fases cristalinas.....	45
Tabla 17	Regiones y límites del espectro infrarrojo	51
Tabla 18	Cantidad de Benceno en reacción por unidad de tiempo	56
Tabla 19	Cantidad de etileno en reacción por unidad de tiempo	56
Tabla 20	Composición molar del gas patrón de refinería y los tiempos de retención que presentan	58
Tabla 21	Propiedades texturales de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum.....	64
Tabla 22	Determinación de elementos por ICP de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum.....	65
Tabla 23	Datos obtenidos a partir de los patrones de DRX.	67
Tabla 24	Propiedades texturales de las fases puras, mezclas mecánicas y mezclas sintetizadas.....	70
Tabla 25	Áreas de las mezclas calculadas de acuerdo a su proporción	73
Tabla 26	Análisis químico de las mezclas MFI/MOR por ICP	75
Tabla 27	Composición química del coque de petróleo obtenido en el Mejorador de PetroPiar.....	78
Tabla 28	Caracterización por LECO de las muestras sintetizadas con coque de petróleo	84

Tabla 29	Análisis químico realizado a muestra sintetizada con 26% de coque ...	84
Tabla 30	Propiedades texturales de la CP-SNMP-13H	85
Tabla 31	Resultados obtenidos de cada una de las muestras utilizando el diseño factorial 23. Modificación por extracción de silicio	87
Tabla 32	Efectos estimados y sus errores estándares para el diseño 23.....	88
Tabla 33	Análisis de la varianza para los resultados estudiados.....	90
Tabla 34	Análisis de la varianza para los resultados estudiados.....	91
Tabla 35	Caracterización por LECO de los catalizadores empleados en las pruebas catalíticas	93

I. RESUMEN

El trabajo de investigación que se presenta tiene como objetivo general, sintetizar de zeolitas MFI de baja relación Si/Al sin agente orgánico, con la finalidad de modificar su textura por métodos en síntesis o post síntesis y obtener estructuras jerárquicas de poro como materiales potenciales para la generación de aromáticos.

Se inicia la investigación trabajando con materia prima venezolana utilizando como fuente de aluminio diferentes productos de CVG- Bauxilum y silicato de sodio de Glassven. Se logró la síntesis de materiales de tipo MFI de baja relación Si/Al, libre de templat y en medio inorgánico a partir del hidrato de aluminio de CVG-Bauxilum.

Uno de los sistemas jerárquicos propuestos es la mezcla de diferentes proporciones de MFI con MOR, obtenidas por síntesis directa variando las condiciones de síntesis. Estas mezclas son comparadas con mezclas mecánicas, encontrándose una sinergia en las propiedades texturales en las mezclas preparadas por síntesis directa.

Otra estrategia fue utilizar coque de petróleo como plantilla para la síntesis, obteniéndose un material cristalino cuando el porcentaje de coque en la mezcla de síntesis es de 26% aproximadamente. El material resultó totalmente microporoso con cambios significativos en la morfología respecto a una zeolita ST-5. Como método post síntesis se realizó la extracción de silicio con NaOH según un diseño de experimentos tipo factorial 2^3 donde las variables fueron la concentración de NaOH, la temperatura, y el tiempo de tratamiento. El análisis estadístico demuestra que dichos factores influyen de manera significativa en la generación de área externa en los sólidos.

Los sólidos sintetizados y sometidos a tratamiento de desilicación fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, análisis químico, análisis textural, acidez, microscopía electrónica de barrido, para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas.

Se utilizó la alquilación de benceno con etileno como prueba catalítica, realizada en un sistema de flujo continuo, con reactor de lecho fijo a presión atmosférica, 350°C y 14 h^{-1} . Se determinó el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados, en función de la conversión de los reactivos y la distribución de productos. Se discute el comportamiento catalítico en función de las propiedades fisicoquímicas de los sólidos, encontrando diferencias en función del tratamiento realizado.

II. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas han sido ampliamente usadas en el campo de la refinación y petroquímica como catalizadores ácidos sólidos [1] donde sus propiedades como: materiales no corrosivos, amigables al ambiente, selectividad de forma y la posibilidad de poder regenerarlas son muy bien apreciadas. Sin embargo, el tamaño de los microporos dificulta los fenómenos de transferencia de masa cuando los reactivos y/o los productos de interés son voluminosos, ocasionando obstrucción de poros por desactivación o por formación de coque [2]. Estos problemas se podrían superar al emplear materiales mesoestructurados, sin embargo, estos resultan menos estables térmica e hidrotérmicamente y son más débiles en sus propiedades ácidas [3].

Por lo tanto, se realizan esfuerzos en preparar tamices moleculares que combinen las ventajas de las zeolitas (acidez y estabilidad estructural) y de los mesoporosos (facilidades para la difusión). Desde la década pasada se reporta un aumento considerable, en el número de artículos científicos sobre zeolitas mesoporosas, ya que ofrecen algunas ventajas en comparación con las zeolitas convencionales relacionadas principalmente con su área específica externa.

Al revisar la literatura se encuentra que estos sólidos reciben el nombre de materiales combinados, tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros o zeolitas mesoporosas y que existen diferentes rutas propuesta para su síntesis [4]. Analizando estas rutas de síntesis se tiene que en general se pueden agrupar en dos métodos de preparación: síntesis directa y post síntesis. En esta investigación como método en síntesis se escogerá el templado con carbón y cristalización utilizando como fuente coque de petróleo y como método post síntesis la extracción alcalina haciendo en este último caso un estudio de diseño de experimentos.

La zeolita ST-5® es una zeolita MFI con relación Si/Al entre 7 y 11, sintetizada en medio inorgánico, patentada por Intevep [5], con aplicaciones para craqueo catalítico. Un aspecto importante es poder ampliar el uso potencial de este sólido como catalizador, mediante la realización de tratamientos químicos que permitan modificar sus propiedades texturales y su acidez, a fin de usarlas para el tratamiento de moléculas de mayor tamaño.

Actualmente existe interés dentro de PDVSA-Intevep en darle valor a ciertas corrientes de refinería para la generación de aromáticos. Así se identifica la reacción de alquilación de benceno con etileno como reacción modelo considerando que es el intermediario en la manufactura de poliestireno y que hay varias investigaciones sobre zeolitas mesoporosas activas para este tipo de reacción que mejoran la difusión y también la selectividad para el producto monoalquilado.

En esta investigación se estudió la síntesis en medio inorgánico de zeolitas tipo MFI y MOR con relación Si/Al entre 10-20, utilizando reactivos de grado técnico producidos en empresas venezolanas, y empleando métodos de síntesis directa y post-síntesis para la generación de mesoporosidad. Los sólidos preparados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas y evaluados catalíticamente en la reacción de alquilación de benceno con etileno.

El presente trabajo está estructurado en varias secciones. En primer lugar, se presentan los objetivos del trabajo, seguido de una Revisión Bibliográfica, donde se contempla los principales conceptos y antecedentes sobre trabajos previos, relacionados con el tema tratado. Se describe luego la Metodología Experimental empleada para lograr los objetivos propuestos, posteriormente se describe los resultados, realizando el análisis correspondiente, exponiendo luego las conclusiones y recomendaciones surgidas. Finalmente, se presenta las referencias bibliográficas consultadas como apoyo al trabajo realizado y los anexos que corresponden a información complementaria de la investigación realizada.

III. OBJETIVOS.

Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar zeolitas tipo MFI con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar zeolitas tipo MFI con relación Si/Al entre 10 y 20, en medio completamente inorgánico, a partir de materiales de partida disponibles en Venezuela.
- Sintetizar mezclas de zeolitas MFI/MOR sin agente orgánico, en diferentes proporciones y compararlas con mezclas mecánicas.
- Modificar la estructura porosa en las zeolitas MFI, por métodos de síntesis directos y mediante tratamientos posteriores de las zeolitas obtenidas, con la finalidad de obtener potenciales catalizadores para moléculas de mayor diámetro molecular en comparación con el poro medio (5.5x 5.6Å) de la zeolita MFI convencional.
- Caracterizar las propiedades de los sólidos obtenidos mediante difracción de rayos X, análisis químico, análisis textural, acidez, microscopía electrónica de barrido, para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar el comportamiento catalítico de los sólidos obtenidos en la reacción modelo de alquilación de benceno con etileno, en cuanto a actividad, estabilidad catalítica, y distribución de productos.
- Correlacionar las propiedades de los sólidos con su desempeño catalítico, a fin establecer la influencia en los cambios ocasionados por los métodos de generación de mesoporosidad.

IV. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

IV.1 Generalidades

Las zeolitas se conocen desde hace más de 250 años. Este término fue empleado para designar a una familia de minerales naturales que presentaban propiedades particulares como el intercambio iónico y la desorción reversible de agua.

Desde que Breck y Milton en los años cuarenta desarrollaron el proceso de síntesis de zeolitas hasta hoy día, se ha dado un uso vertiginoso de este material particularmente en la refinación del petróleo y en la industria petroquímica donde las propiedades de las zeolitas tales como: materiales no corrosivos, amigables al ambiente, selectividad de forma y la posibilidad de poder regenerarlas son muy bien apreciadas. Otra de las bondades de estos materiales, surge de su amplia área superficial, la posibilidad de modificar sus propiedades bien por una sustitución isomórfica, por impregnación o por intercambiar iones entre otras [6]

Para familiarizarnos con su significado, las zeolitas son materiales cristalinos formados comúnmente por tetraedros de átomos de silicio y aluminio enlazados por puentes de oxígeno (Figura 1). La inclusión de este último elemento le confiere una de las propiedades más utilizadas dentro de la catálisis como lo es la acidez, bien sea Brönsted o Lewis [7]. La unión de estos tetraedros da lugar a cavidades o poros que forman los espacios intracristalinos que se utilizan como especie de tamiz durante las reacciones, de allí que también reciban el nombre de tamiz molecular [8].

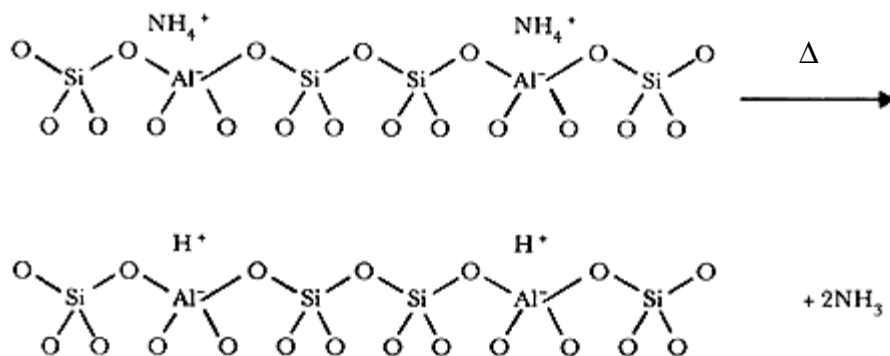


Figura 1 Arreglo de átomos silicio y aluminio en una zeolita en su forma amónica y protónica.

La International Union of Pure and Applied Chemistry – Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), clasifica los sólidos porosos, en las categorías mostradas en la tabla 1.

Tabla 1 Clasificación de materiales porosos según el IUPAC [9]

MATERIAL	RANGO DEL TAMAÑO DE PORO
Microporoso	≤ 2 nm
Mesoporoso	Entre 2-50 nm
Macroporoso	> 50 nm

Las zeolitas están clasificadas dentro de los materiales microporosos, y de acuerdo al número de oxígenos que forman los poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, se pueden agrupar en las categorías mostradas en la tabla 2.

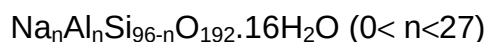
Tabla 2 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros [7]

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poros Extragrandes	≥ 14	$\theta > 9$	VPI-5
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$	Mordenita (MOR)
Poros Medios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5 (MFI)
Poros Pequeños	8	$3 < \theta < 5$	SAPO-34

Dentro de los materiales microporosos las zeolitas pentasil (nombre genérico de este grupo de zeolitas), han sido ampliamente usadas en el campo de la refinación y petroquímica como catalizadores ácidos sólidos [1], especialmente la estructura MFI por su alta estabilidad térmica y ácida, su selectividad de forma y actividad catalítica en diferentes reacciones industriales [10]

IV.2 Zeolitas MFI

Estas zeolitas, pertenecientes al grupo 5-1, con 96 átomos T (Si+Al) por celda unitaria y la siguiente fórmula empírica por celda unidad:



Los cristales de estos tamices moleculares tienen simetría ortorrómbica, con los siguientes valores típicos de parámetros de celda, $a=20.07$ Å; $b=19.92$ Å y $c=13.42$ Å. La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno como se observa en la figura 2.

La estructura MFI, está clasificada como una zeolita de poro medio, cuya boca de poro está formada por un anillo de 10 miembros y sus dimensiones son de 5,3 x 5,6 Å como se observa en la figura 2.

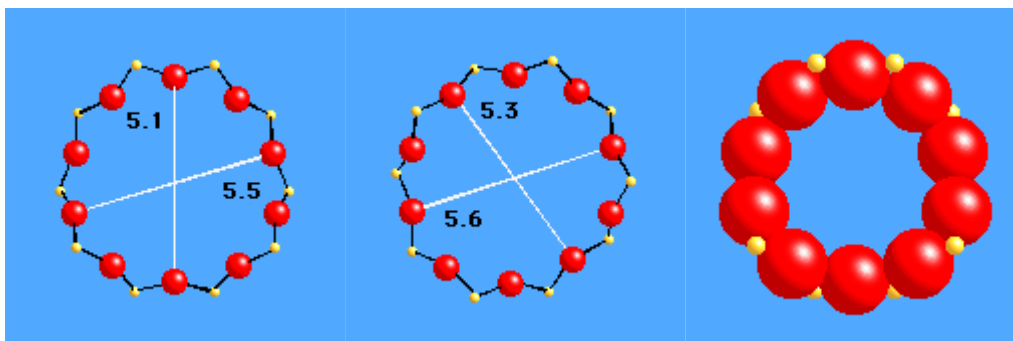
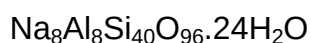


Figura 2 Tamaño de Boca de poro de una zeolita MFI vista de diferentes planos [11]

Este sólido es uno de los tamices moleculares más estudiados por su aplicabilidad: en la separación de gases y líquidos [12], en la síntesis de químicos finos [13], en uno de los pasos del proceso para la obtención de fenol [13], en investigación espacial [14] y esencialmente como catalizador ácido [15]. Este universo de aplicaciones genera la importancia de establecer diferentes rutas de síntesis que permitan controlar la morfología, la arquitectura de los poros y la superficie ácida. [16]

IV.3 Zeolitas MOR

Estas zeolitas, también pertenecen al grupo 5-1, presentando la siguiente fórmula empírica por celda unidad cuando su relación Si/Al es igual a 5:



siendo los parámetros cristalinos:

$$a = 18,13 \text{ Å} \quad b = 29,43 \text{ Å} \quad c = 7,52 \text{ Å}$$

La mordenita, tanto sintética como natural, presenta relaciones $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$, lo que la hace muy resistente a tratamientos térmicos y químicos. Esta zeolita es de estructura ortorrómbica.

La construcción de su estructura puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cuatro tetraedros. La unión de estas estructuras básicas forma cadenas que al combinarse entre sí originan láminas características de la mordenita. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la zeolita. Esta unión genera dos sistemas de canales de abertura elíptica que se interceptan entre sí (figura 3):

- Un sistema de canales grandes, al cual se ingresa por anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de $5,9 \times 7,1 \text{ \AA}$
- Un sistema de canales pequeños, al cual se penetra por anillos de 8 átomos de oxígeno con un diámetro de $2,7 \times 5,7 \text{ \AA}$

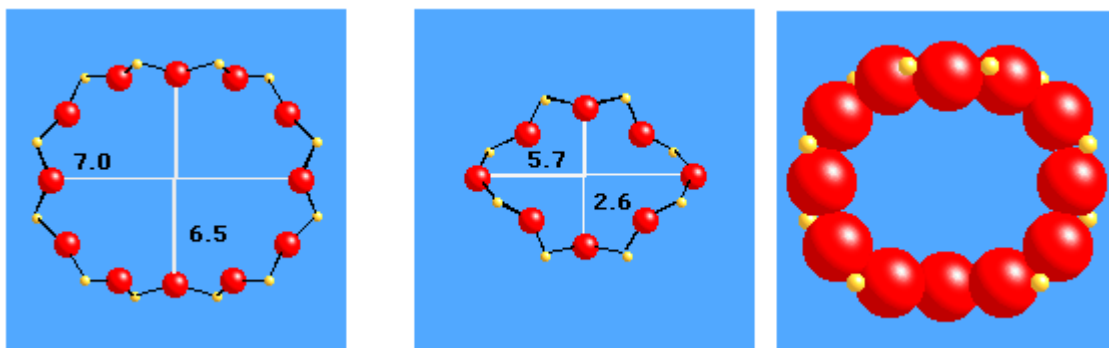


Figura 3 Tamaños de Boca de poros presentes en una zeolita MOR vista desde el plano [001] [11]

Este sistema poroso permite la difusión de moléculas pequeñas N_2 , O_2 , etc., y una difusión únicamente monodimensional para moléculas de mayor tamaño como, por ejemplo, moléculas orgánicas. Esta difusión monodimensional es desfavorable ya que la formación de coque, aún en cantidades muy pequeñas, producirá un bloqueo de los poros, lo cual conducirá a una fuerte disminución de la actividad catalítica.

IV.4 Métodos de síntesis de una zeolita ZSM-5.

1.- Con Agente Orgánico:

Inicialmente se utilizó para su síntesis el uso de agentes directores, también conocidos como templantes (patente de Mobil), el más común es el tetralquilamonio, normalmente hidróxido o bromuro de tetrapropilamonio (TPA) como uno de los más efectivos agentes templantes [17]. Este agente permite la obtención de un sólido cuya relación Si/Al es mayor a 15.

Sang y col. [18], reporta la síntesis de ZSM-5 de relación Si/Al entre 44-50 con diferentes agentes templantes y sin usar templantes. Encuentran diferencias entre los sólidos obtenidos. En este trabajo se sintetiza utilizando silicato de sodio “water glass” y sulfato de aluminio como fuente de silicio y aluminio respectivamente, ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH y como templantes los siguientes agentes orgánicos: tributilamina (BTA), Trietilamina (ETA), isopropilamina (IPA) dietilamina (EDA), etanol (ETL) y etanol-amonio (ETL-AM). Los autores obtienen como resultado que, ajustando la composición del gel, logran obtener como producto ZSM-5 con alta pureza, sin embargo, reportan que los sólidos obtenidos

con aminas orgánicas muestran mayor cristalinidad que las otras muestras, indicando la fuerte función orientadora de la amina en el sistema de cristalización en estudio. Por otra parte, obtienen una mezcla de ZSM-5 y α -cuarzo cuando se utiliza etanol y etanol-amina.

Otros aportes que realizan estos investigadores, consiste en demostrar la diferencia morfológica en la cristalización de MFI, dependiendo del agente orgánico empleado, afectando esto adicionalmente al tamaño de partícula. Estos autores hacen referencia a la estabilidad estructural del sólido, mencionando que son muchos más estables, aquellos que son sintetizados usando templante en comparación con los sintetizados sin agente templante.

Sin embargo, el uso de estos compuestos orgánicos causa muchos problemas como: producción de venenos y altos costos de producción, contaminación de aguas residuales, contaminación atmosférica cuando se descompone térmicamente el agente templante que en ocasiones deja depósitos de coque en los canales de la zeolita, además que involucra altas temperaturas para su descomposición.

2.- Sembrado de cristales

Industrialmente, se recurre a procedimientos de sembrado de cristales con el fin de disminuir el tiempo de cristalización. Este consiste en agregar zeolita cristalina al gel de síntesis, de esta forma no hay que esperar a que se formen núcleos de zeolita, sino que de inmediato se pasa a la fase de crecimiento de los cristales. En esta técnica de síntesis es importante tener en cuenta el tamaño de la “semilla” la cual determina el tamaño de los cristales y el estado de agregación.

Como ocurre en otros procesos de síntesis se deben controlar factores como la agitación, la temperatura y la composición de los reactivos. Se ha comprobado que el control de la síntesis por el sembrado es una de las técnicas de más valor [19]. Inui [20] mostró que el sembrado ayuda en acelerar la cristalización en condiciones básicas cuando se sintetiza zeolitas MFI.

3.- Medios Inorgánicos

3.1 Utilizando fluoruro

Existen avances en sustituir los aniones hidroxil por fluoruros, esto hace posible que la síntesis se lleve a cabo bajo pH neutro y en medio ácido (pH=5) [16]. El uso del ion fluoruro como mineralizador (utilizando como fuente NH_4F) presenta varias ventajas:

a) Medios neutros (o ácidos) permiten la incorporación de elementos poco solubles en medios alcalinos como: Co^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} .

b) La formación directa de $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ en lugar de Na-ZSM-5 , lo que evita el paso del intercambio catiónico para su posterior calcinación. No obstante, estudios recientes han demostrado que luego de la calcinación el fluoruro remanente bloquea los canales de la estructura MFI.

c) La presencia en la síntesis de este elemento altamente electronegativo, modifica la densidad electrónica de átomos de silicio vecinos, formando especies $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ [16]. Este tipo de especies puede influenciar las propiedades catalíticas de las zeolitas.

Es importante señalar que en este tipo de síntesis se mantiene la adición de agente director y además se debe ajustar el pH con ácido fluorhídrico. Ambas sustancias nocivas para la salud y el medio ambiente

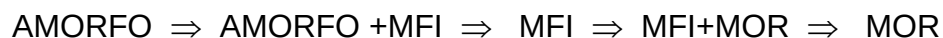
3.2 Utilizando iones Na^+

Sin embargo, apuntando hacia la síntesis de sólidos con agentes más amigables al ambiente se reportan en la literatura la síntesis de ZSM-5 sin agente orgánico [21-23], involucrando tiempos de cristalización un poco más largos, teniendo esto una fuerte influencia en el tamaño del cristal y por ende en la actividad catalítica.

Algunos autores que han realizado síntesis de estos tamices moleculares utilizando esta técnica se encuentran:

Machado y col. [22] quienes reportan para el año 1999 la síntesis de MFI utilizando los siguientes materiales: aluminato de sodio Aldrich (56%p Al_2O_3), silica coloidal Ludox AS40 de DuPont (40%p SiO_2), hidróxido de sodio de Aldrich (97%p NaOH) y agua desmineralizada. En esta publicación se encuentran resultados muy interesantes (tabla 3) desde el punto de vista de síntesis, ya que a una composición determinada del gel (S-1 a S-3) se puede pasar de una fase amorfa a una fase cristalina de Mordenita (MOR) solo aumentando la temperatura de cristalización, encontrando como fase intermedia la MFI a unos 165°C o incrementando la alcalinidad del medio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.08-0.19) y manteniendo la temperatura de cristalización, experimentos S-4, S-2 y S-5 o incrementando el tiempo de cristalización de 24 a 72 h obteniéndose en este último una mezcla de fases, experimentos S-7, S-2 y S-6.

Los autores mencionan que de acuerdo a estos resultados la secuencia de cristalización de este sistema es:



Mencionan que la fase cristalina termodinámicamente más estable es la mordenita según la secuencia de cristalización observada. Otra ventaja de este método de síntesis consiste en ajustar alguna de las variables (pH, tiempo o temperatura) para obtener bien MFI o MOR. Es importante mencionar que al estar ausente el tetrapropilamonio (TPA) favorece la incorporación de aluminio en la muestra

obteniendo así estructuras MFI más ricas en aluminio ($\text{Si}/\text{Al} \approx 12$) y cuyos cristales son de aproximadamente de tamaño submicrométrico (figura 4)

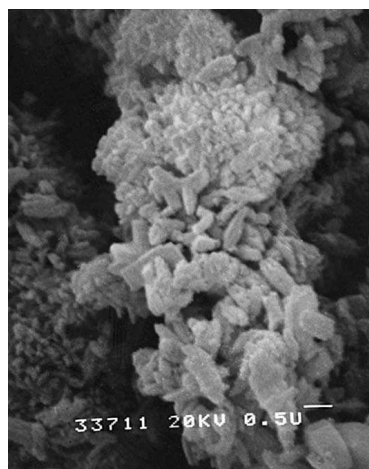


Figura 4 MFI de relación $\text{Si}/\text{Al}=12$ obtenida sin agente orgánico por Machado y col. [22]

Más recientemente Kim y col. [23] obtuvieron cristales pequeños de MFI sin agente orgánico de relación Si/Al 25. Cuando la relación Si/Al es mayor a 40, aumenta la concentración de Na_2O necesaria para la obtención de la estructura pura, indicando el rol del catión sodio como director además de catión de compensación. Mencionan, que el crecimiento de los cristales se ve afectado al incrementar la concentración de Na_2O durante la síntesis. Reportan la presencia de una fase más densa denominada keatita que aparece como una mezcla al sintetizar MFI a bajas concentraciones de Na_2O .

Por otro lado, cuando la relación Si/Al es menor que 15 (hasta 10), la concentración de óxido de sodio debe ser lo más baja posible para dirigir la cristalización de la estructura pura. A bajas relaciones, la fase contaminante es mordenita, y obtienen que para incrementar el contenido de Al_2O_3 en la fase se debe incrementar la temperatura de cristalización respectivamente. Estos resultados son obtenidos utilizando como fuente de silicio Ludox (AS-40) y aluminato de sodio como fuente de aluminio.

Kim y col en el 2006 [24] nuevamente reportan la síntesis de MFI rica en sílice (el gel tiene una composición molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 20-67) libre de agente orgánico, pero en esta oportunidad realizan el proceso en dos pasos de temperatura. La nucleación la realizan a altas temperaturas (190°C) y la cristalización la realizan a menor temperatura ($150\text{-}165^\circ\text{C}$) con la finalidad de controlar el tamaño del cristal y la distribución de tamaños. Mencionan que la primera etapa del proceso a alta temperaturas y el tiempo de exposición afectan fuertemente el tamaño y la distribución de los cristales.

Tabla 3 Condiciones de síntesis usadas durante la preparación de MFI sin agente orgánico por Machado y col. [22]

Exp	Tc (°C)	tc(h)	Comp molar del gel			Resultado
			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	
S-1	130	48	18	0.10	18	Amorfo
S-2	165	48	18	0.10	18	MFI
S-3	200	48	18	0.10	18	MOR
S-4	165	48	18	0.08	18	Amorfo
S-5	165	48	18	0.19	18	MOR
S-6	165	72	18	0.10	18	MOR+MFI
S-7	165	24	18	0.10	18	AMOR+MFI
S-8	165	48	40	0.10	18	Amorfo
S-9	165	48	10	0.10	18	MOR
S-10	165	48	18	0.10	43	MFI
S-11	190	24	40	0.16	43	MFI
S-12	190	24	60	0.16	43	MFI
S-13	190	24	80	0.16	43	MFI
S-14	190	24	120	0.16	43	MFI

Xianliang y col. [25] realizan una síntesis a dos pasos, en este caso estudian el efecto de la relación Na₂O/SiO₂, tiempo de la nucleación en la solución de nucleación y la relación Na₂O/SiO₂ en la solución madre sobre la transformación entre ZSM-5 y mordenita. Los autores publican que se puede controlar el cambio de fase entre MFI y MOR cambiando toda la relación Na₂O/SiO₂ en toda la composición del gel. Una relación de 0,18 Na₂O/SiO₂ es un límite entre ambas fases cuando el gel tiene una composición xNa₂O:100SiO₂:2.5Al₂O₃:12SO₄²⁻:4000H₂O.

Más recientemente Pan y col. [26] publican la síntesis de ZSM-5 sin agente orgánico, utilizando caolinita como fuente de silicio y aluminio. Los investigadores publican que obtienen una cristalinidad del material de aproximadamente 94% y un tamaño de cristal de 4µm. Los autores realizan una discusión referente al uso potencial de la caolinita como fuente económica y amigable al ambiente en la síntesis de ZSM-5 libre de agente orgánico.

Kang y col. [10] reportaron que la concentración de óxido de sodio (Na₂O) puede ser ajustada con ácido sulfúrico o con sulfato de sodio (Na₂SO₄) en una síntesis de ZSM-5 libre de agente templante utilizando silicato de sodio como fuente de silicio y que la concentración de sulfato de sodio en la mezcla de síntesis influencia las

propiedades del producto final. Estos fueron los resultados obtenidos cuando el gel de síntesis se prepara con la siguiente composición: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 y 80, 0,10-0,22 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y 40 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Xianliang y col. [27] reportan la síntesis de zeolita ZSM-5 con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 40 y 60, obteniendo pequeños agregados en ausencia de templante, usando silicato de sodio como fuente de silicio y controlando el tiempo de nucleación a altas temperaturas con un método simple a dos pasos. El primer paso consiste en aumentar la temperatura para acelerar la nucleación y el segundo paso en bajar la temperatura para obtener pequeños cristales en ausencia de un templante. Los investigadores mencionan, que este método de preparación genera principalmente sitios ácidos Brönsted y unos pocos sitios ácidos Lewis, indicando que todo el aluminio está incorporado dentro de la estructura de la zeolita.

Otros métodos de síntesis han sido publicados en ausencia de agente orgánico, como el trabajo de Dey y col. [28] que utilizan para la síntesis como fuente de silicio cenizas de conchas de arroz y papel de aluminio disuelto en NaOH .

Para las preparaciones realizadas a lo largo de este trabajo cuya relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ serán bajas (entre 20-40) y libres de agente orgánico se considera el trabajo de Machado y col. [22] como fundamento de la investigación. Estos fundamentos se pueden enumerar:

- a) La principal consideración está basada en la baja relación Si/Al (12-29) en la que este grupo de investigadores logra sintetizar el material de interés.
- b) Sintetizan con la misma composición del gel de síntesis, dos fases cristalinas MFI y MOR realizando cambios en temperatura y tiempo de cristalización, sin embargo, no cuantifican la proporción en la que ambas fases se encuentran en la mezcla ni realizan una caracterización más allá de difracción de rayos X.
- c) Muestran las micrografías de los materiales MFI de relación Si/Al 12 y 25 además de la MOR de relación $\text{Si}/\text{Al}= 8$, en la que se logran distinguir morfologías diferentes de acuerdo a la estructura obtenida o la relación Si/Al a la que se obtiene el material. Haciendo una discusión en cuanto a la metodología empleada en su obtención.

IV.5 Materiales con estructura jerárquica de poros

Las zeolitas, como ya se ha mencionado catalizan una serie de reacciones entre estas, reacciones de interés petroquímico. Sin embargo, en algunos procesos la presencia de microporos puede generar limitaciones desde el punto de vista de la transferencia de masa que inciden en la velocidad de la reacción y/o en la

utilización efectiva de los sitios activos, sobre todo cuando la reacción involucra reactivos o productos voluminosos que pueden causar desactivación por bloqueo de poros.

Estos problemas se podrían superar al emplear materiales mesoestructurados, sin embargo, estos resultan menos estables térmica e hidrotérmicamente y son más débiles en sus propiedades ácidas.

Por lo tanto, se realizan esfuerzos en preparar tamices moleculares que combinen las ventajas de las zeolitas (acidez y estabilidad estructural) y de los mesoporosos (facilidades para la difusión). Al revisar la literatura [4,29-30] se encuentra que estos sólidos reciben el nombre de materiales combinados, tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, zeolitas mesoporosas, etc.

La literatura reporta diferentes métodos de síntesis empleados para la obtención de este tipo de material, básicamente se encuentran en general, siete rutas para la obtención de sólidos con estructura jerárquica de poros [4]:

- ❖ Recristalización de las paredes de tamices mesoporosos mediante tratamientos post-síntesis
- ❖ Ensamblaje de mesoestructuras a partir de soluciones precursoras zeolitas.
- ❖ Templado con carbón y cristalización.
- ❖ Extracción alcalina de silicio en zeolitas
- ❖ Diferentes tratamientos postsíntesis: usando extracción alcalina, modificación hidrotérmica, y otros tratamientos químicos
- ❖ Usando carbón como agente templante que luego es removido por oxidación.
- ❖ Ensamblaje de mesoestructuras mediante el método sol-gel dejando la parte microporosa en el centro [31]

Más recientemente [32], se han clasificado las metodologías en dos categorías: “*top down*” y “*bottom up*” figura 5. Las “*top down*” aquellas estrategias que se realizan posterior a la síntesis del material microporoso, ejemplo: extracción de silicio o desaluminación. Las “*bottom up*” involucra la formación de micro y mesoporos mediante el uso de templantes (duros o blandos) o sin templante. Los templantes duros (exotemplantes) corresponden a sólidos añadidos a la mezcla de síntesis, estos pueden ser removidos por calcinación, ejemplo carbón negro, nanotubos o nafibras de carbón, etc. Por el contrario, los templantes blandos (endotemplantes) interaccionan más con la mezcla precursora de la zeolita mediante enlaces covalentes, fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno o fuerzas electrostáticas. Estos son añadidos durante el crecimiento de la zeolita para crear el sistema de poros adicional, por ejemplo, surfactantes como el CTA⁺ para la obtención de la familia de los M41S.



Figura 5 Simulación de estructuras obtenidas utilizando diferentes métodos “Bottom up” and “Top-Down”

Realizando un estudio de las diferentes vías de obtención y tomando en cuenta la aplicación de estas vías a procesos industriales, se consideró la practicidad y a su vez la factibilidad de las materias primas, costos y tiempos de síntesis de estos materiales en la realización de esta investigación.

Así, se considera que la ruta de:

- ❖ Extracción alcalina de silicio en zeolitas (“top down”): aplicada a tamices ZSM-5 de baja relación Si/Al, pensando en la posibilidad de mejorar cada una de las variables implicadas en la metodología propuesta, realizando un diseño de experimentos para ello.
- ❖ Uso de alguna fuente de carbón, coque de petróleo (“botton up”): que luego es removido por oxidación. En este caso, se pretende verificar la posible utilidad de un material proveniente de la cadena de valor de PDVSA, como lo es el coque de petróleo como materia prima en la síntesis de tamices moleculares con sistema de poro dual.

Revisando los avances que se realizan en estas rutas se presenta lo siguiente:

IV.5.1 Extracción alcalina de silicio en zeolitas

Este método consiste en la creación de mesoporos por extracción de silicio en zeolitas mediante tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente NaOH [33-34]. La literatura reporta que en algunos métodos incluye tratamiento hidrotérmico con adición de algún agente mesoestructurante, después de realizar el tratamiento alcalino a la zeolita [35]. También se reporta el uso de diferentes bases como: carbonato de calcio y sodio [36], hidróxidos orgánicos [37], LiOH [38], KOH [39], etc.

Mediante este tratamiento, la formación de mesoporos ocurre preferencialmente en los bordes o defectos de la estructura del cristal. Otra consecuencia de la introducción de mesoporosidad, es que aumenta el área externa, este incremento ocurre a expensas del área microporosa disminuyendo así el volumen de microporo. La literatura propone [30]: que para estructuras MFI de relación Si/Al < 20 es difícil la extracción de Si ya que las altas concentraciones de Al previene su salida, limitando la formación del mesoporo, sin embargo, cuando la relación Si/Al >> 50 muestra excesiva extracción creando poros largos. Una relación óptima se encuentra entre 25-50 para desarrollar una mesoporosidad intracristalina combinada con una preservación de los centros de Al. En la figura 6 se representa la influencia del contenido de aluminio en el tratamiento con NaOH.

De este resultado se puede analizar que es mucho más fácil romper un enlace Si-O-Si, que el enlace con carga negativa que produce los átomos de aluminio en la estructura tetraédrica de las zeolitas Si-O-Al utilizando OH⁻.

El contenido de aluminio relacionado con las propiedades ácidas de las zeolitas se preserva, ya que un análisis con desorción de amoníaco a temperatura programa acoplado a un infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF) confirma que la acidez del sólido no se ve afectada luego del tratamiento alcalino. La banda utilizada para la caracterización de los sitios Brønsted en IR-FT es 3610 cm⁻¹, obviamente antes de realizar el análisis la zeolita fue nuevamente intercambiada con NH₄NO₃ y seguidamente calcinada para su posterior caracterización [30].

Groen y colaboradores [40] en el 2004 desarrollaron un método optimizado para generar mesoporosidad sobre ZSM-5 utilizando para ello un medio alcalino. Estos investigadores parten de una zeolita de tipo MFI comercial de relación Si/Al=37 en su forma amónica. El procedimiento experimental que siguieron, consiste en un peso de zeolita de 330mg y un volumen de solución de 10 mL cuya concentración era de 0,2 M en NaOH. El rango de temperatura de reacción fue de 308-358K y el tiempo entre 15 a 120 min. Una vez lavado, filtrado y secado el producto, es intercambiado con amonio y calcinado para luego ser caracterizado.

Estos investigadores, mencionan que una zeolita ZSM-5 sin tratamiento alcalino, posee un área superficial de 390 m²/g, la cual es atribuida a la presencia de microporos, y una pequeña contribución de mesoporos de 40 m²/g, luego de un tratamiento alcalino con 0,2M de NaOH a 80°C por 60 min, presenta una distribución de poros bimodal marcada, aumentando el área mesoporosa de 40 a 130 m²/g, con un decrecimiento del volumen de poro microporos de aproximadamente 30%.

En la investigación se destaca que existe una fuerte influencia en la generación de mesoporos de dos variables: la temperatura y el tiempo. Los rangos de temperatura mencionados están entre 308-358K, mientras que los rangos de tiempo de reflujo corresponden a 15-120 min. En la publicación se muestra una tabla de resultados donde se mantiene fijo el tiempo y la concentración de NaOH y

se varía la temperatura, y otra tabla donde se mantiene fija la temperatura y la concentración de NaOH y se varía el tiempo, ambos resultados se presentan en las tablas 4 y 5 respectivamente.

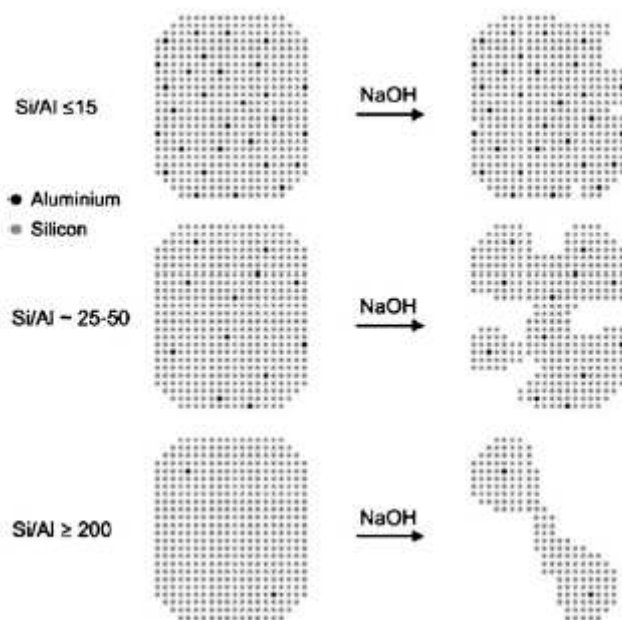


Figura 6 Representación de la influencia del contenido de Aluminio en el tratamiento con NaOH [30]

Se observa en la tabla 4 que la mesoporosidad se incrementa sustancialmente cuando la temperatura es 338K mostrando una distribución de poros centrada alrededor de 10nm (figura 7).

Tabla 4 Influencia de la temperatura en las propiedades texturales de zeolitas ZSM-5 tratadas en medio alcalino comparada con una muestra no tratada.

Temperatura (K)	Area BET (m ² /g)	Vol total (cm ³ /g)	Vol.micro (cm ³ /g)	Area micro (m ² /g)	Area meso (m ² /g)
No tratada	430	0,26	0,17	390	40
308	440	0,30	0,16	385	55
318	455	0,33	0,16	385	70
328	520	0,41	0,15	360	160
338	550	0,53	0,13	325	225
348	520	0,58	0,13	320	200
358	495	0,68	0,13	315	180

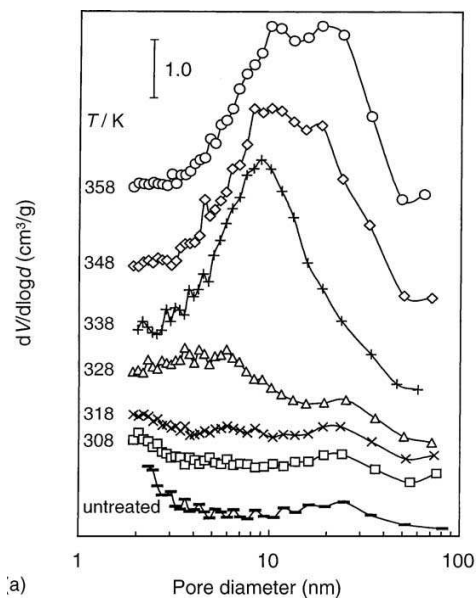


Figura 7 Distribución porosa de zeolitas ZSM-5 tratadas en medio alcalino comparada con una muestra no tratada.

El estudio realizado por Groen y colaboradores [40] reporta una relación Si/Al óptima en el rango de 25-50, sin embargo, no discute cómo se afectan las zeolitas de alto contenido de silicio con este tipo de tratamientos considerando la importancia que este tipo de estructuras tiene en las aplicaciones industriales para su desempeño y selectividad hacia olefinas ligeras.

Un estudio donde se emplean diferentes relaciones Si/Al fue realizado por Zhao y colaboradores [41] con la intención de determinar como varía dicha composición, el tamaño de poro, morfología, entre otras cuando se somete a este tipo de tratamiento. En dicha publicación parten de una zeolita ZSM-5 sódica a la que denominan (UT), estas zeolitas fueron tratadas bajo las siguientes condiciones: 0,2M de una solución de NaOH, una temperatura de 90°C y un tiempo de 300 min (5 horas). Las muestras se intercambian con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y se calcinan a 540°C.

Las muestras presentaron cambios en las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ después del intercambio con NaOH y en la cristalinidad. Dichos cambios se presentan en la tabla 6:

Tabla 5 Influencia del tiempo en las propiedades texturales de una zeolita ZSM-5 tratada en medio alcalino comparada con una muestra no tratada.

Tiempo (min)	Area BET (m ² /g)	Vol total (cm ³ /g)	Vol.micro (cm ³ /g)	Area micro (m ² /g)	Area meso (m ² /g)
No tratada	430	0,26	0,17	390	40
15	505	0,42	0,14	325	180
30	550	0,53	0,13	325	225
60	515	0,58	0,12	300	215
120	510	0,59	0,13	310	200

Tabla 6 Relación SiO₂/Al₂O₃ y cristalinidad antes y después del tratamiento alcalino

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Porcentaje (%)	Cristalinidad		Porcentaje (%)
	A	D		A	D	
1	38	32	-17	107	107	0
2	50	36	-29	99	89	-10
3	150	98	-35	124	115	-7
4	360	217	-40	121	112	-7

Los investigadores señalan que, de acuerdo a los resultados reportados, se logra extraer silicio de las zeolitas observándose una disminución en la relación SiO₂/Al₂O₃ en todos los casos. Otros autores han reportado resultados similares [42,43], observándose adicionalmente que la zeolita con mayor relación SiO₂/Al₂O₃ es la que pierde mayor silicio. En cuanto a la morfología del material se observa por MEB que se modifica, pero no se observa una relación entre dichos cambios y la relación SiO₂/Al₂O₃ de las zeolitas. Otro hallazgo que refiere ésta publicación es la aparición de hoyos y largos poros en la superficie de la muestra de relación SiO₂/Al₂O₃ de 38, una porción de la muestra colapsó indicando que parte de la zeolita se destruye bajo las condiciones de reacción empleadas. Las zeolitas de relación SiO₂/Al₂O₃ 50 preserva la estructura formando poros uniformes, indicando que las especies de silicio han sido removidas uniformemente. Mientras que las de relación SiO₂/Al₂O₃ 150 y 360 no presentan cambios obvios de morfología. Zhao y colaboradores [41], señalan que las condiciones de tratamiento alcalino están íntimamente relacionadas con la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita.

Las propiedades texturales de estas muestras ZSM-5 de relación SiO₂/Al₂O₃ 38, 50, 150, y 360 muestran un incremento en la mesoporosidad de 645%, 615%, 271% y 180% respectivamente, mientras que su volumen mesoporoso se

incrementa en 539%, 525%, 319% y 156% respectivamente después del tratamiento alcalino. El tamaño promedio de poro muestra una tendencia similar 1,41, 1,34, 1,29 y 0,79 nm respectivamente. Esto implica que mientras mayor es la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ más pequeños son los incrementos en área específica y volumen de mesoporo.

Estos autores concluyen en su trabajo que zeolitas con menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ generan más mesoporos y macroporos. Esto no quiere decir que menores relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produce mejores resultados, todo dependerá de las condiciones alcalinas de tratamiento, del tipo de estructura zeolítica y ciertamente de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los autores adicionalmente mencionan que el desempeño de estos materiales es favorable en las reacciones de craqueo catalítico.

Otros trabajos reportan la extracción de silicio con una posterior remoción de aluminio, utilizando para ello soluciones de ácido clorhídrico. Tal es el caso de Jin y colaboradores [44] quienes utilizan una zeolita tipo ZSM-5 de relación Si/Al 65 sintetizada sin agente orgánico, en este caso 5g de este material fueron puesta en contacto con una solución de NaOH 0,2M a una temperatura de 70°C por 1, 3 o 8 horas respectivamente. Seguidamente, fue intercambiada con una solución de amonio y calcinada a 500°C. Las muestras fueron lavadas con una solución de ácido clorhídrico 0,2M por 4 horas para remover los aluminios extrared. La muestra que mayor mesoporosidad logra es la tratada durante 8 horas obteniendo volumen de mesoporo de 0,30 cm^3/g .

La literatura reporta el uso de bases orgánicas para la extracción de silicio y generación de mesoporosidad en zeolitas tipo MFI. Uno de estos trabajos es el de Abelló y colaboradores [37], en el que usan zeolitas MFI de relación Si/Al 42 y bases orgánicas (hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetrabutylamonio). Las condiciones experimentales que utilizan son: 166mg de zeolita, 5mL de una solución 1M de la base orgánica a usar, y temperaturas entre 65 y 85°C y un tiempo que puede oscilar entre 30 a 480 minutos según sea el caso. Estos investigadores obtienen incrementos de área mesoporosa y volumen de mesoporos de 120 m^2/g y 0,35 cm^3/g respectivamente bajo las condiciones empleadas.

Con fines comparativos, realizan el intercambio con NaOH de la misma cantidad de zeolita bajo las siguientes condiciones: 0,2M, 65°C y 30 minutos. Ellos publican, que las bases orgánicas son menos reactivas en la disolución de silicio en comparación que las bases inorgánicas ya que bajo las mismas condiciones los cambios en cuanto a la relación Si/Al son de 42 a 40 para una base orgánica y de 42 a 26 en el caso de una base inorgánica, un mecanismo de desilicación se puede observar en la figura 8. Esto hace que el proceso sea más controlable utilizando bases orgánicas, además el uso de estas bases posibilita directamente la forma protónica de la zeolita mesoporosa por calcinación simplificando el proceso al evitar un posterior intercambio con NH_4NO_3 característico luego del

tratamiento con NaOH. La base orgánica es menos selectiva y así como logra extraer silicio también extrae una pequeña cantidad de Al en comparación con la base inorgánica.

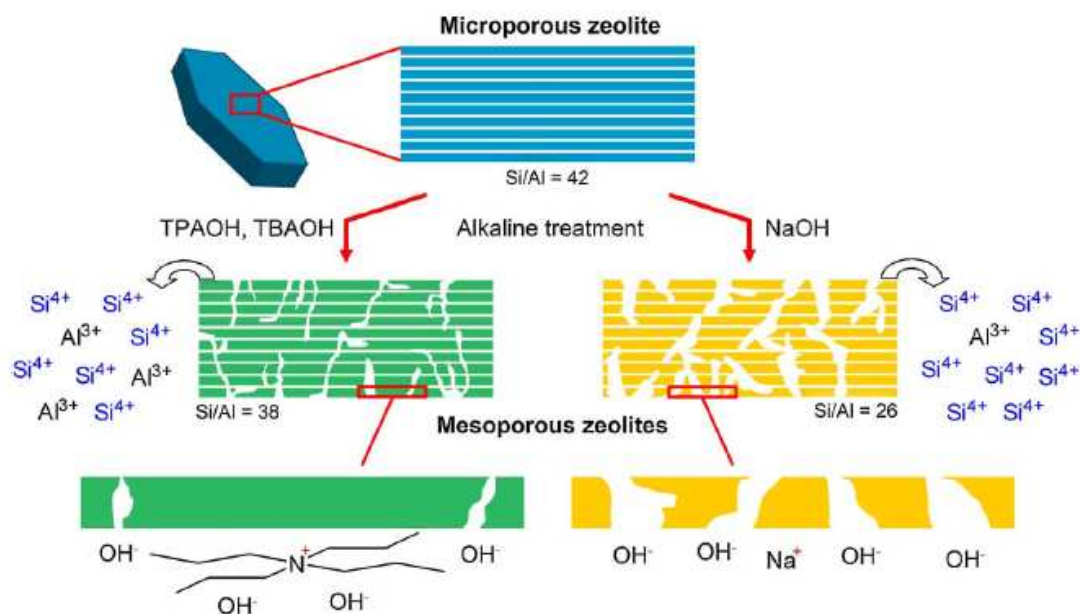


Figura 8 Mecanismo de desilicación comparativo al usar una base de tetraalquilamonio o hidróxido de sodio

En publicaciones recientes [45], se combina el uso de bases orgánicas (hidróxido de tetrabutilamonio) e inorgánicas (NaOH) formando una mezcla, cada una 0,2 M. Este tratamiento fue realizado a zeolitas tipo MFI de relación Si/Al 164. Los autores refieren la hidrólisis de enlaces Si-O-Si como de Si-O-Al favoreciendo la Si-O-Si, observando además una disminución de la fuerza de los sitios ácidos sin pérdida de la cristalinidad y con una distribución más estrecha y uniforme de mesoporos al usar el tetrabutilamonio.

Otro tipo de tamices moleculares también han sido probadas usando el método de desilicación, entre ellas se pueden mencionar la ferrerita [46], en metalosilicatos tipo MFI (Ga, B y Fe) [47], zeolitas β [42,48-49], mordenita [50], ZSM-11[51], zeolita Y [52], MCM-22 [53], MCM-49 [54], CHA [55], etc.

Durante la revisión se observa que las variables que influyen en el experimento principalmente son: concentración de NaOH, tiempo de reacción y temperatura, utilizaremos un diseño de experimentos factorial para evaluar su impacto en la generación de mesoporos al extraer silicio sobre una zeolita tipo MFI de baja relación Si/Al.

Diseño de experimentos

Se entenderá como diseño de experimentos a aquella planificación previa que contempla todos los pasos que deben darse, orden de pasos que deben seguirse en la recolección y posterior análisis de la información requerida para estudiar un problema de investigación. Un diseño experimental permite emplear una optimización de los recursos obteniendo el máximo de información al menor costo porque reduce el número de experimentos a realizar.

Todo diseño debe cumplir con las siguientes fases [56]:

- i) Reconocimiento y formulación del problema: va asociado al problema que se desea resolver. Se debe formular de manera clara y aceptable. Una guía práctica para hacerlo es tratar de responder las siguientes preguntas: ¿por qué se va a efectuar la investigación? ¿Cómo se va a llevar a cabo? ¿A qué tipo de conclusiones se espera llegar y qué validez tendrían? ¿A qué población se le pueden aplicar esas conclusiones? ¿Se logrará los propósitos establecidos con los recursos, financieros, humanos y de tiempo disponibles?
- ii) Selección de los niveles y factores: el investigador debe seleccionar los factores o las variables independientes (cualitativas o cuantitativas) que serán analizados de acuerdo con el experimento que piensa realizar y la posibilidad de controlarlos. Se escogen los niveles, considerando que mientras más variables y niveles se tomen más experimentos deben realizarse.
- iii) Selección de las variables de respuesta: es aquella variable a ser medida (variable dependiente). Es necesario, indicar como va a medirse y que precisión tendrán las mediciones, que a su vez dependerá del instrumento y del analista.
- iv) Selección del diseño experimental: una buena selección del diseño experimental llevará a la obtención de información precisa, válida y económica. Deben tenerse en cuenta tres aspectos fundamentales: el número de factores, la agrupación de unidades experimentales y el número de repeticiones. De acuerdo al diseño seleccionado, debe proponerse un tratamiento matemático para su análisis, de modo que se pueda realizar un análisis estadístico a los resultados.
- v) Realización del experimento: es el proceso de recolección de los datos, incluye el plan inicial de experimentación, el cuidado con los instrumentos de medición, el reconocimiento de las unidades experimentales, el mantenimiento de la forma más uniforme de las condiciones ambientales del experimento y la pericia del analista.
- vi) Análisis de los datos: los experimentos arrojan unos resultados, que de acuerdo al diseño se seguirá un procedimiento estadístico para su análisis. Afortunadamente se cuenta con diversos programas que pueden realizar estos cálculos de manera más precisa, sin embargo, es trabajo de los analistas realizar la toma de decisiones y sacar las conclusiones de dichos datos.

vii) Conclusiones y recomendaciones: después de analizar los datos se establecen inferencias estadísticas. Estas deben traducirse en el lenguaje del experimento para darle la correspondiente interpretación física y evaluar su interpretación práctica para luego dar recomendaciones.

Considerando estas fases, se selecciona para la realización de este trabajo un diseño experimental del tipo factorial. Este tipo de diseño lleva su nombre debido a que se estudian simultáneamente varios factores y donde los tratamientos corresponderán a la combinación de diferentes niveles de diferentes factores. Este tipo de diseño permite medir **el efecto principal** que es una medida del cambio en el promedio entre los niveles de un factor promediado sobre los diferentes niveles del otro factor. **El efecto por interacción** que es una medida de cambio que expresa el efecto adicional resultante de la influencia combinada de dos o más factores y **el efecto simple** la medida del cambio en los promedios de los niveles de un factor.

Estos efectos se observan mejor cuando se grafican, la tendencia de estos gráficos indica el grado de interacción entre los factores, el cual aumenta a medida que estas líneas se entrecruzan. Por ejemplo, en la figura 9 se observan tres tipos de interacción: a) corresponde a un gráfico donde no hay interacción entre las variables de estudio, b) corresponde a un gráfico donde hay interacción débil entre las variables y c) corresponde a un gráfico donde hay interacción fuerte entre las variables de estudio [54].

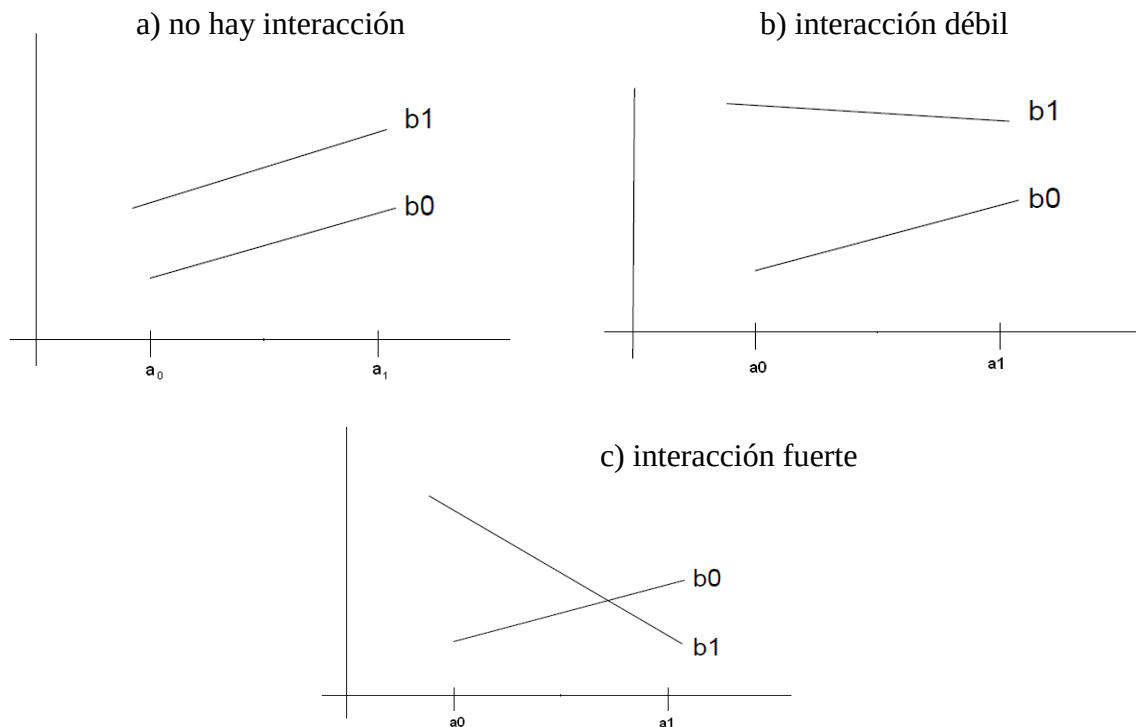


Figura 9 Diagrama de interacciones entre variables

Este tipo de diseño tiene las siguientes ventajas y desventajas [56-57]:

Ventajas.

- 1) Permite estudiar los efectos principales, efectos de interacción de factores, efectos simples y efectos cruzados y anidados. Las interacciones de factores pueden ser de tres tipos: sinergismo, antagonismo o aditivas. Algunos autores hablan simplemente de positivas si gana o de negativas si se pierde.
- 2) Todas las unidades experimentales intervienen en la determinación de los efectos principales y de los efectos de interacción de los factores, por lo que el número de repeticiones es elevado para estos casos.
- 3) El número de grados de libertad para el error experimental es alto, comparándolo con los grados de libertad de los experimentos simples de los mismos factores, lo que contribuye a disminuir la varianza del error experimental, aumentando por este motivo la precisión del experimento.

Desventajas

- .1) Se requiere un número mayor de unidades experimentales que los experimentos simples y por lo tanto tendrá mayor costo y trabajo en la ejecución del experimento.
- 2) Como en los experimentos factoriales cada uno de los niveles de un factor se combinan con los niveles de otros factores; a fin de que exista un balance en el análisis estadístico se tendrá que algunas combinaciones no tienen interés práctico, pero deben incluirse para mantener el balance.
- 3) El análisis estadístico es más complicado que en los experimentos simples y la interpretación de los resultados se hace más difícil a medida que aumenta el número de factores y niveles por factor en el experimento.

Particularmente el diseño seleccionado para estudiar los efectos de la extracción de silicio sobre una zeolita MFI de relación Si/Al 10 consta de dos niveles (2) de tres variables (3), es decir, un modelo 2^3 cuyos factores son: La concentración de NaOH, la temperatura y el tiempo de reflujo.

En lo que respecta al cálculo de parámetros estadísticos de este estudio, se utilizará el programa Minitab en su versión para académicos y estudiantes.

IV.5.2 Uso de carbón como plantilla externa para generar mesoporosidad en zeolitas

Haldor Topsøe fueron los pioneros en desarrollar el templado con carbón para generar mesoporos durante la síntesis de zeolitas [58]. En cuanto al templado con carbón, la literatura reporta el uso de diferentes fuentes de carbón como carbón negro (Carbon Black (CB), nanotubos de carbón (Multiwall Carbon Nanotube (MWNT)) y nanofibras de carbón (Carbon Nanofiber (CNF)) [30].

Cristales de tamaño nanométrico se obtienen cuando la cristalización de la zeolita es realizada en espacios confinados de un carbón poroso, tal y como se muestra en la figura 10, en la que se observa que el tamaño poroso del soporte es mayor que el cristal de zeolita obtenido luego de la cristalización hidrotérmica. [59]

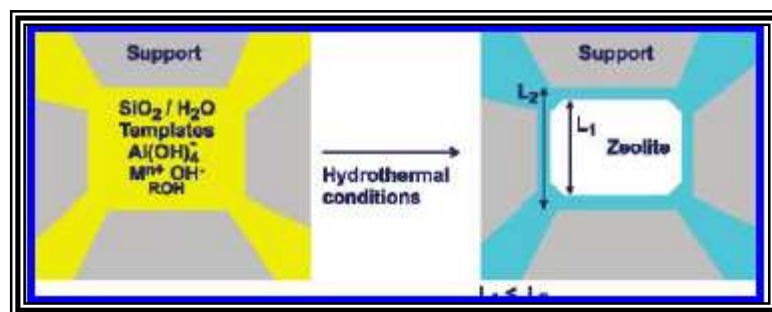


Figura 10 Síntesis de zeolitas en espacios confinados resultando en nanozeolitas

El método más comúnmente utilizado es agregar carbón directamente en la síntesis, usando un exceso de gel. En este caso, las zeolitas mesoporosas son formadas cuando el material poroso de carbón es encapsulado por el cristal de la zeolita durante la síntesis, tal como ilustra la figura 11. Janssen y col. [60] hicieron crecer cristales de zeolita ZSM-5 sobre partículas de carbón negro embebidas en el gel de síntesis dentro del sistema poroso de una matriz inerte, seguida por un quemado de la matriz carbonácea. Estos investigadores obtienen sólidos con una distribución porosa entre 10-100nm, mostrando que para diferentes tamaños de partículas de carbón se puede tener una variedad de distribución porosa en zeolitas mesoporosas. Jacobsen y col. [61] además investigaron sobre el uso de nanotubos de carbón (MWNTs) como templante formador de mesoporos.

Holland y col. [62] usaron esferas de poliestireno para sintetizar silicatos macroporosos compuestos de paredes de silicalita con 50% de cristalinidad, 0,1 cm³/g volumen de microporo y macroporos de 250nm en promedio de diámetro de poro.

Schmidt y col. [63] obtienen silicalita mesoporosa usando nanotubos de carbón preparados según la metodología descrita por Iijima [64]. Los autores concluyen que el método ofrece un alto grado de control sobre el diámetro y el arreglo espacial de los mesoporos. Los mesoporos generados usando plantilla de nanotubo de carbón fueron observados por Microscopía electrónica de transmisión. Janssen y col. [60] investigaron sobre la influencia en la fuente de carbón utilizada para generar mesoporos sobre silicalita, concluyendo que los nanotubos de carbón generan mesoporos de menor tortuosidad.

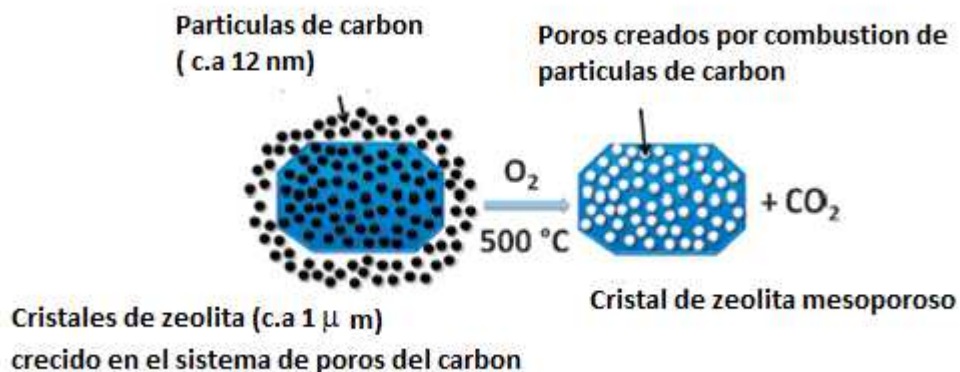


Figura 11 Crecimiento de cristales de zeolita alrededor de partículas carbonáceas

Christensen y col. [65] obtienen zeolitas mesoporosas de acuerdo al método empleado por Jacobsen y col. [61] utilizadas en la alquilación de benceno con etileno, obteniendo un mejor funcionamiento de la ZSM-5 mesoporosa en comparación a una ZSM-5 convencional de relación Si/Al similar. Este comportamiento fue atribuido a una mejora en el transporte de las especies dentro del cristal de zeolita. Estos autores mostraron experimentalmente la mejor difusión de iso-butano en ZSM-5 mesoporosa, y mediante cálculos de parámetros como el modulo de Thiele, demuestran que el transporte de benceno y etilbenceno en ZSM-5 convencional está limitado por difusión, mientras que esto no ocurre en ZSM-5 mesoporosa, tal y como se observa en la figura 12.

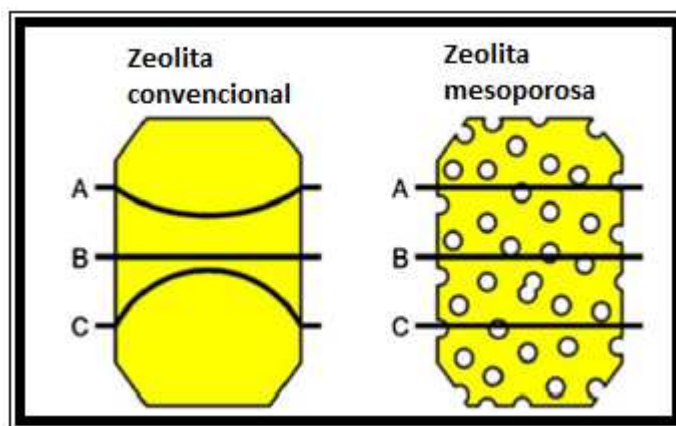


Figura 12 Perfiles de concentración: A) benceno, B) etilbenceno y C) etileno durante la alquilación de benceno con etileno con zeolitas convencionales y con zeolitas mesoporosas respectivamente.

Hae Sung Cho y col. [66] reportan que se puede usar plantillas para generar mesoporosidad y estos son clasificados en dos grupos. Los plantillas suaves,

que incluye surfactantes, polímeros y almidón y templantes duros como: esferas de poliestireno, carbón negro, nanotubos de carbón y células de madera.

Este autor reporta el uso de un carbón mesoporoso tipo CMK como templante en la síntesis de zeolitas MFI, usando un “método de síntesis de gel seco”. Este carbón, es un mesoporoso ordenado con diferentes diámetros de poro y topologías el cual fue embebido con una solución precursora de zeolita compuesta por hidróxido de tetrapropilamonio, tetraetoxisilano, isopropóxido de aluminio y agua. El sistema se calentó en una autoclave bajo condiciones de humedad controlada a 170°C. Los autores reportan que el pre cursor del gel migra sobre la superficie del carbón para formar una masa de zeolita cuando la humedad relativa fue excesivamente mayor de 95%.

IV.6 Usos de materias primas nacionales para síntesis de tamices moleculares

La posibilidad de sintetizar catalizadores en Venezuela, considerando únicamente la presencia de materias primas en el país podría convertirse en una realidad. Por ejemplo, uno de los catalizadores sólidos más empleado en nuestro parque refinador es el catalizador de FCC cuya fase activa está constituida principalmente por: zeolita Y, caolín y/o alúminas y aditivos. Muchos de estos aditivos, pueden ser reductores de azufre, promotores de olefinas, reductores de emisiones NOx, SOx, entre otros.

Los sólidos antes mencionados han sido sintetizados utilizando como elemento principal silicio y aluminio en su elaboración. En Venezuela contamos, por lo menos, con dos empresas que elaboran materias primas de esta índole, que con investigación e impulso tecnológico pudieran formar parte de los suplidores de una planta de catalizadores dentro del territorio nacional.

Una de ellas es Glassven C.A ubicada en La Victoria, Edo. Aragua que produce diferentes tipos de productos a base de silicio, entre ellos podemos mencionar el silicato de sodio 3.22 (este número va referido a la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) líquido, de cuyo proceso industrial para su obtención en su página oficial no reflejan mayor información. La otra empresa es CVG Bauxilum, empresa ubicada en Puerto Ordaz, Edo. Bolívar que mediante el proceso Bayer obtienen como producto final alúmina. El Proceso Bayer es un método industrial que a partir de bauxita se obtiene alúmina. Un esquema del proceso Bayer se puede observar en la figura 13.

Considerando este punto y la patente 5360774 [5] de PDVSA, ésta investigación pretende explorar la posibilidad de sintetizar zeolita MFI de baja relación Si/Al libre de templante utilizando silicato de sodio líquido (Glassven) [67] y alguno de las corrientes y/o productos de CVG Bauxilum [68].

Gallardo y Mendoza [71], emplean el licor madre obtenido al filtrar una zeolita, como solvente para disolver el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) de Aldrich y colocarlo a reaccionar con silicato de sodio Glassven C.A. Con esta materia prima logran obtener zeolita A.

Se encuentra reportado en el trabajo de tesis de grado de Yanez [72], quien le da continuidad al trabajo de Gallardo y Mendoza [71] que sintetiza zeolitas A y faujasitas tipo X e Y como adsorbentes en el proceso de deshidratación de gas natural. En el mencionado trabajo, se propone la síntesis empleando silicato de sodio venezolano producido por Glassven C. A, caolín venezolano proveniente del occidente del país e hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) de Aldrich disuelto con soda cáustica (50%p de Pequiven). La autora menciona que, bajo las condiciones de síntesis empleadas, no se logra obtener las fases de interés sino zeolita P.

Flores y Sousa [73], sintetiza materiales similares a los de Gallardo y Mendoza [64], utilizando alúmina hidratada de CVG- Bauxilum, proveniente del proceso Bayer, haciendo énfasis en la disminución de la cantidad de agua en la síntesis.

Caporale, M. [74] en su tesis de grado realiza síntesis de Al-MCM-41 utilizando silicato de sodio Glassven y TEOS, variando las condiciones de síntesis: tiempo de cristalización entre 6 y 72 horas con una temperatura de cristalización entre 150 y 190°C obteniendo sólidos cuyo patrón de DRX caracteriza la estructura hexagonal MCM-41 e isothermas de adsorción de nitrógeno que evidencian mesoporosidad, incluso mayores que los sólidos sintetizados utilizando TEOS bajo la misma condición.

IV.7 ALQUILACIÓN DE BENCENO CON ETILENO SOBRE ZEOLITAS

La producción de etilbenceno (EB), es un intermediario en la manufactura de poliestireno [75]. Este proceso industrial está basado en la alquilación de benceno con etileno sobre zeolitas ácidas y con alta selectividad hacia EB (~99%), figura 14.

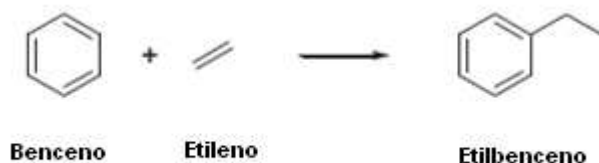


Figura 14 Esquema de reacción de la alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno

Para la alquilación de benceno con etileno, primero se debe formar el carbocatión del etil, el cual puede seguir dos vías de reacción presentadas en la figura 15.

Cualquiera de las dos reacciones conduce a la formación de EB, sucesivas alquilaciones forman dietilbenceno (DEB) o trietilbenceno (TEB). El ión etil, puede reaccionar con otra molécula de etileno para formar un carbocatión C₄, que puede experimentar reacciones de: alquilación, oligomerización, isomerización y craqueo obteniendo rendimientos a otros alquilbencenos u olefinas [76]. Es importante mencionar que los DEB y TEB pueden reaccionar con el benceno para dar EB por reacciones de transalquilación. La transalquilación es una reacción de equilibrio que bajo condiciones adecuadas puede darse en condiciones de alquilación, figura 16.

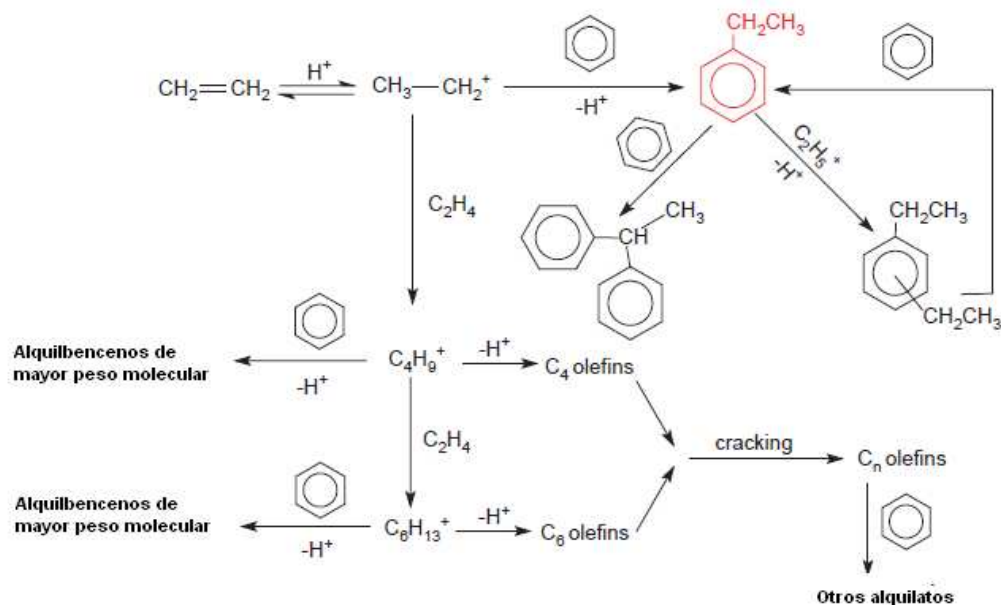


Figura 15 Reacción de la alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno y reacciones secundarias

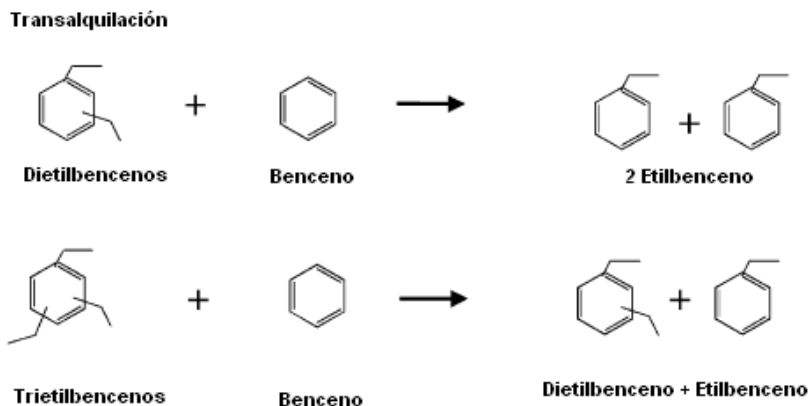


Figura 16 Reacciones de transalquilación para la producción de Etilbenceno

El tamaño del poro de la zeolita juega un rol importante en el mecanismo de alquilación. La alquilación de aromáticos voluminosos con agentes alquilantes

largos sobre zeolitas de poro pequeño o medios va por un mecanismo Langmuir-Heinshelwood (LH), lo cual implica la adsorción de ambos reactivos sobre la superficie del catalizador. Por el contrario, la alquilación de aromáticos pequeños sobre poros grandes sigue un mecanismo Rideal-Eley (RE) lo cual implica la adsorción del agente alquilante estando el aromático en fase gas [77]

Este tipo de reacción requiere de sitios ácidos relativamente fuertes y para el mecanismo LH requiere que los sitios estén vecinos, adsorbiéndose el benceno sobre un sitio Lewis y el etileno sobre un sitio Brönsted.

Smirniotis y col. [77], reportan que al realizar la reacción de alquilación de benceno con etileno sobre ZSM-5 y zeolitas β se observa mayor reacción de oligomerización sobre zeolitas ZSM-5 hacia hidrocarburos de mayor peso molecular probablemente por tener esta un mayor número de sitios Brönsted. También observaron un mayor rendimiento hacia EB a 350°C.

Procesos para obtener Etilbenceno

Este proceso fue introducido en los años 30, utilizando para ello un catalizador de $\text{AlCl}_3 - \text{HCl}$ basado en un proceso de alquilación Friedel Crafts. En este proceso se utilizaban las siguientes condiciones una relación benceno etileno de 2:3,5 a una temperatura de 250 °C y una presión de 0,7MPa en un reactor con agitación. Una vez culminada la reacción, se procedía a separar los productos y los polietilbencenos (principalmente DEB y TEB) se hacían reaccionar con un exceso de benceno para obtener etilbenceno de acuerdo a la reacción de transalquilación. Uno de los principales problemas de este tipo de reacción era la corrosión que causaba el tipo de catalizador empleado.

Una posible solución para estos problemas de corrosión, fue propuesta en los años 60 por UOP utilizando $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ denominado Proceso AlkarTM en fase líquida y en fase gas Kieselguhr utilizando ácido fosfórico, SPA. No obstante, los problemas de corrosión no fueron solventados [78].

En el año 76 Mobil-Badger dio inicio a la primera planta industrial de producción de etilbenceno en fase gas, utilizando un reactor de lecho fijo, con un catalizador basado en zeolita ZMS-5. Las condiciones de operación fueron altas temperaturas (390-450°C) y altas presiones (1,5-2,0 MPa). Dentro de las ventajas se pueden mencionar que el catalizador se debe regenerar cada 40-60 días [79].

En el año 2004, la producción de etilbenceno fue de 26×10^6 t/a con una demanda en crecimiento de aproximadamente 4-5% por año [80]. Todo el etilbenceno producido va a la producción de estireno, un material de interés para la elaboración de termoplásticos, polímeros y elastómeros. En la figura 17 se observa que el etilbenceno es producido y consumido principalmente por: China, EEUU, Europa Occidental, Medio Oriente, Korea del Sur, China-Taiwan, Japón entre otros [81].

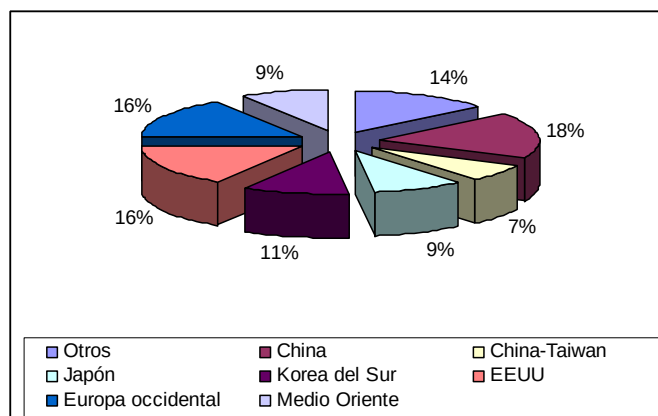


Figura 17 Capacidad global de etilbenceno en el 2014

Hay otros procesos mediante los cuales se puede obtener EB e involucran el uso de un tamiz molecular. Estos se encuentran resumidos en la tabla 7.

IV.7.1 USOS DE ZEOLITAS MESOPOROSAS PARA LA ALQUILACIÓN DE BENCENO

Holm y col. [81], realizan una revisión de la literatura y reportan el uso de las zeolitas jerárquicas como catalizadores en diferentes tipos de reacciones, entre las que se pueden mencionar: alquilación, metanol a hidrocarburos, aromatización de olefinas, isomerización, craqueo, condensación entre otras.

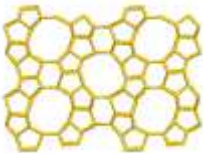
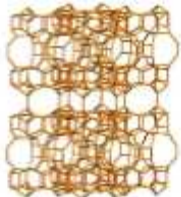
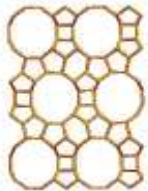
Para la reacción de alquilación, específicamente de benceno con etileno, existen varios reportes, donde se observa que las zeolitas mesoporosas son más activas para este tipo de reacción, debido a una disminución en la longitud del camino mejorando la difusión y también la selectividad para el producto monoalquilado.

Chirstensen y col. [65], hacen referencia a la obtención de una familia de materiales zeolíticos al que denomina “zeolitas mesoporosas”, las cuales exhiben significativas mejoras en la actividad catalítica y selectividad en la alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno, en comparación con una zeolita convencional. Estos resultados se obtienen al tener un sistema de mesoporos intracristalino en una zeolita mejorando el transporte de masa.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo sobre dos zeolitas (en fase gas), una MFI y una MFI mesoporosa bajo las siguientes condiciones: tamaño de partícula entre 150-300µm, 150mg de catalizador, temperatura entre 310-370 °C, presiones entre 2,5-5 bar, en cuanto a la alimentación se mantiene una relación molar benceno a etileno de 5,1:1 limitando la conversión de etileno a 20% máximo. La velocidad espacial horaria en peso (en inglés weight-hourly space velocity cuyas

siglas son WHSV) es de 225h^{-1} , los productos fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases.

Tabla 7 Procesos comerciales que obtienen etilbenceno basados en catalizadores que contienen zeolita

Proceso	Año de Inicio	Catalizador basado en
Mobil- Badger Etilbenceno	1976	ZSM-5 
Mobil- Badger Etileno diluído	1987	ZSM-5
Mobil- Badger EBMax	1955	MCM-22 
Lummus-UOP	1989	Zeolita Y 
SINOPEC	1993	ZSM-5
CDTech	1995	Zeolita Y
Dow Chemical	1998	MOR Zn, Ga o Pt Beta, Zeolita Y o ZSM-5 
Albene	1992	[Fe]ZSM-5

Ambos materiales fueron caracterizados por infrarrojo (IR) de adsorción de piridina, desorción de amoníaco y resonancia magnética nuclear ^{27}Al con giro de ángulo mágico (nuclear magnetic resonance, magic-angle spinning siglas en inglés MAS-NMR). Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8 Acidez de la zeolitas expresado en Si/Al

Muestra	IR piridina	NH ₃	²⁷ Al NMR
MFI convencional	70	71	70
MFI mesoporosa	110	116	120

Los autores publican que empleando diferentes métodos para la determinación de la acidez obtienen que el sólido mesoporoso posee el doble de sitios ácidos en comparación el sólido convencional.

Ellos publican que la zeolita mesoporosa es significativamente más activa que la zeolita convencional y que además la selectividad hacia etilbenceno fue más pronunciada a altas conversiones. Adicionalmente derivan de una evaluación clásica las propiedades difusionales del benceno, etileno y etilbenceno bajo las condiciones de operación, mostrando que el benceno y el etilbenceno están limitados difusionalmente si el cristal es muy largo [65].

Las concentraciones de reactantes y productos en la zeolita y en el gas están probablemente diferentes debido a la adsorción. Sin embargo, como el benceno es consumido en la reacción de alquilación, hay un gradiente de concentraciones donde se enriquece el etilbenceno y se disminuye el benceno. Está claro que, si existe una concentración más alta de etilbenceno en el interior del cristal, esto debe conducir a niveles de formación más altos de dietilbenceno. En otras palabras, las limitaciones de difusión en cristales convencionales durante la alquilación de benceno con etileno favorecen la obtención de niveles más altos de productos polialquilados de lo deseado. De lo contrario, en el caso del cristal mesoporoso, que tiene un promedio más corto de longitud de la trayectoria de difusión, las concentraciones de etilbenceno y benceno a lo largo del cristal serán mucho más cercanas al valor estrictamente determinado por concentración de la fase gas y la afinidad de adsorción obteniendo así el producto monoalquilado predominantemente.

Esta reacción también ha sido probada sobre zeolitas de tipo MOR desaluminadas en la década pasada, y más recientemente en zeolitas MOR desilicadas. Groen y col. [50] compararon un catalizador de mordenita mesoporosa obtenida por desilicación con una muestra comercial cuyo tamaño de cristal es más pequeño y más ácida. A pesar de las ventajas con respecto al tamaño de cristal y la acidez, las mordenitas mesoporosas mostraron una mayor actividad inicial en comparación con la mordenita comercial, además de menor desactivación y una ligera mayor selectividad hacia el producto deseado el etilbenceno. Estas mejoras fueron atribuidas a un mejor transporte de masa. Las reacciones en fase líquida representan un área de interés en el que las zeolitas mesoporosas pueden encontrar un campo de aplicación.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

V.1 Procedimiento de síntesis de zeolitas tipo MFI con materiales de partida disponibles en Venezuela.

La zeolita tipo MFI denominada ST-5 fue sintetizada en medio inorgánico siguiendo la patente N° 5360774 propiedad de PDVSA-Intevep. Los materiales utilizados en la síntesis se indican en la tabla 9. Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas son producidas en Venezuela. El silicato de sodio es producido por Glassven, empresa ubicada en el estado Aragua, y como fuente de aluminio se utilizaron tres materiales procedentes de diferentes etapas del Proceso Bayer empleado por CVG-Bauxilum ubicada en el estado Bolívar.

Tabla 9 Materiales utilizados en las diferentes síntesis

Materiales	Nombre Comercial	Composición	Procedencia
Fuente de Silicio	Silicato de sodio Ratio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 3.22	$\text{SiO}_2 = 29,64\%p$ $\text{Na}_2\text{O} = 9,32\%p$ $\text{H}_2\text{O} = 61,04\%p$	Glassven C.A La Victoria, Edo. Aragua. Venezuela
Fuente de Aluminio	Licor Madre a Digestión (LMD)	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 13\%p$ $\text{Na}_2\text{O} = 14,44\%p$	CVG-Bauxilum, Pto. Ordaz, Edo. Bolívar
	Licor a Digestión (LAD)	$^1\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,35\%p$ $^1\text{Na}_2\text{O} = 13,88\%p$	
	Hidrato de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 98,7\%$	
	Aluminato de Sodio	$^1\text{Al}_2\text{O}_3 = 54,2\%p$ $^1\text{Na}_2\text{O} = 8,43\%p$ $^2\text{H}_2\text{O} = 37,37\%p$	Strem Chemicals Inc
Medio Alcalino	NaOH (sólido)	Pureza 99%	Fisher Scientific
Solvente	Agua destilada		Destilada en laboratorio. PDVSA-Intevep
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	Pureza= 95-97% $d = 1,84\text{g/mL}$	Riedel de Haën

¹ Valores determinados por ICP

² Valor calculado

El esquema general de síntesis se muestra en la figura 18. En este esquema se parte de tres soluciones:

Solución A: mezcla de ácido sulfúrico más agua

Solución B: mezcla de solución de silicato de sodio más agua

Solución C: Solución de aluminato de sodio constituida por:

- i) LMD
- ii) LAD
- iii) Hidrato de aluminio disuelto en NaOH

El orden de mezclado es el siguiente:

- a) se adiciona la solución A sobre la solución B para obtener una solución D, se mide el pH1. Esta solución se deja en agitación por 15 minutos midiendo de nuevo el pH2.
- b) Se adiciona la solución C, de forma controlada. Midiendo el pH3 hasta el valor requerido y ajustando con H_2SO_4 si es necesario.
- c) Se deja homogenizar agitando por 30 minutos, y se mide el pH4.

La mezcla de síntesis se lleva a un reactor cerrado de 300 mL de capacidad, para ser sometida a tratamiento hidrotérmico a 170 °C por 44 h con agitación de 400 r.p.m. El producto de la síntesis se filtra y se lava con agua destilada hasta pH neutro, se seca a 120°C y se identifica por Difracción de Rayos X.

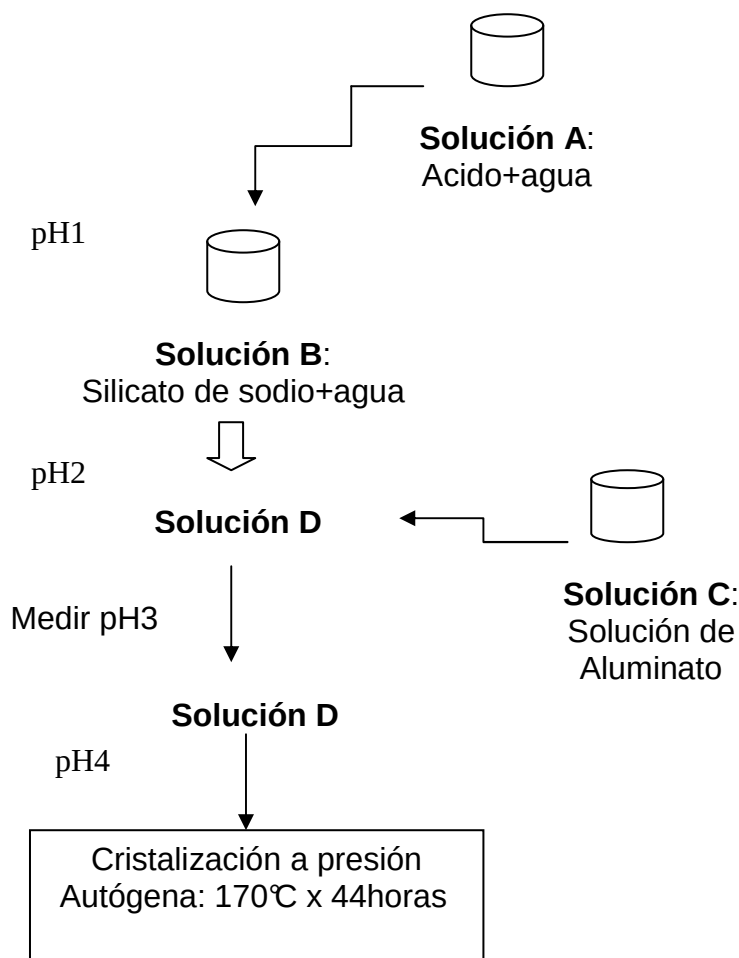


Figura 18 Esquema general de síntesis para la obtención de zeolitas MFI utilizando materia prima nacional o importada

Preparación de la solución de aluminato de sodio

Los licores LMD y LAD constituyen una solución de aluminato de sodio. La composición de LMD suministrada por la empresa CVG-Bauxilum, está indicada en la tabla 10, y la de LAD fue determinada durante la realización de este trabajo, se indica en la tabla 11.

Tabla 10 Caracterización del Licor madre a digestión (LMD) de CVG-Bauxilum

LMD	g/L
Al_2O_3	173,1
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$	190,3
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{libre}}$	138,6
Carbón orgánico	12,56
SiO_2	0,99
CaO	0,023
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,79
P_2O_5	0,34
Na_2SO_4	2,74

Tabla 11 Caracterización del Licor madre a digestión (LAD) de CVG-Bauxilum por ICP

LDA	
$d_{15^\circ\text{C}}$	1,3177 g/mL
Al_2O_3	110 g/L
Na_2O	182,95 g/L
SiO_2	0,58 g/L
Ca	<30 mg/L
Fe	1,09 mg/L
P_2O_5	0,19 g/L

El aluminato de sodio sólido STREM, es soluble en agua a temperatura ambiente. La solución se prepara disolviendo la cantidad correspondiente de sólido en un volumen determinado de agua, para obtener la concentración requerida.

La alúmina hidratada de Bauxilum es insoluble en agua. A temperatura ambiente tiene una baja solubilidad en solución alcalina 50%p de NaOH. La disolución de esta alúmina se realizó en una autoclave a 170°C por 24H, utilizando dos soluciones: una de 50%p y otra de 25%p de NaOH, con una porción de 25g de alúmina. De ambas soluciones se toman 12mL para la síntesis. En la tabla 12 se muestra el análisis de las diferentes soluciones obtenidas.

Tabla 12 Análisis de las soluciones de aluminato de sodio a partir de alúmina hidratada Bauxilum

Experiencia	Composición de la Solución	
	%p Al	%p Na
Solubilidad a T amb. Solución 50%p NaOH 3horas	0,5	20
Solubilidad a T amb Solución 50%p NaOH 6Horas	0,82	21
Sol 1: 170°C por 24H 50%p NaOH	5,1	22
Sol 2: 170°C por 24H 25%p NaOH	5,1	12

V.2 Síntesis Realizadas:

En la tabla 13 se indican las condiciones de las síntesis realizadas con las diferentes fuentes de aluminato de sodio para obtener estructura MFI. En todos los casos se utilizó la solución de silicato de sodio Glassven como fuente de silicio. La cristalización se realizó bajo agitación a 400rpm.

Tabla 13 Condiciones de las síntesis realizadas con las diferentes fuentes de aluminato de sodio para obtener estructura MFI

Exp	Fuente de Al	Composición de la mezcla de síntesis				Cristalización	
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/SiO ₂	OH ⁻ /SiO ₂	Na ₂ O/SiO ₂	Tc (°C)	Tc (H)
LMD 1	LMD	20	15	0,035	0,11	170	48
LMD 2		20	15	0,035	0,11	170	44
LAD-1	LAD	20	20	0,035	0,20	170	44
LAD-2		20	20	0,035	0,20	170	44
LAD-5		20	20	0,035	0,09	170	44
LAD-6		20	20	0,035	0,07	170	44
LAD-7		20	20	0,035	0,09	170	36
LAD-9		20	20	0,035	0,09	160	44
LAD-10		20	20	0,035	0,07	170	40
AH-1	Sol-1	20	18	0,035	0,11	170	44
AH-2	Sol-2	20	18	0,035	0,07	170	44
ST-5 Referencia	Aluminato de sodio STREM	20	21	0,035	0,030	170	44

Preparación de mezclas MFI/MOR en síntesis y mezclas mecánicas:

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis de la figura 10, se realizaron las experiencias indicadas en la tabla 14, variando las relaciones OH^-/SiO_2 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, y en algunos casos el tiempo de cristalización considerando los resultados obtenidos por Machado y col. [22]. La cristalización fue realizada bajo agitación a 400 rpm. La fuente de aluminio utilizada fue aluminato de sodio Strem.

Tabla 14 Condiciones de síntesis para las mezclas en síntesis MFI/MOR

Sólido	Composición Mezcla de Síntesis				Cristalización	
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	OH^-/SiO_2	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	T(°C)	T(h)
ST-5	20	21	0,035	0,030	170	44
MS-1	20	21	0,035	0,046	170	44
MS-2	20	21	0,062	0,39	170	40
MS-3	20	20	0,110	0,35	170	20
MOR	21	20	0,081	0,35	170	72

MS= Mezcla en síntesis

Las mezclas mecánicas se prepararon mezclando las cantidades adecuadas de las fases puras MFI y MOR.

- ❖ Mezcla 1: 25g de MOR+75g de MFI $\Rightarrow$ 25% MOR-75% MFI (muestra MM1)
- ❖ Mezcla 2: 50g de MOR+50g de MFI $\Rightarrow$ 50% MOR-50% MFI (muestra MM2)
- ❖ Mezcla 3: 75g de MOR+25g de MFI $\Rightarrow$ 75% MOR-25% MFI (muestra MM3)

V.3 Modificación de la estructura porosa en las zeolitas MFI

V.3.1 Uso de coque como plantilla para generar mesoporosidad

Se realizaron síntesis de la zeolita MFI en medio inorgánico, empleando coque proveniente del mejorador PetroPiar como plantilla para generar mesoporosidad en la zeolita. El coque fue en primer lugar caracterizado. Luego se procedió a moler en una licuadora a 900rpm por un tiempo de 250s aproximadamente, para tamizar en cuatro porciones:

- ❖ Mayor a 75 micras
- ❖ 75 micras (75 y 53micras)
- ❖ 53micras (53 y 38 micras)
- ❖ Y menor a 38 micras

La porción menor de 38 micras fue utilizada para realizar la síntesis de la zeolita ST-5, siguiendo el esquema de la figura 19, Las cantidades de reactivos fueron calculadas para obtener 2 litros de mezcla de síntesis. La mezcla fue distribuida en cuatro reactores, agregando a cada uno de ellos una cierta cantidad de coque:

- ❖ Reactor 1: de control (sin coque), denominado CP-SNM 11
- ❖ Reactor 2: se le añadió 37,64 g de coque, cuyo producto de reacción se denominará (CP-SNM12)
- ❖ Reactor 3: se le añadió de 10,87g coque, cuyo producto de reacción se denominará CP-SNM 13)
- ❖ Reactor 4: se le añadió 5 g de coque, cuyo producto de reacción se denominará CP-SNM 14)

La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo a presión autógena (aprox. 100 psi) en un reactor de 300 mL de capacidad, a una temperatura de 170 °C, durante 44 h bajo agitación de 400 r.p.m. El producto de la reacción se filtra y se lava con agua destilada hasta pH neutro, se seca a 120°C y se identifica por Difracción de Rayos X.

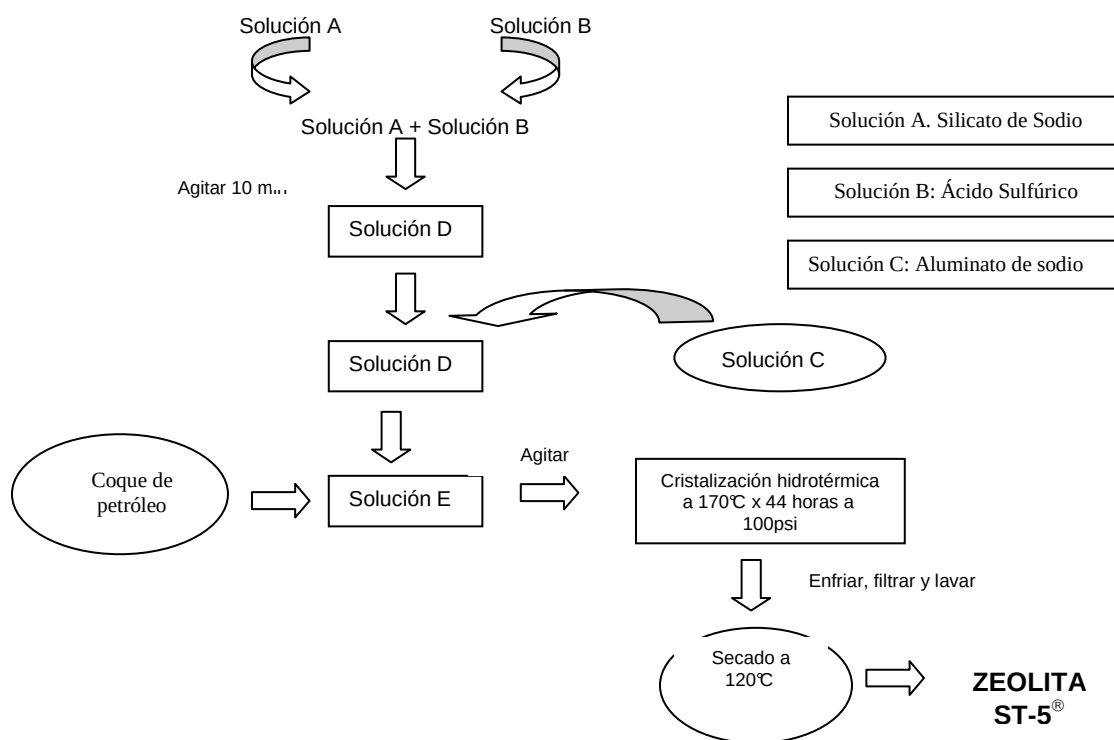


Figura 19 Esquema de síntesis para la ST-5® agregando coque de petróleo

V.3.2 Tratamiento alcalino de la zeolita sintetizada:

Se realizó un diseño de experimentos del tipo 2^n con tres variables ($n=3$) [49]:

- i) U1= La concentración de la solución de NaOH (0,2-0,5M)
- ii) U2=Temperatura de tratamiento (35-85°C)
- iii) U3=Tiempo de tratamiento (30-180 min)

La relación sólido/líquido usada fue 0,033g/mL. En la figura 20 se presenta una imagen del equipo usado y en la tabla 15 se muestra la matriz de experimentos realizados, indicando los valores de las variables.

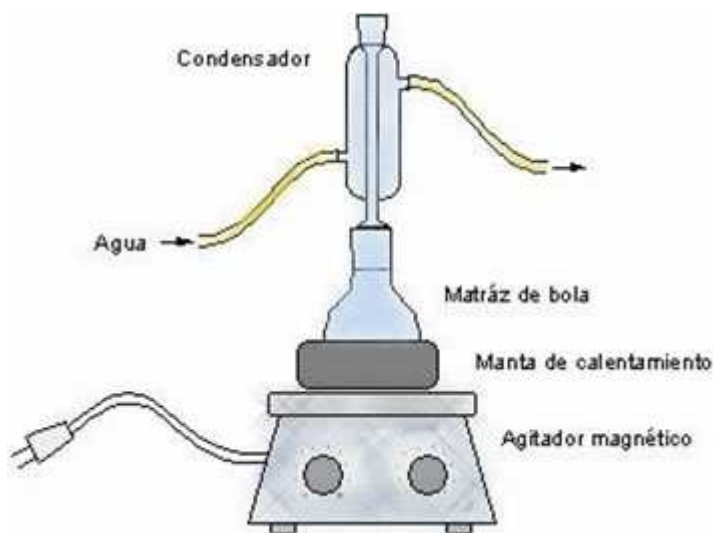


Figura 20 Sistema de reflujo utilizado para los intercambios con NaOH

Los niveles y factores aplicados en la metodología fueron reportados por Groen y col. [40] quienes consideran estos parámetros para optimizar el desarrollo de mesoporos en el proceso de extracción de silicio en zeolitas MFI. La referencia [40] parte de zeolitas en su forma amónica que son tratadas con NaOH y luego son intercambiadas nuevamente con amonio para finalmente ser calcinadas. Es importante mencionar que en la presente investigación se realizará el proceso de extracción de silicio a zeolitas sódicas, tal y como se obtienen al sintetizar con la intención de disminuir el número de operaciones unitarias involucradas en el proceso.

De acuerdo a lo descrito, este tipo de diseño genera 8 combinaciones, las cuales pueden ser representadas por un cubo, como se aprecia en la figura 21.

Se usará la notación geométrica "+,-" para identificar las combinaciones de los tratamientos. Es importante mencionar que se realizará una réplica a cada una de las combinaciones. Así los experimentos quedarán determinados según las condiciones indicadas en la Tabla 15.

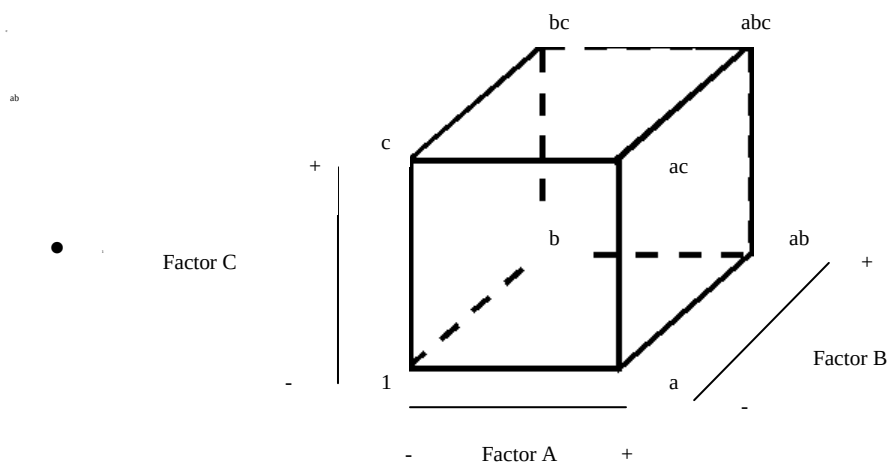


Figura 21 Diseño Factorial 2^3 .

Tabla 15 Matriz de experimentos y condiciones experimentales utilizadas para cada uno de los ensayos.

Exp.	U1	U2	U3	U1 (M)	U2 (°C)	U3 (min)
1	-	-	-	0,2	35	30
2	+	-	-	0,5	85	30
3	-	+	-	0,2	85	30
4	+	+	-	0,5	85	30
5	-	-	+	0,2	35	180
6	+	-	+	0,5	35	180
7	-	+	+	0,2	85	180
8	+	+	+	0,5	85	180

V.4 Obtención de la forma amónica y protónica de los materiales

Una cantidad determinada de sólido se pone en contacto con una solución de NH_4NO_3 1M a 60 °C, por 2 h a 700 rpm. El producto resultante se filtra y se lleva a pH neutro por medio de lavados con agua destilada y se seca toda la noche a 120°C. Este material se calcina siguiendo la rampa de temperatura mostrada en la figura 22.

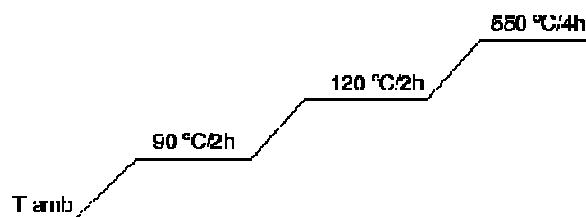


Figura 22 Rampa de temperatura para la calcinación de los sólidos.

Una vez obtenida la matriz experimental, los datos se procesaron usando un software para el análisis de datos estadísticos (MINITAB)

V.5 Caracterización de los sólidos.

Las técnicas de caracterización de catalizadores son diversas, y forman las herramientas a las que recurre el investigador en su afán de identificar y comprender el funcionamiento de los sistemas catalíticos, sobre todo de sólidos.

Estas técnicas permiten conocer cuali y cuantitativamente la arquitectura de las unidades de construcción del sólido (su composición global o promedio), conocer estas estructuras nos lleva a la identificación microscópica de sus átomos, sus arreglos (cristalinos o amorfos) y la naturaleza de sus fases. De aquí, la investigación puede llevar a la descripción de tamaño y forma de dichas fases, coordinación, entorno químico etc. Estas características indican si el sólido es poroso, con lo cual se medirá el área específica total y si es el caso la distribución de tamaño de estos poros, si la superficie es ácida o básica, si se incorpora uno o más metales cómo se encuentran estos en la superficie (aglomerados, dispersos o formando aleaciones). Además de realizar la actividad catalítica para saber la conversión y selectividad hacia el producto de interés.

Básicamente la caracterización de catalizadores proporciona tres informaciones:

- Composición y estructura química.
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad catalítica

Brevemente se describirá cada una de las técnicas empleadas describiendo algunos aspectos generales y detallando la metodología en cuanto a equipos, materiales y/o cantidades usadas en la realización de este trabajo.

V.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Aspectos Generales

Las medidas de difracción de sólidos se realizada induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales difracta una longitud λ de rayos X definida. El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espaciado interplanar d , por medio de la ley de Bragg, ver figura 23:

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

donde n es un entero que representa el orden de la difracción. Los requisitos para la difracción son: i) que el espaciado entre las capas de los átomos sea el mismo que el de la longitud de onda de la radiación y ii) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular.

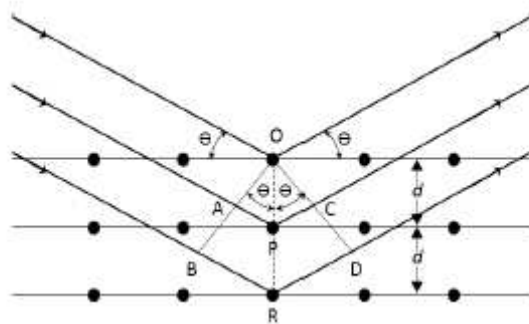


Figura 23 Interacción de los rayos X con los átomos que conforman un material

Del patrón de rayos X se puede obtener varias informaciones, como:

- Las posiciones angulares de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y el contenido de la celda unidad.
- La intensidad de las líneas de difracción, que dependen del tipo de átomo, arreglo y orientación de la partícula.
- La forma de las líneas depende del tipo de equipo utilizado

La mayoría de las sustancias presentan un patrón característico de rayos X, siempre y cuando esta sustancia esté determinada por una estructura cristalina. Este patrón corresponderá a su huella distintiva, lo que permitirá su identificación en su estado puro o como parte constituyente de una mezcla. Generalmente, para identificar las fases obtenidas se utiliza una base de datos *Joint Commitee for Power Diffraction Sources* (JCPDS) de la *International Center for Diffraction Data* (ICDD). En estas fichas se encuentran: los índices de Miller de los planos, los ángulos de difracción, las intensidades, espaciados reticulares así como otras características como: color, composición, punto de fusión, densidad y las condiciones en que se realizó el análisis [82].

Metodología

Preparación de la muestra:

La muestra se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De ésta forma se garantiza que todos los cristales de la muestra estén orientados en todas las direcciones posibles. La muestra se coloca en un porta muestra y se ubica horizontalmente.

Descripción del equipo utilizado:

Se utiliza para el análisis un equipo PANalítica X'Pert.Pro operado bajo las siguientes condiciones:

- Ánodo de Cu
- Voltaje del generador: 45 kV

- Corriente: 40 mA
- Tiempo de intervalo: 15,5038 s.
- Intervalo: 0,0170 2θ
- Intervalo angular: 5 a 60 2θ

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, ellas presentan patrones característicos de rayos X, los cuales pueden ser utilizados:

- Cualitativamente: para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas. Adicionalmente identificar materias primas
- Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de celda unitaria al sintetizarlas o por métodos post síntesis. También se pueden determinar cuantitativamente las fases zeolíticas y no zeolíticas. Además de obtener información del ancho de los picos, ya que al ser estos muy definidos indicaría la obtención de cristales grandes.
- Para la cuantificación aproximada de las mezclas MOR/MFI. En este caso, se tomaron las líneas de DRX mostradas en la tabla 16.

Tabla 16 Picos empleados para el cálculo de las fases cristalinas MFI y MOR

Señal 2θ ST-5	Señal 2θ MOR
7.7287	9.75
8.6697	22.1937
22.8624	25.5368
23.0899	26.1939
23.4762	27.777

Los sólidos obtenidos en las síntesis realizadas son identificados mediante el patrón de DRX, por comparación con las fases puras. En la figura 24, se presentan los patrones DRX de las fases MOR y MFI, según [22] Estas dos fases son las esperadas en el sistema estudiado.

Una vez ubicadas las líneas de difracción, se suman las intensidades de todas las líneas de DRX correspondiente a cada fase, tomando este valor como el total de las intensidades. Luego se suman las intensidades de las señales de cada una de las fases por separado y se divide entre el valor calculado en el punto anterior. Al multiplicar el valor por 100 se obtiene el porcentaje en el cual cada fase se encuentra en la mezcla

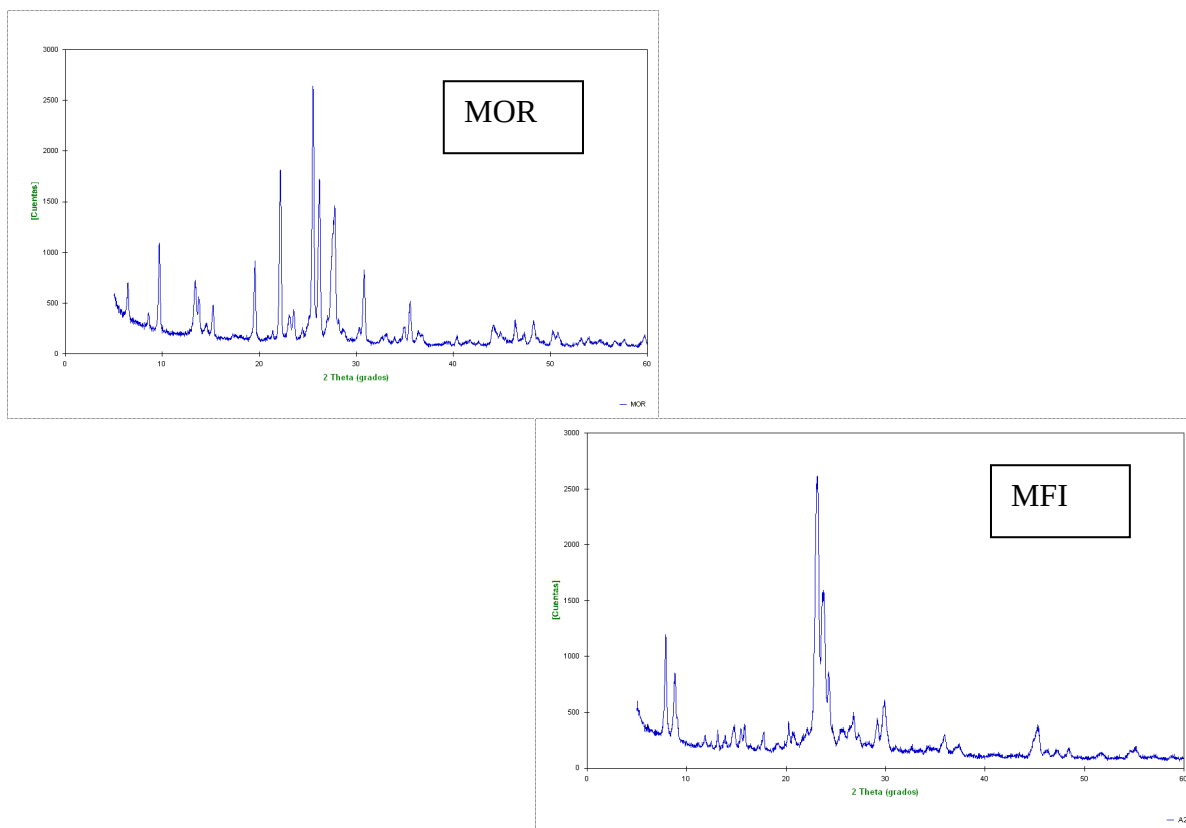


Figura 24 Patrones de DRX de las fases puras

V.5.2 Análisis Químico:

Aspectos generales

En esta sección se identificará el o los elementos que constituyen una muestra, bien de forma cualitativa (identificación) o cuantitativa (determinación) con la finalidad de conocer la composición de la materia. Los métodos utilizados para ello son diversos y en muchos de los casos es necesario plantearse las siguientes preguntas:

- ¿Qué necesito saber de la muestra?
- ¿Es necesario un análisis cualitativo o cuantitativo?
- En el caso de un análisis cuantitativo, ¿qué precisión requiere?
- ¿Se trata de un componente mayoritario o de trazas?
- ¿De cuánto material dispongo para realizar el análisis?
- ¿Puedo utilizar un método destructivo, o debe conservarse la muestra?
- ¿Cuál es la composición de la matriz?

Particularmente, en la realización de este trabajo se utilizarán técnicas analíticas que involucra la destrucción de la muestra para lo cual utilizaremos espectroscopia de plasma inductivamente acoplado (ICP), específicamente se utilizará el plasma

como fuente de ionización junto a un espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES). La técnica consiste en la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización que forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómica de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por un sistema informático [83].

En algunas muestras puntuales se hará uso del microscopio para el análisis elemental (semicuantitativo) dada la cantidad de muestra disponible para el análisis. Se especificará su uso durante la discusión de los resultados.

Metodología

El análisis químico se utilizó, para determinar cuantitativamente la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sodio, de las zeolitas antes y luego del intercambio protónico. Los sólidos se sometieron a un proceso de digestión en HNO_3 , HCl y HF , por una hora bajo calentamiento y posteriormente se llevaron a un volumen definido diluyendo con agua. El equipo empleado es un espectrómetro VARIAN, Modelo 50 Vista Pro CCD con Sistema de Detección múltiple simultánea, lo cual permitió obtener la señal característica de los elementos, siendo la concentración proporcional a la intensidad detectada.

V.5.3 Propiedades Texturales:

Aspectos Generales

La determinación de las propiedades texturales se realizó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, medidas a -196°C . Una isoterma es una medida de la cantidad molar de gas adsorbida o desorbida a una temperatura constante T por una superficie desgasificada, como una función de la presión del gas. Cuando ésta prueba se realiza sobre sólidos se hace a temperatura criogénica, comúnmente usando nitrógeno como adsorbato.

Las isothermas de adsorción siguen generalmente una de las seis formas establecidas por la IUPAC, figura 25 [84].

- Isoterma de tipo I: son características de adsorbentes que poseen microporos o poros muy pequeños.
- Isothermas de tipo II y IV: son indicativas de adsorbentes no porosos o adsorbentes que presentan poros relativamente grandes (mesoporos). En la isoterma tipo IV que se muestra en la figura 25, se observa un aumento rápido del volumen de gas adsorbido (V_a) en la zona intermedia de presión relativa y un ciclo de histéresis ancho el cual implica que la desorción no

ocurre por la misma vía de la adsorción; este comportamiento es típico de materiales mesoporosos y macroporosos. Mientras más pronunciado sea el ancho del ciclo de histéresis mayor será la diferencia entre el proceso de evaporación y el de condensación; procesos que se dan como consecuencia del aumento de las fuerzas atractivas que sufren las moléculas de adsorbato encerradas en las paredes de un poro.

- Isotermas tipo III y V: aparecen bajo condiciones donde las moléculas adsorbidas tienen mayor afinidad entre ellas mismas que las que tiene por el adsorbente.
- Isotermas tipo VI: Se conoce también como isoterma “tipo escalonada” 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 absorbente.

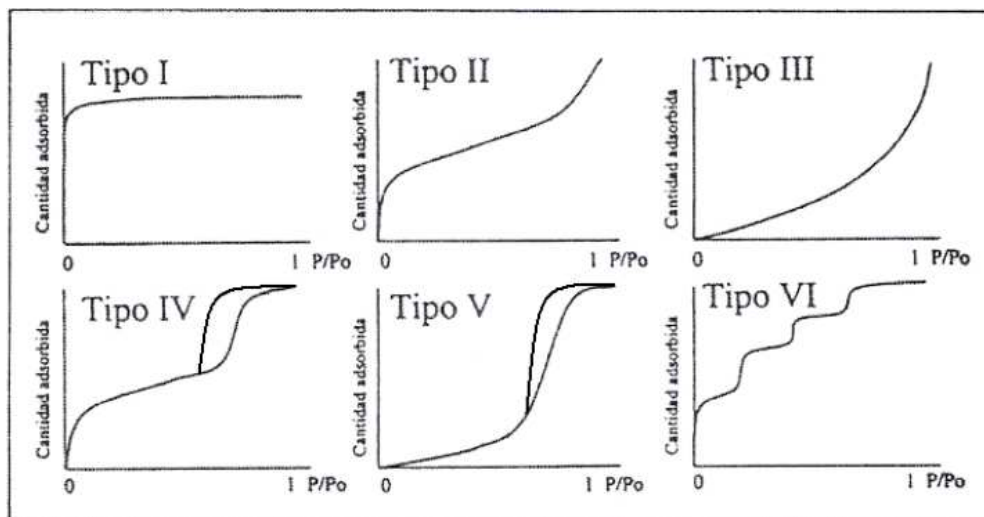


Figura 25 Clasificación de las Isotermas de adsorción según la IUPAC

La mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC. Las isotermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isotermas tipo A, E y B respectivamente, presentadas en la figura 26. La H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, el tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un “plateau” pronunciado. El tipo H3 y H4 no presentan un “plateau” a presiones altas, por lo que a veces se dificulta determinar la rama de desorción. Cada una de estas isotermas está asociada con una o varias estructuras porosas, por ejemplo, la isoterma H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros abiertos y cerrados) o

aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

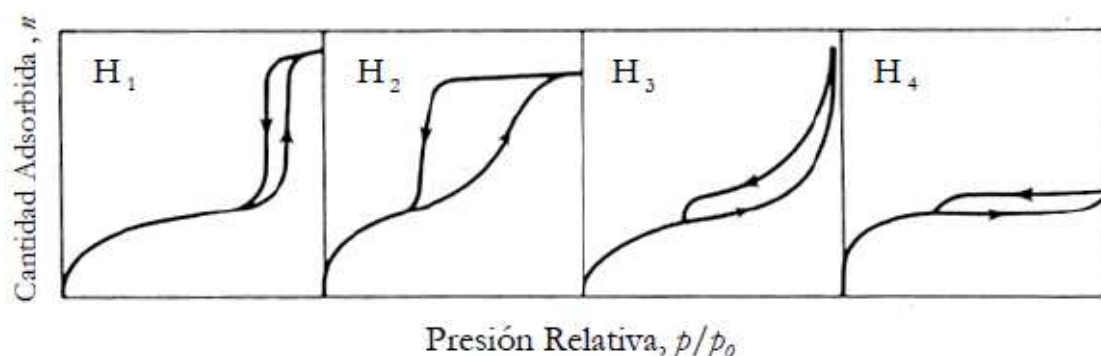


Figura 26 Tipos de histéresis según la IUPAC

La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen el tipo H2. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas. El tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poro está en el rango de los microporos. En efecto, la geometría y el tamaño de los poros afectan la forma de la isoterma. En la figura 26 se muestra la clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

Metodología

El equipo empleado para esta determinación, fue un Micromeritics TriStar 2400. El pretratamiento de las muestras fue el siguiente:

- Temperatura: 300°C
- Vacío aprox.: 0,2 milibarr
- Tiempo: 4 horas
- Las medidas de área se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno (N₂) líquido, es decir, -196°C.

Para todos los sólidos reportados se considera el método t-plot para discriminar entre micro y mesoporosidad [85]. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [86] fue aplicado para determinar el área específica del material. La distribución de tamaño de poro se obtiene aplicando el modelo de Barret-Joyner-Halenda [87] para la rama de adsorción de la isoterma [88].

V.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):

Aspectos generales

Esta técnica se emplea para la observación, caracterización morfológica y microanálisis superficial de los sólidos catalíticos en estudio a escala nanométrica

y micrométrica, pudiendo lograr imágenes topográficas magnificadas en un rango de 100-200.000x. Esto se logra enfocando la muestra con un haz de electrones acelerado con una energía de excitación que está entre 0,1KV hasta 30KV.

La interacción de los electrones con la muestra produce diversas señales como: electrones secundarios, electrones electrodispersados, absorción de electrones, emisión de rayos X y emisión de electrones Auger [89].

- Electrones secundarios: la muestra emite electrones debido a la colisión del haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución Secondary Electron Image (SEI), la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.
- Electrones retrodispersados: algunos de los electrones primarios son reflejados o retrodispersados luego de interaccionar con la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie Backscattered Electron Image (BEI)
- Absorción de electrones: la muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición, esto produce la diferencia de contraste en la imagen.
- Emisión de rayos X: cuando los electrones internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda está relacionada con la composición de la muestra, permitiendo realizar análisis químico mediante espectroscopía por dispersión de energía y de longitud de onda (EDS y WDS)
- Emisión de electrones Auger: cuando un electrón es expulsado del átomo, un electrón más externo puede saltar al interior para tapar la vacancia, resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa (electrón Auger). Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Una de las desventajas de esta técnica es que la muestra requiere ser conductora, sin embargo, para lograr que las muestras sean conductoras se puede recubrir con una capa de un metal, comúnmente se utiliza el oro

Metodología

Los estudios de MEB, fueron realizados en un equipo Marca FEI, Modelo Quanta FEG 250, el cual viene equipado con un filamento de Emisión de Campo que garantiza una mejor resolución que los microscopios convencionales. Finalmente,

la muestra se llevó al microscopio electrónico de barrido trabajando en modo de alto vacío. Los detalles en cuanto al detector utilizado, uso de recubrimiento, etc., serán discutidos en la presentación de cada resultado.

V.5.5 Espectroscopia infrarroja (IR)

Aspectos generales

El espectro infrarrojo abarca la radiación de longitud de onda que está entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponde a longitudes de onda que están entre 0,78 a 1000 μm . La región infrarroja puede dividirse en tres: cercano, medio y lejano. En la tabla 17, se muestran los límites aproximados entre cada uno de ellos.

La espectroscopia infrarroja se basa en la excitación de los modos vibracionales y rotacionales de los átomos al ser irradiados con una radiación infrarroja. La molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de los movimientos de vibración y rotación. Si la frecuencia de la radiación coincide con los modos de vibración y rotación tiene lugar la transferencia de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular y la consecuencia es la absorción de la radiación [90].

Tabla 17 Regiones y límites del espectro infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

La espectroscopia IR se utilizará como técnica de caracterización estructural, de grupos OH y de acidez por adsorción de piridina como molécula sonda.

Caracterización estructural

Existe una correlación empírica entre los resultados estructurales y el patrón de rayos X. Cada zeolita presenta un espectro típico, sin embargo, existen características comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y que contienen el mismo tipo de subunidades estructurales tales como: dobles anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y abertura de poro. Las vibraciones estructurales pueden clasificarse [91]:

- o Vibraciones internas de los tetraedros TO_4 o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.
- o Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. No se asignan vibraciones individuales a los grupos SiO_4 y AlO_4 . Las vibraciones se asignan a los grupos TiO_4 y a los enlaces T-O, de forma tal que la frecuencia de vibración representa un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T.

La zona de vibración estructural está entre $300\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ y permite tener información sobre: modificaciones estructurales, relación Si/Al reticular y cambios en el orden estructural.

Caracterización de Grupos OH

Hay una región del infrarrojo que corresponde a la vibración de los grupos OH, comprendida entre $3550\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Muchos autores hacen referencia a estas bandas [92], enfocándose principalmente en las asociadas a enlaces tipo puente Si-(OH)-Al, asociados a los sitios ácidos Brönsted, figura 27.

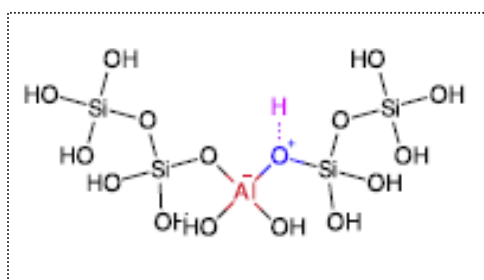


Figura 27 Enlace tipo puente entre silicio y aluminio en una zeolita, asociado a una frecuencia de vibración de 3610cm^{-1}

Otros autores [93] hacen mención a una banda menos intensa centrada alrededor de 3745cm^{-1} asociada a enlaces de grupos silanoles. Estos silanoles, según la literatura proveen información acerca de las zeolitas: algunos asocian la intensidad de esta banda con la cristalinidad y tamaño de las partículas [94], una parte de estos grupos silanoles los asocian con defectos en el cristal [95], otros autores refieren que estos silanoles pueden tener propiedades ácidas [96]

Caracterización de sitios ácidos Brönsted y Lewis por adsorción de piridina

La adsorción de piridina en una zeolita y posterior cuantificación usando espectroscopia infrarroja es una forma de cuantificar los sitios ácidos y conocer su

naturaleza, además de tener una idea del desempeño de ésta como catalizador ácido.

La piridina se utiliza comúnmente ya que es capaz de interactuar con los sitios ácidos Brönsted (para obtener iones piridinio) y Lewis (a través del átomo de nitrógeno). La interacción de la molécula de piridina con cada uno de los sitios ácidos aparece reflejada en las bandas en diferentes bandas del espectro, en la región de $1400\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ correspondiente a modos de vibración del anillo de piridina. Estos modos de vibración poseen frecuencias de vibración características, que dependen de la naturaleza de los sitios ácidos que interactúan con piridina, y esto permite el análisis simultáneo, cualitativo y cuantitativo, de todos ellos [97]. Una representación esquemática de la interacción de piridina con sitios ácidos de Brönsted y Lewis es mostrada en la figura 28.

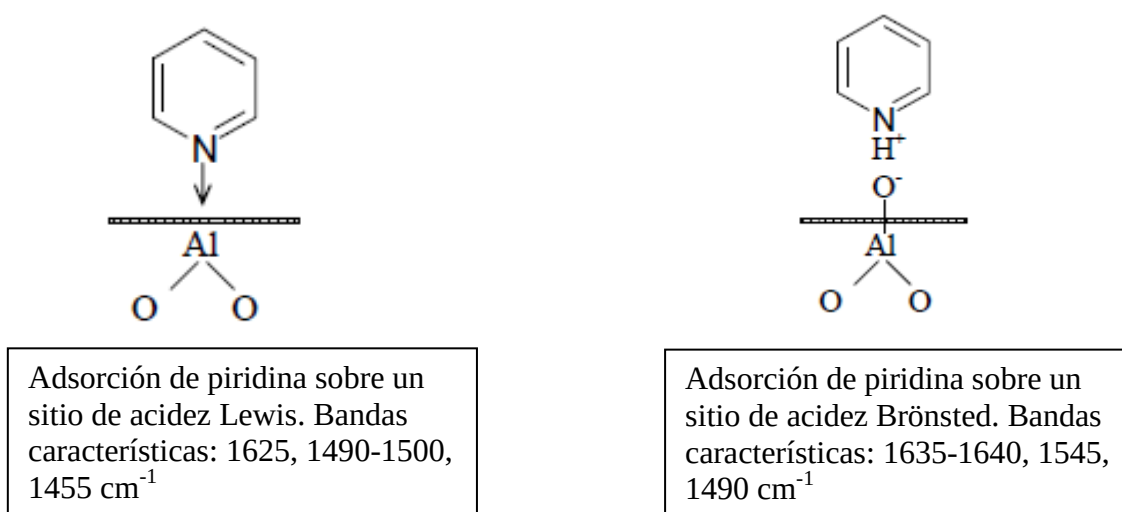


Figura 28 Interacción de la piridina con los diferentes sitios ácidos presentes en la superficie de una zeolita

Metodología

Determinación de estructurales

Para tomar los espectros estructurales en el infrarrojo se utilizó la técnica de “pastillas de KBr” donde 1mg de zeolita fue mezclado con 199 mg de bromuro de potasio (dilución 1:200 con KBr). Una porción de esta mezcla fue sometida a una presión de 5 ton hasta formar una pastilla de aproximadamente $1,5\text{ cm}$ de diámetro que se colocó en un espectrómetro marca Perkin-Elmer 1750 bajo las siguientes condiciones:

- Resolución espectral: 4 cm^{-1}
- Intervalo: 2 cm^{-1}
- N° de scans: 100

- Región observada: 4000 a 450 cm^{-1} .

Determinación de acidez por adsorción de piridina seguido por IR

Para determinar la acidez, se prepararon pastillas auto-soportadas de los catalizadores que fueron empacadas en una celda especial que permitió el calentamiento y evacuación in-situ de la muestra. La celda estaba equipada con ventanas de CaF_2 mantenidas en un sistema de vidrio Pirex. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro Pelkin-Elmer modelo FTIR Spectrum GX, entre un rango de frecuencia de 4000 - 400 cm^{-1} , una resolución de 4,0 cm^{-1} y un promedio de 60 barridos acumulados por espectro.

Las muestras fueron activadas o pretratadas calentándolas a una velocidad de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo vacío de 10^{-6} mbar hasta 120 $^{\circ}\text{C}$ por 5 horas y luego a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. Finalizado este proceso, se tomó el espectro base que, al mismo tiempo, contiene la respuesta de la vibración de los grupos OH. Posteriormente, la Piridina fue introducida en el sistema a temperatura ambiente, admitiendo vapores del reactivo a la celda por un tiempo de 30 min, y luego se desorbió por 1h bajo un vacío de 10^{-6} mbar aplicando una temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$. Seguidamente, se tomó el espectro IR de la muestra así tratada y el número de sitios ácidos Lewis y Brönsted totales contenidos en el sólido fueron determinados mediante un apropiado tratamiento de los datos. El mismo protocolo de desorción de piridina se empleó sobre la misma porción de muestra a 350 y 500 $^{\circ}\text{C}$. La cuantificación a las tres temperaturas se llevó a cabo integrando el área bajo las bandas a 1450 y a 1550 cm^{-1} asignadas a sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted respectivamente, y aplicando la Ley de Beer según la ecuación 2.

$$A = \epsilon c D$$

Ec 2

Donde:

A = absorbancia, $\log_{10}(I_0/I)$, donde I_0 e I corresponden a las intensidades de radiación incidente y transmitida.

ϵ = coeficiente de extinción molar.

c = concentración en moles por litro.

D = longitud de la celda.

Para el cálculo se empleo el coeficiente de extinción molar reportado por [98] el cual fue determinado asumiendo que no depende del soporte y/o de la fuerza de los sitios ácidos.

V.6 Pruebas de actividad de los catalizadores utilizando la reacción de alquilación de benceno con etileno

Condiciones de reacción

Las pruebas de actividad se centraron en la selección y evaluación de los catalizadores sintetizados y modificados, frente a la reacción modelo alquilación de benceno con etileno para la obtención de etilbenceno como producto de interés. Las pruebas fueron realizadas en un sistema de flujo continuo de los reactivos sobre un lecho catalítico fijo.

Antes de comenzar la reacción el catalizador a evaluar es sometido a un pretratamiento que consiste en la activación de los sitios disponibles para la reacción mediante la desorción de agua y gases que se encuentre previamente adsorbidos. Este pre-tratamiento se puede observar en la figura 29.

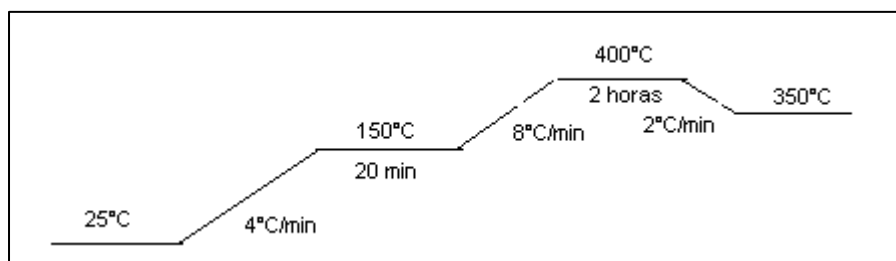


Figura 29 Protocolo de activación de los catalizadores antes de la reacción

Para llevar a cabo esta reacción se instaló una planta de acuerdo al esquema mostrado en la figura 30, cerrando el flujo de N_2 . Los productos gaseosos son inyectados en línea al cromatógrafo de gases, mientras que los productos líquidos se colectan en un vial, ambos productos se colectan cada 45 minutos. Posteriormente los productos líquidos son inyectados en otro cromatógrafo.

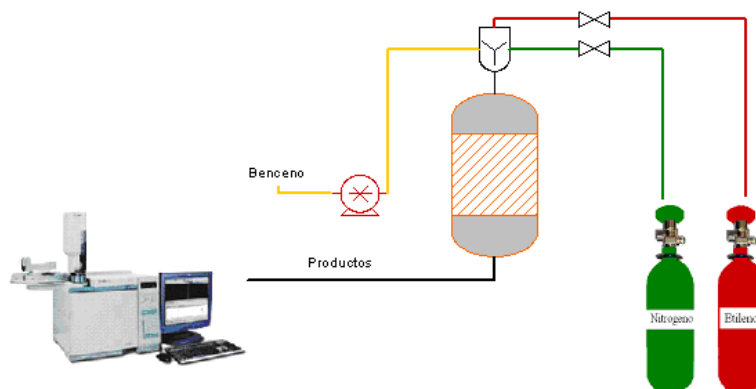


Figura 30 Esquema de la planta utilizada para las pruebas de alquilación

Una bomba Isco fue cargada con benceno el cual ingresa al reactor con un flujo de 0,17mL/min. Tomando en cuenta la densidad del benceno, y realizando los cálculos correspondientes, se puede determinar la masa del reactivo que ingresa al reactor por unidad de tiempo. A su vez, usando el valor de la masa molar del benceno, se determinan los moles que están presentes en el sistema por unidad de tiempo. Estos resultados pueden observarse en la Tabla 18.

Tabla 18 Cantidad de Benceno en reacción por unidad de tiempo

Flujo (mL/min)	Densidad (g/mL)	Masa/tiempo (g/min)	Masa molar (g/mol)	Moles/tiempo (mol/min)
0,17	0,8794	0,1494	78,1	$1,91 \times 10^{-3}$

La bombona de etileno se conecta al sistema y se ajusta el flujo de entrada al reactor en 9,5mL/min utilizando una electroválvula que previamente fue calibrada. Usando el volumen ocupado por un mol de gas ideal se obtienen los moles de etileno por unidad de tiempo que ingresaron al reactor, los cuales se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19 Cantidad de etileno en reacción por unidad de tiempo

Flujo (mL/min)	Volumen de un mol(mL)	Moles/tiempo (mol/min)
9,5	22400	$4,24 \times 10^{-4}$

Con estos datos se puede determinar la relación Benceno/Etileno (B/E) para la reacción de alquilación, la cual es aproximadamente 5:1. Se empleó como gas de arrastre nitrógeno a un flujo aproximado de 50mL/min durante el pretratamiento de la muestra. La temperatura de reacción es de 350°C [77]

La velocidad espacial brinda una relación entre la masa de reactivo que entra al sistema, y la masa de catalizador que se emplea. Para la reacción se considera la velocidad espacial horaria en peso de $14h^{-1}$ y una masa de catalizador de 0,50g. El tamaño de partícula escogido para este caso será entre 450 y 650µm, para evitar la obstrucción de las líneas que conectan el reactor con el cromatógrafo, debido a finos desprendidos del catalizador.

Calibración del cromatógrafo de gases

Los productos gaseosos son inyectados en línea mediante una tubería de acero inoxidable que se mantiene caliente para evitar que los productos condensen en la misma. Dicha conexión está a una temperatura de 150°C. El cromatógrafo

utilizado para la experiencia es un Agilent Technologies modelo 7890^a GC System, configurado a un Wasson ECE, con detector de ionización a la llama. Para la separación de los productos se utiliza una columna HP-AL/KCL cuyas dimensiones son 50m de largo, 0,53mm de diámetro interno y 15.00 μ m de film, calentando de a cuerdo a la rampa mostrada en la figura 31.

El análisis de los gases se realiza empleando un software de gases de refinería Agilent QuemStation, para determinar los tiempos de retención de los posibles compuestos de reacción y realizar la calibración al cromatógrafo, se inyecta una muestra patrón de gases de refinería. Los resultados se muestran en la tabla 20. Al tener caracterizados cada uno de los posibles picos, durante cada inyección se procede a identificar el compuesto y su respectiva cuantificación.

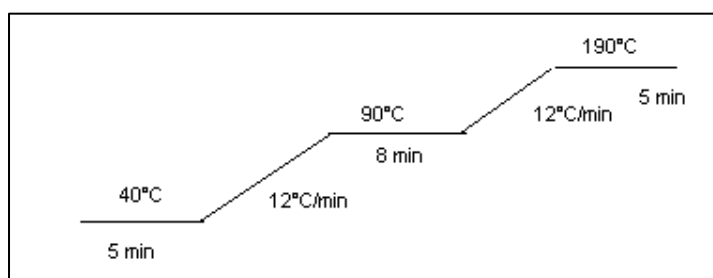


Figura 31 Rampa de calentamiento para separar los productos gaseosos

Calibración del cromatógrafo de gases para la identificación de los líquidos

Los productos líquidos se recogen cada 45 minutos en un vial previamente pesado, estos líquidos se condensan utilizando una mezcla de etilenglicol agua aproximadamente a 5°C. El análisis de las muestras se realiza en un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 6890N, que tiene acoplado un sistema de autoinyección modelo 7683B. El cromatógrafo está dotado de una columna PONA (P parafinas, O olefinas, N naftenos y A aromáticos) de fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano (DB-1), cuyas dimensiones son (100m x 0.25mm x 0,5 μ m), usando una rampa de calentamiento mostrada en la figura 32. La cuantificación se realiza utilizando un software DHA-Dragon.

Tabla 20 Composición molar del gas patrón de refinería y los tiempos de retención que presentan

Compuesto	%Molar	t _R
Hidrógeno	1,99	2,270
CO ₂	0,1	4,950
Metano	3,99	5,181
Etano	2,00	5,985
Etileno	2,99	6,826
Propano	2,99	8,541
Ar/Oxígeno	0,173	10,720
Propileno	6,99	11,245
Nitrógeno	68,06	11,330
Acetileno	1,01	12,100
Isobutano	1,99	13,318
n-butano	1,01	14,042
t2-buteno	0,998	18,386
1 buteno	0,998	18,682
isobutileno	1,020	19,128
c-2 buteno	1,00	19,762
isopentano	0,1	21,239
n-pentano	0,1	21,738
1,3butadieno	0,1	22,151
t-2penteno	0,1	23,450
2-metil-1-buteno	0,001	23,461
1-penteno	0,1	23,676
cis 2 penteno	0,1	24,248

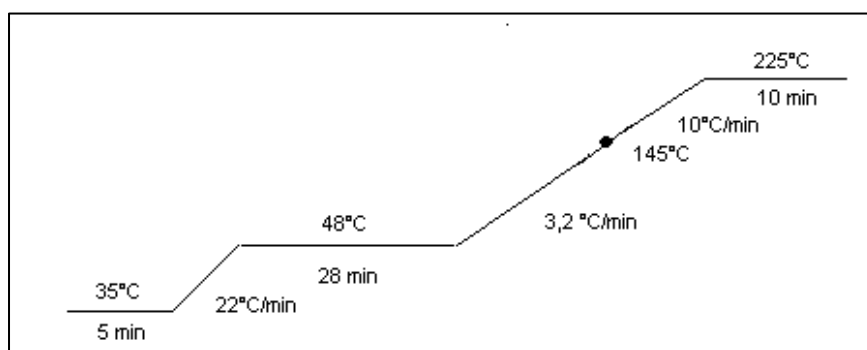


Figura 32 Rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo utilizado para separar líquidos PIONA

Cuantificación Global

Una vez que se identifican y se cuantifican los productos de reacción, tanto gaseosos como líquidos, se procede a realizar un balance global usando una hoja Excel para ello. Al conocer la masa de la alimentación que ingresa al sistema se obtiene por diferencia la masa de gas y se procede a cuantificar cada compuesto dentro de su fracción, bien sea gaseosa o líquida. La conversión del benceno y la selectividad hacia etilbenceno fue calculada de acuerdo a las ecuaciones 3 y 4 así como los rendimientos a gases y líquidos de cada catalizador evaluado, según las ecuaciones 5 y 6.

$$\% \text{ conversión de Benceno} = X_{\text{benceno}} = \frac{(M_{B0} - M_{Bf})}{M_{B0}} * 100 \quad \text{Ec 3}$$

$$\% \text{ Selectividad a etilbenceno} = S_{EB} = \frac{\text{Masa de etilbenceno}}{\text{Masa total de producto}} * 100 \quad \text{Ec 4}$$

$$\% \text{ rendimiento a gas} = \frac{\text{masa de gas}}{\text{masa alimentada}} * 100 \quad \text{Ec 5}$$

$$\% \text{ rendimiento a liquido} = \frac{\text{masa de liquido}}{\text{masa alimentada}} * 100 \quad \text{Ec 6}$$

VI. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 Síntesis con materia prima venezolana

La composición de la solución de silicato de sodio utilizada, fue suministrada por Glassven, al igual que la composición de LMD suministrada por CGV- Bauxilum (ver tabla 9). El licor LAD y las soluciones de aluminato de sodio preparadas disolviendo hidrato de aluminio en NaOH, fueron analizados por ICP, obteniendo los resultados indicados en las tablas 10 y 11. El hidrato de aluminio sólido fue analizado por DRX, obteniendo el patrón mostrado en la figura 33. En base a este patrón, la fase cristalina fue identificada como Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) con un 83% de probabilidad. (PDF-4 2011 de la ICDD). La literatura señala [99], que la Gibbsita se puede disolver entre 100 y 150°C y en un rango de soda cáustica de: 47-82 g $\text{Na}_2\text{O/L}$.

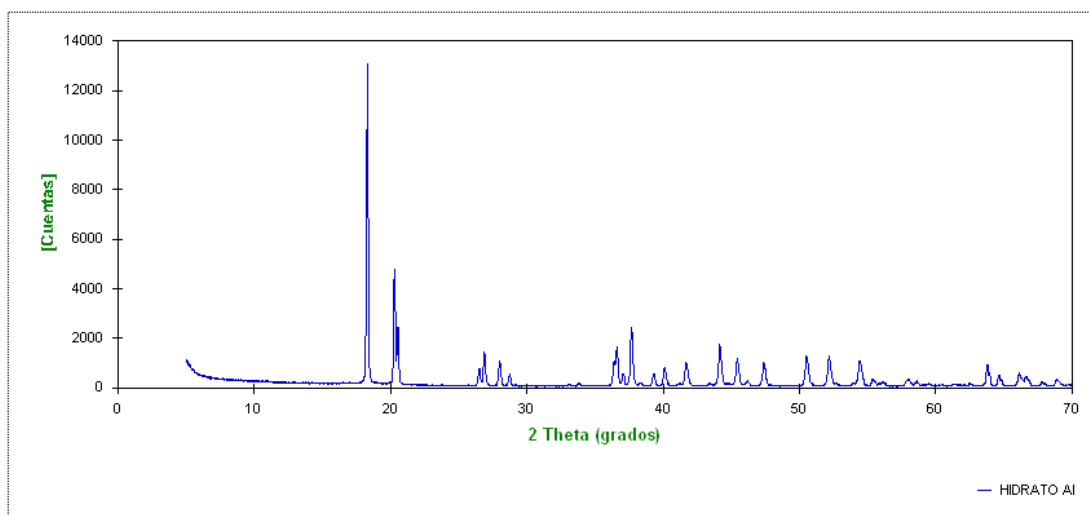


Figura 33 a) Patrón de difracción del hidrato de aluminio producido por CVG-Bauxilum b) Caracterización por DRX utilizando la base de datos cristalográficos PDF-4 2011 de la ICDD

Los patrones de DRX de las experiencias de síntesis con el LMD, indicadas en la tabla 13, se muestran en la figura 34, donde se observa en ambos casos líneas de DRX correspondientes a las fases MOR y MFI señaladas en la figura 34, probablemente la obtención de esta mezcla se debe a la elevada basicidad del licor. Ya para una tercera síntesis el LMD se encontraba precipitado, éste es un licor que se encuentra sobresaturado en iones aluminio. Se consideró no continuar la síntesis con este material, tomando en cuenta que sus características fisicoquímicas varían con el tiempo y se decide realizar diferentes experiencias con el licor a digestión (LAD) del cual CVG-Bauxilum no realiza una caracterización porque es una corriente que recircula dentro de la unidad.

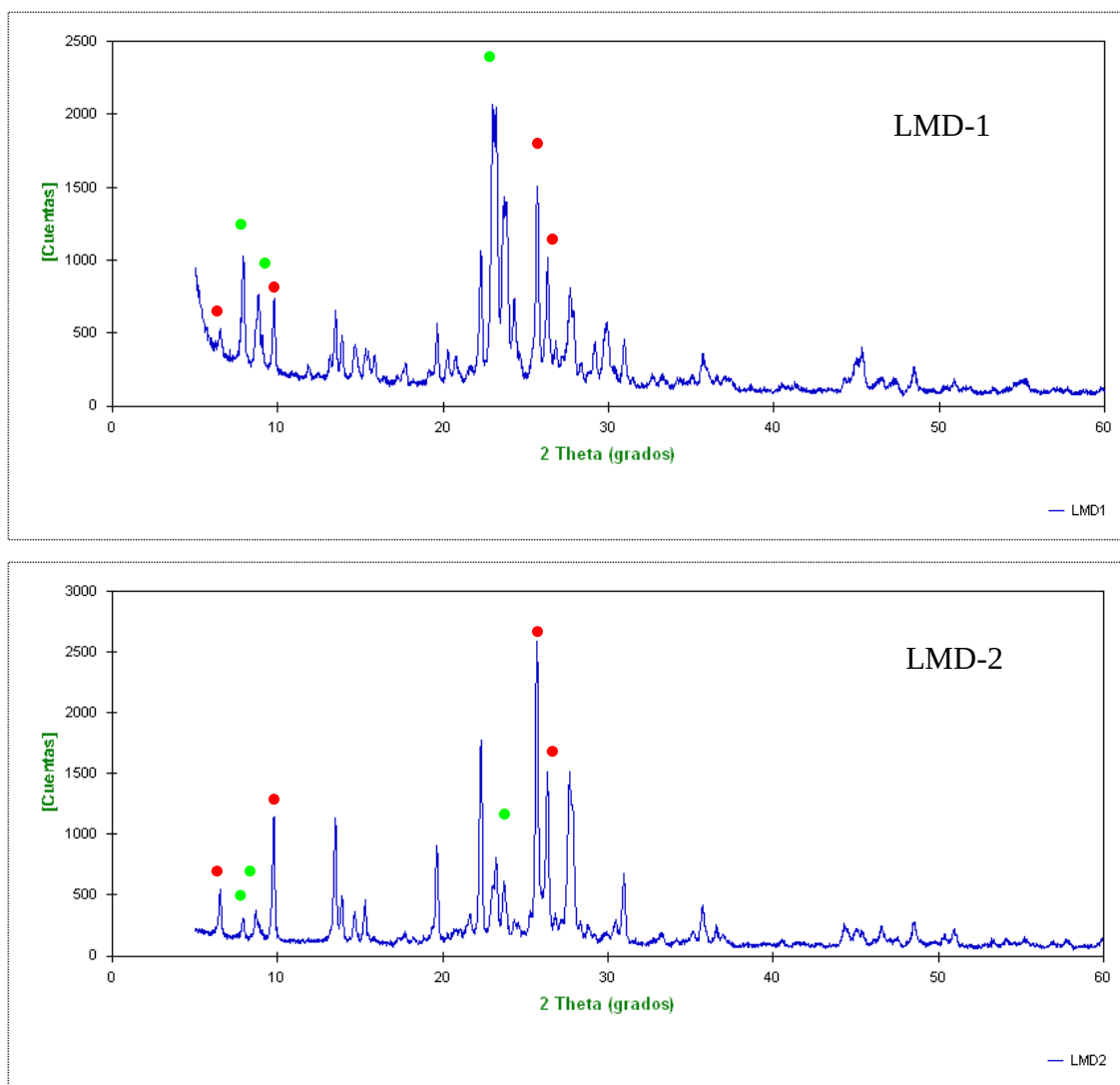


Figura 34 Patrones de DRX de los sólidos preparados en las experiencias con LMD. • Líneas de DRX de Mordenita • Líneas de DRX de MFI

En la figura 35, se muestran los diferentes DRX de las experiencias donde se usa LAD. Las primeras síntesis con LAD, se realizan utilizando el volumen de licor que contiene la cantidad de aluminio necesaria para obtener una zeolita de relación Si/Al 10 (38mL aproximadamente), y a condiciones de cristalización típicas para una ST-5 (44 horas y 170°C). Estas muestras corresponden a LAD-1 y LAD-2, cuyo producto de cristalización es Mordenita. Al comparar la basicidad de este licor con el LMD se observa que son prácticamente iguales. Se considera en este caso que al ser una solución menos saturada en aluminio conduce a la obtención de una fase pura tipo MOR.

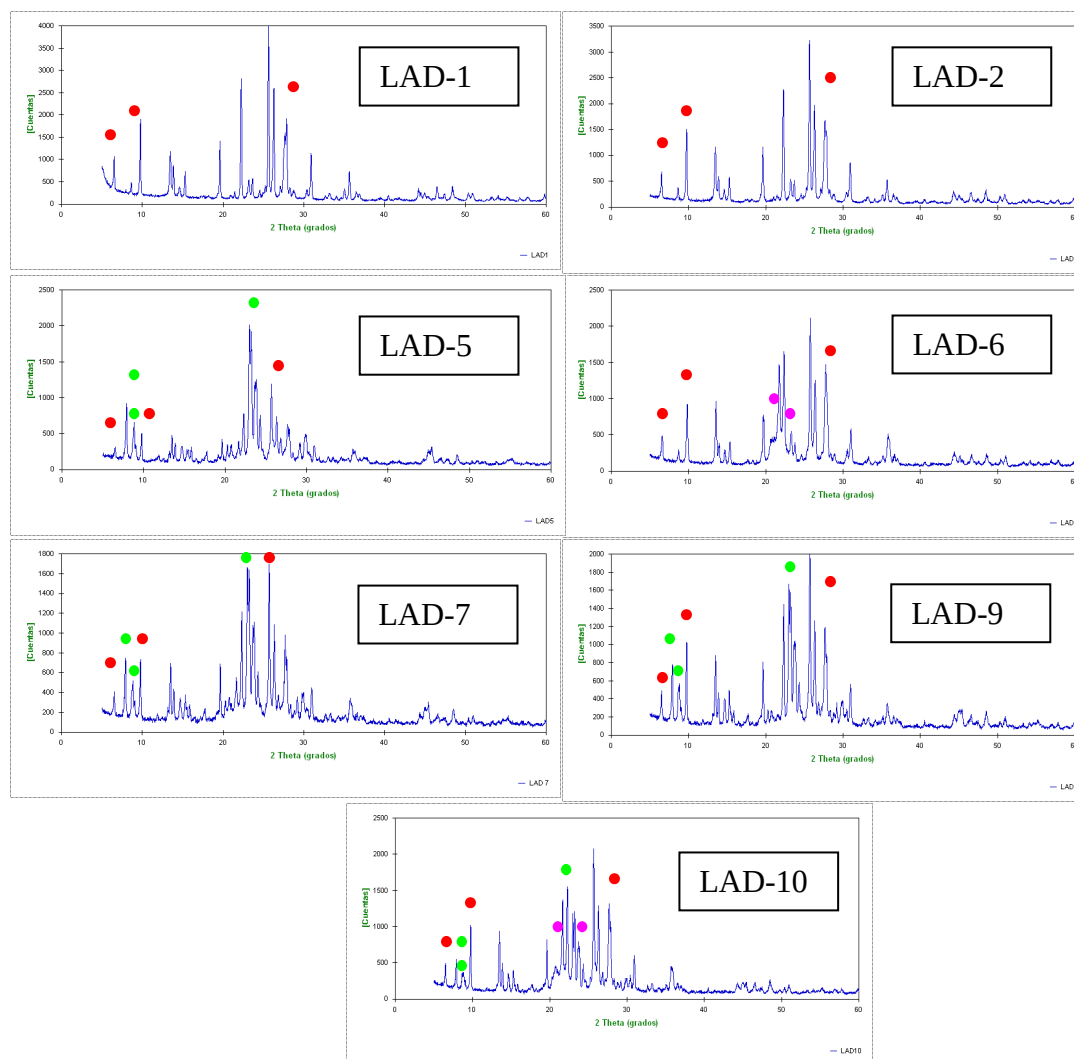


Figura 35 Patrones de DRX de los sólidos sintetizados con LAD • Líneas de DRX de Mordenita • Líneas de DRX de MFI • Líneas de DRX de Keatita

Posteriormente la metodología seguida fue sintetizar el gel y añadir ácido sulfúrico al final del mezclado hasta obtener un pH4 similar al que se obtiene en la síntesis con aluminato de sodio Strem que está alrededor de 8-9, es decir, bajando la concentración de Na_2O . Esta muestra corresponde a LAD-5 en cuyo gel de síntesis se añade por gotas ácido sulfúrico (3,8mL) hasta el pH deseado, y manteniendo las condiciones de cristalización. El sólido obtenido corresponde a una mezcla de MOR/MFI. Bajando más el pH final, añadiendo 4,6 mL de ácido e iguales condiciones de cristalización, se comienza a observar en el patrón de difracción una fase más densa (posiblemente Keatita [23]) y mordenita como producto de reacción (LAD-6). Entonces se disminuyó el tiempo de cristalización a 36 horas, considerando la secuencia de cristalización presentada por Machado y col [22], manteniendo la adición de 3,8mL de ácido al final de la mezcla. Esta muestra corresponde a LAD-7, el resultado obtenido mantiene mezcla de fases MOR/MFI.

LAD-9 corresponde a una síntesis donde se emplean condiciones similares a LAD-7 pero bajando 10°C a la temperatura de cristalización y manteniendo el tiempo de cristalización, en este caso permanece la mezcla de fases. LAD-10, se le adiciona 4,6mL de ácido sulfúrico y se disminuyó el tiempo de cristalización a 40 horas, obteniendo un sólido constituido por las fases MFI, MOR y fase densa posible Keatita. Para este momento ya el licor estaba empezando a precipitar abundantemente razón por la que no se continuó las síntesis con este material.

Tomando en cuenta que los licores son inestables en el tiempo, y que para trabajar con ellos es necesario realizar un estudio de estabilidad y considerando además que contienen un exceso de Na_2O en relación al requerido para la síntesis de MFI, se hace necesario neutralizar con cualquier ácido inorgánico como: clorhídrico, nítrico o sulfúrico (en este caso particular se neutraliza con ácido sulfúrico que es menos corrosivo) lo que genera una cantidad de Na_2SO_4 adicional.

Kang y colaboradores [10] realizan una investigación en la que la sal de sulfato de sodio (Na_2SO_4) tiene un efecto sobre la cristalización de ZSM-5 en un método de síntesis que está libre de templante. Ellos reportan que a medida que aumenta la presencia de sulfato de sodio, va desapareciendo la fase mordenita (incremento de ácido añadido) y comienza a aparecer la MFI, este resultado se obtiene al sintetizar geles de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30, 40 y 50, ya para geles cuya composición es de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 80 el resultado es MFI en el mismo rango de concentración estudiado para las relaciones antes mencionadas.

Otro material disponible de CVG- Bauxilum es el hidrato de aluminio, del cual también se nos suministró una muestra. En este caso, se disolvió el hidrato de aluminio (producto de la precipitación de los licores en el proceso Bayer) en dos muestras: SOL-1 y SOL-2. Con SOL-1 se obtiene mordenita, de acuerdo al patrón de DRX mostrado en la figura 36a. Usando la SOL-2, se obtiene la estructura MFI según el patrón de DRX mostrado en la figura 36 b. El sólido resultante se le denomina Bauxi-ST5(1) con las propiedades texturales indicadas en la tabla 21, junto con las propiedades de la mordenita obtenida con la SOL-1. La reducción de la concentración de Na_2O condujo a la obtención de la estructura deseada, este resultado demuestra que la síntesis de estructuras MFI con materia prima nacional es factible. Es importante mencionar que al finalizar la disolución del mencionado hidrato se observa que la solución resultante tiene un color pardo oscuro (figura 37 a) y que partes del reactor están más oscuras (figura 37 b), esto evidencia que durante la digestión hubo corrosión de los materiales.

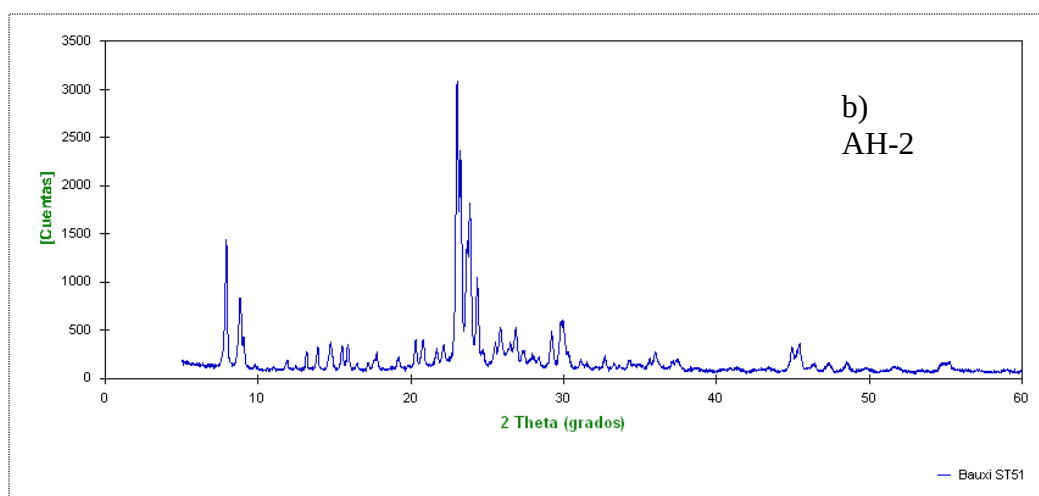
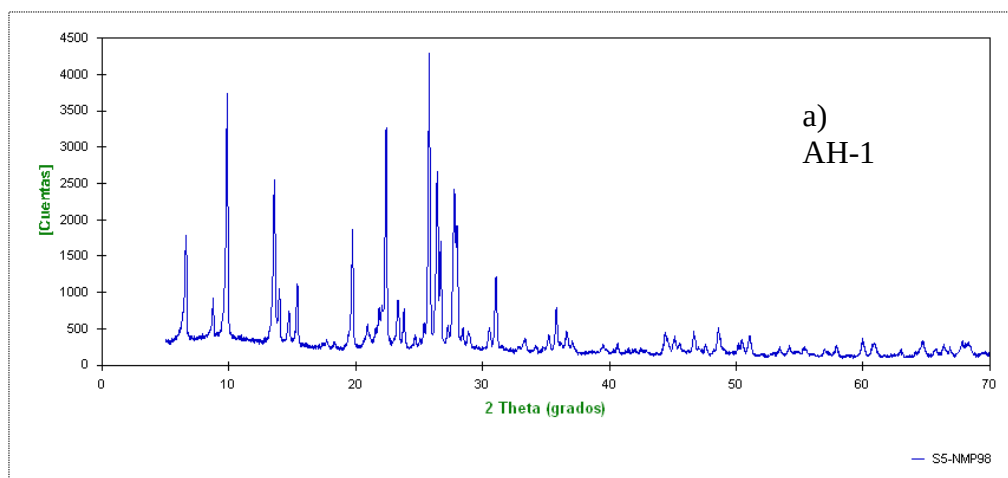


Figura 36 Patrones DRX de los sólidos preparados con las soluciones SOL-1 y SOL-2, a partir de hidrato de aluminio Bauxilum a) MOR(AH-1) y b) MFI (AH-2)

Tabla 21 Propiedades texturales de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum

Muestra	Área BET(m ² /g)	Área Ext(m ² /g)	Área Micro(m ² /g)	Vol Total (cm ³ /g)	Vol micro (cm ³ /g)
MOR	467	1	466	0,179	0,177
Bauxi-ST5 (1)	323	9	314	0,157	0,124

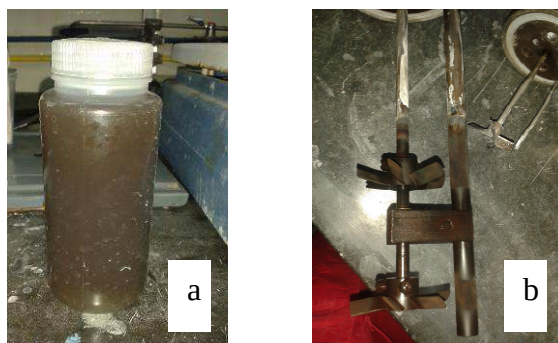


Figura 37 Material post disolución del hidrato a) Solución de hidrato disuelto b) Agitador mecánico luego de la disolución

Una vez obtenida la estructura de interés, se cuantifica la relación Si/Al y el porcentaje de sodio que poseen las MOR y Bauxi-ST5 (1) por ICP. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 22.

Tabla 22 Determinación de elementos por ICP de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum

Muestra	Si(%p/p)	Al(%p/p)	Na(%p/p)	Si/Al(molar)
MOR	40,62	3,45	4,12	11,41
Bauxi-ST5(1)	33,9	2,42	2,21	13,51

De acuerdo a este resultado, el sólido obtenido de estructura MFI no cumple con las especificaciones descritas en la patente 5360774 [5] en cuanto a la relación Si/Al. Dicha patente, reivindica la obtención de un sólido cristalino cuya relación Si/Al está entre 7-11, por lo tanto, Bauxi-ST5(1) no se debe clasificar como ST-5, sino como una estructura MFI de baja relación Si/Al.

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías realizadas a Bauxi-ST5(1) (Figura 38) muestran que está constituido principalmente por agregados de aproximadamente 25µm. Los agregados están conformados por granos que tienen forma similar a ladrillos de bordes redondeados. Estos granos miden 5 µm x 2,67 µm y con un espesor de 3,7 aproximadamente (Figura 38-a). Se logra distinguir otra morfología dentro de los agregados que puede describirse como finas láminas (Figura 38-b).

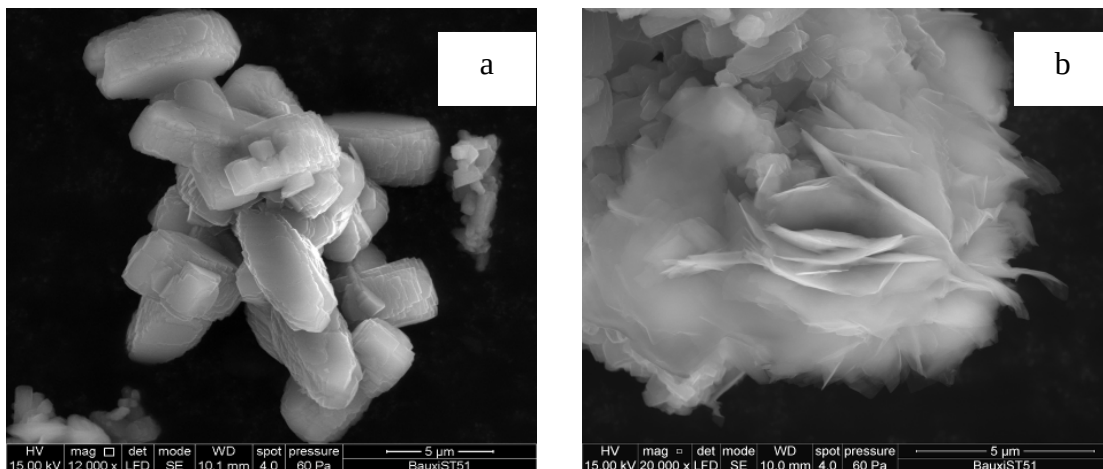


Figura 38 Micrografías de la MFI sintetizada con materia prima nacional Bauxi-ST-5 a) Morfología de granos b) Morfología de finas láminas

VI.2 Mezclas MFI/MOR

Calibración para determinación de la proporción de fases cristalinas en base a patrones de DRX.

Para la determinación de las proporciones aproximadas de las fases MOR y MFI en las mezclas mecánicas, se tomaron las intensidades de líneas de DRX indicadas en la tabla 16, tomando en cuenta que no hubiese coincidencia en los ángulos 2θ fijados. Aplicando esta metodología a las mezclas mecánicas, se realizó una curva de calibración para correlacionar las intensidades relativas de las líneas de cada fase (denominado como % Cuentas MOR) con el % de fase presente según la cantidad pesada para preparar las mezclas (denominado % peso MOR) esta curva es presentada en la figura 39. Los patrones de DRX de las mezclas mecánicas se presentan en la figura 40.

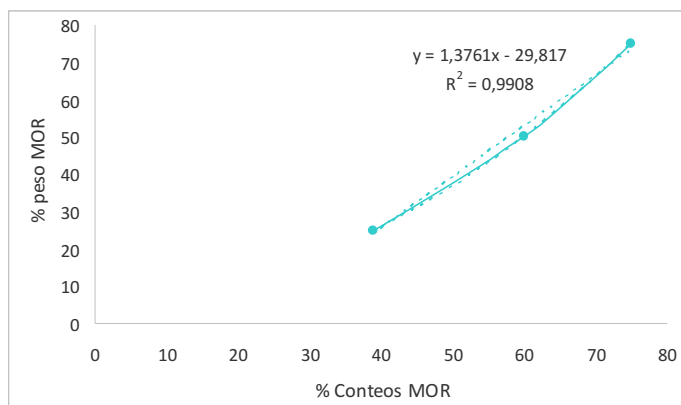


Figura 39 Curva de calibración utilizada para la determinación de los % de la fase cristalina MOR en las mezclas mecánicas MOR/MFI

El % de Cuentas MOR se define como:

$$\% \text{ Cuentas MOR} = \frac{\sum \text{Intensidades líneas DRX Mordenta}}{\sum \text{Intensidades de todas las líneas DRX}} * 100 \quad \text{Ec (7)}$$

Un parámetro similar se define para la fase MFI, %Cuentas MFI.

$$\% \text{ Cuentas MFI} = \frac{\sum \text{Intensidades líneas DRX MFI}}{\sum \text{Intensidades de todas las líneas DRX}} * 100 \quad \text{Ec (8)}$$

Los parámetros % de cuentas MOR y % de cuentas MFI, se correlacionan con el % de fase correspondiente, mediante las siguientes ecuaciones lineales (ver anexo 1 y 2):

$$\% \text{ peso MOR} = 1.3761 * \% \text{ Cuentas MOR} - 29.817 \quad \text{Ec (9)}$$

$$(\% \text{ peso MFI}) = 1.3761 * (\% \text{ Conteos MFI}) - 7.7982. \quad \text{Ec (10)}$$

Los datos de las intensidades de las líneas DRX presentados en el anexo 3, corresponde a las mezclas sintetizadas (MS), de acuerdo a las composiciones de la tabla 11. Se calcula el % de Cuentas de las fases MOR y MFI, de igual forma que para las mezclas mecánicas (MM). De acuerdo a la ecuación 7, los % de fase en las mezclas sintetizadas están indicados en la tabla 20. En la Figura 41 se muestran los patrones de DRX de las mezclas sintetizadas.

Tabla 23 Datos obtenidos a partir de los patrones de DRX.
Mezclas en síntesis MOR/MFI

Síntesis	%Cuentas MOR	% peso MOR según ecuación lineal	% Cuentas MFI	% peso MFI según ecuación lineal
Síntesis 1	79	79	21	21
Síntesis 2	46	33	54	67
Síntesis 3	26	6	74	94

De esta forma, las mezclas en síntesis tendrán la siguiente composición en peso:

MS1= 79%MOR/21%MFI; **MS2**= 33%MOR/67%MFI; **MS3**= 6%MOR/94%MFI

Zheng y colaboradores [100] obtienen un material compuesto en dos pasos, que contiene simultáneamente Mordenita y ZSM-5 al que denominan MMZ. En la metodología mencionan el uso de etilendiamina (EDA) para obtener el sólido y en la discusión de resultados no mencionan la proporción en la que están ambas fases cristalinas en el material compuesto. En el presente trabajo, el medio en el que se sintetiza las estructuras MOR/MFI es inorgánico, libre de templante y

ofrece la posibilidad de obtener diferentes proporciones de dichas fases en el sólido final en un solo paso.

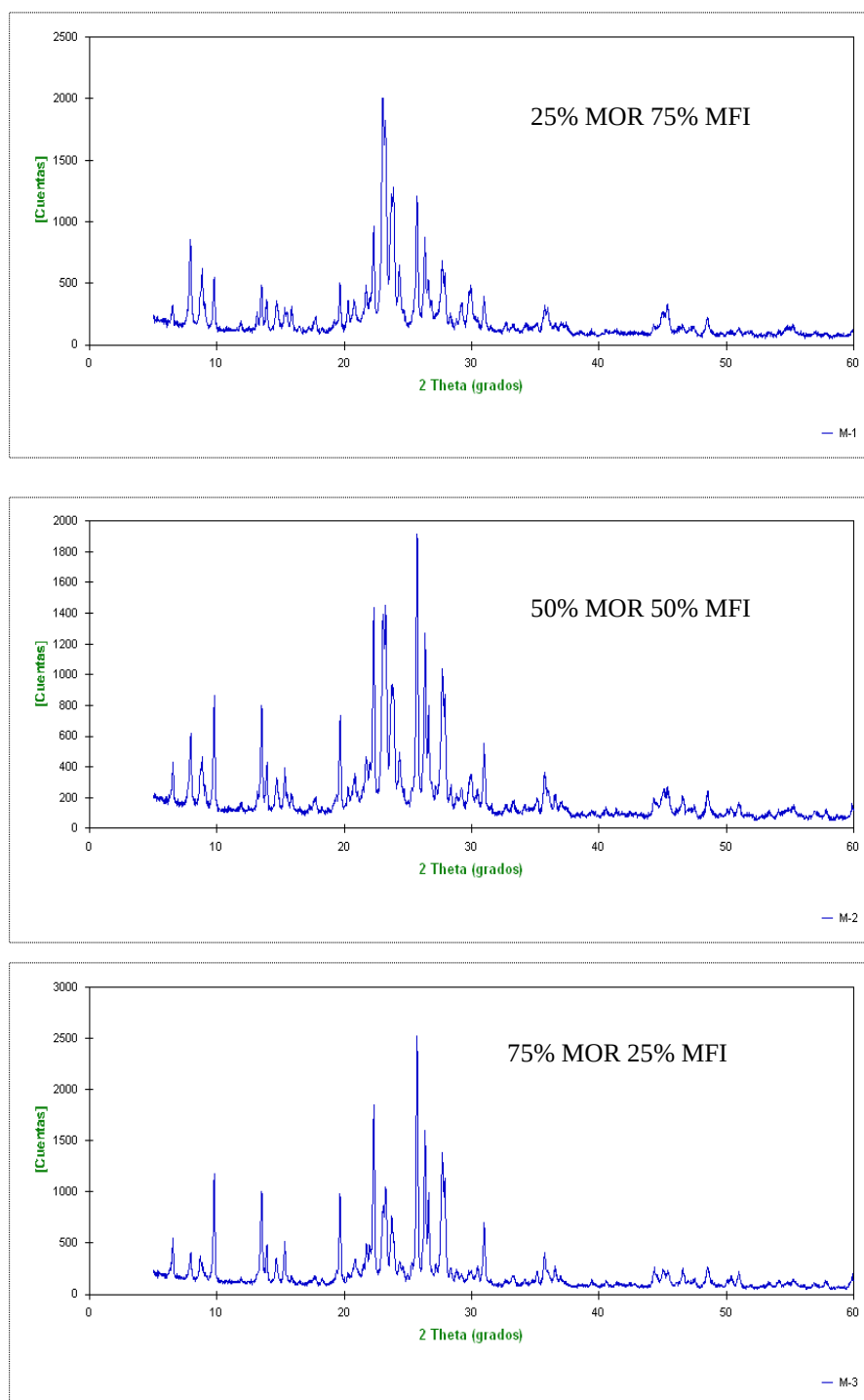


Figura 40 Patrones de difracción de las mezclas mecánicas (MM) MOR/MFI

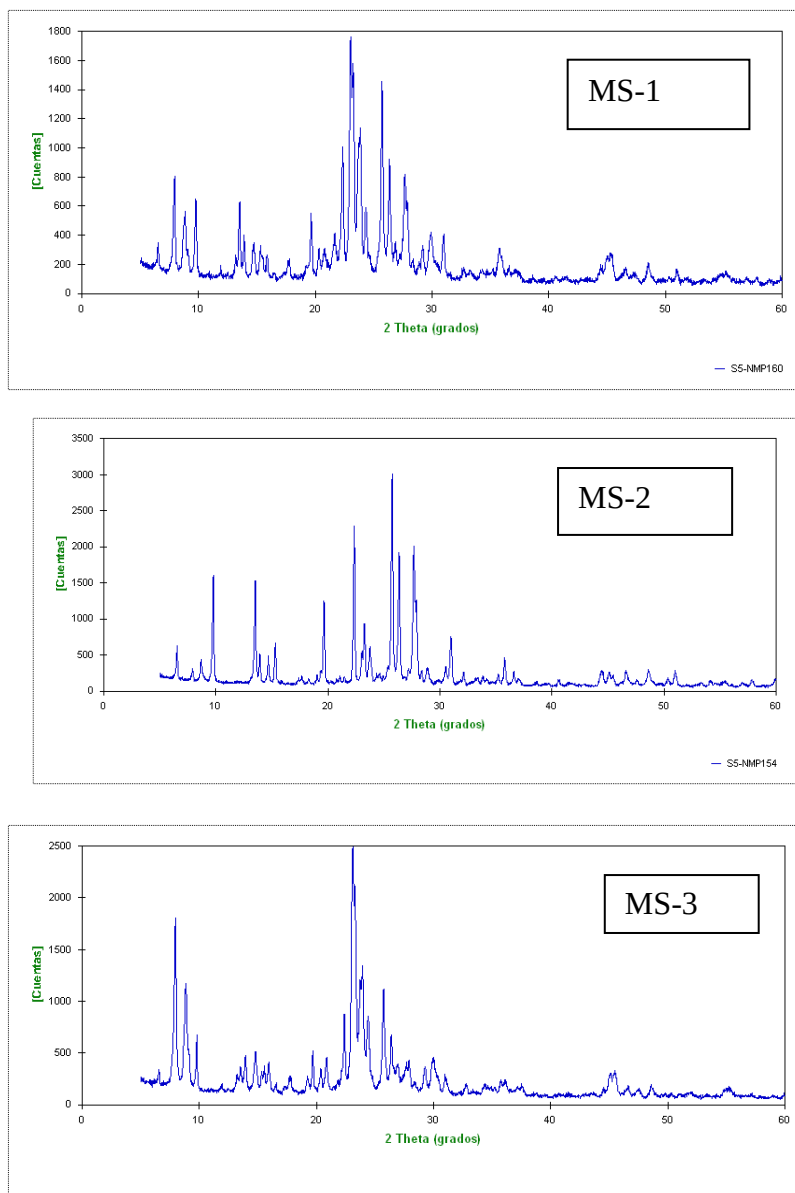


Figura 41 Patrones de difracción de las mezclas en síntesis (MS) MOR/MFI

Isotermas de adsorción de las mezclas mecánicas

En la figura 42 se presentan las isotermas de adsorción de las mezclas mecánicas. En la tabla 24 se resumen las propiedades texturales derivadas de las isotermas obtenidas, para las fases puras, mezclas mecánicas y mezclas en síntesis en su forma protónica. Se observa que todas las proporciones presentan una isoterma tipo I, característico de sólidos microporosos [84]. En la figura también se observa una zona ampliada entre 0,4 y 0,6 P/Po, con la finalidad de observar las histéresis de los sólidos. Esta zona ampliada evidencia un tipo de histéresis tipo H3 característico de aglomerados o de partículas de aglomerados que forman poros tipo hendidura formados por platos o bordes de partículas cúbicas con tamaño y forma no uniforme. Este tipo de histéresis es característico de zeolitas y carbones [84]. Mientras que los sólidos obtenidos por síntesis, figura 43 presentan de igual forma isotermas tipo I con histéresis H4 característicos de aglomerados con poros uniformes [84].

Tabla 24 Propiedades texturales de las fases puras, mezclas mecánicas y mezclas sintetizadas

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área Ext (m ² /g)	Área Micro (m ² /g)	Vol Total (cm ³ /g)	Vol micro (cm ³ /g)	Vol meso (cm ³ /g)
MFI-S	388	21	367	0.254	0.141	0.093
MOR-S	471	12	459	0,184	0.179	0,005
MM1-S	380	34	346	0,275	0,138	0,137
MM2-S	361	35	326	0,219	0,129	0,090
MM3-S	459	18	441	0,226	0,170	0,056
MS3-S	509	1	508	0.204	0.188	0.016
MS2-S	503	8	495	0.221	0.189	0.032
MS1-S	435	9	426	0.188	0.167	0.021

Si consideramos las proporciones para las mezclas en síntesis (**MS1**=79%MOR/21%MFI; **MS2**= 33%MOR/67%MFI; **MS3**= 6%MOR/94%MFI) y el área de las fases puras podemos calcular el área de las mezclas de acuerdo a la ecuación 9 considerando el área final como una propiedad promedio. Los valores calculados para el área se muestran en la Tabla 25, donde se comparan con los valores medidos experimentalmente.

$$AREA\ MEZCLA = (FRAC_{MOR}) * (A_{MOR}) + (FRAC_{MFI}) * (A_{MFI}) \quad Ec(11)$$

donde:

FRAC_{MOR}= Fracción de Mordenita

A_{MOR}= Área Mordenita

FRAC_{MFI}= Fracción MFI

A_{MFI}= Área MFI

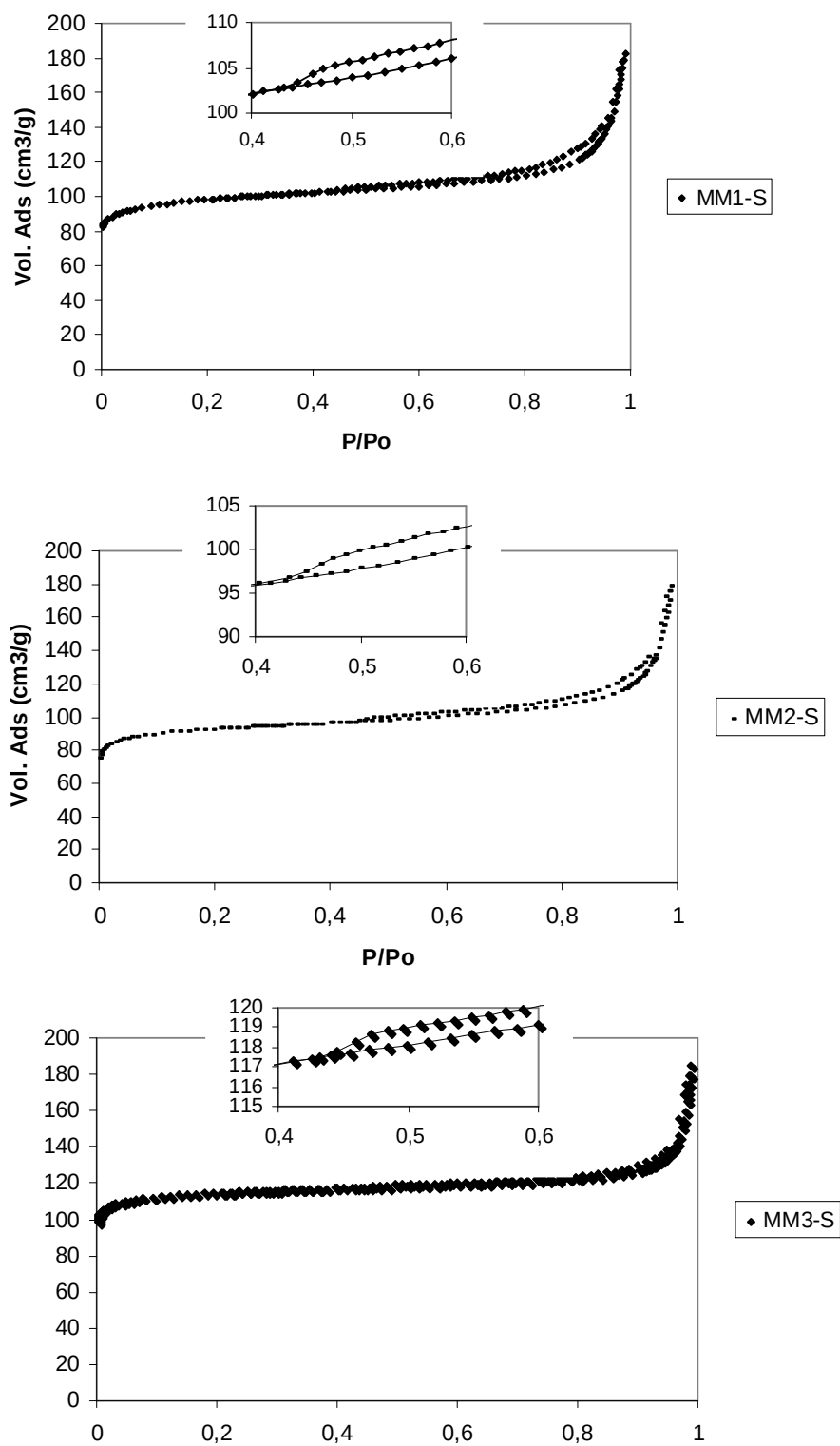


Figura 42 Isothermas de adsorción de N_2 de las mezclas mecánicas

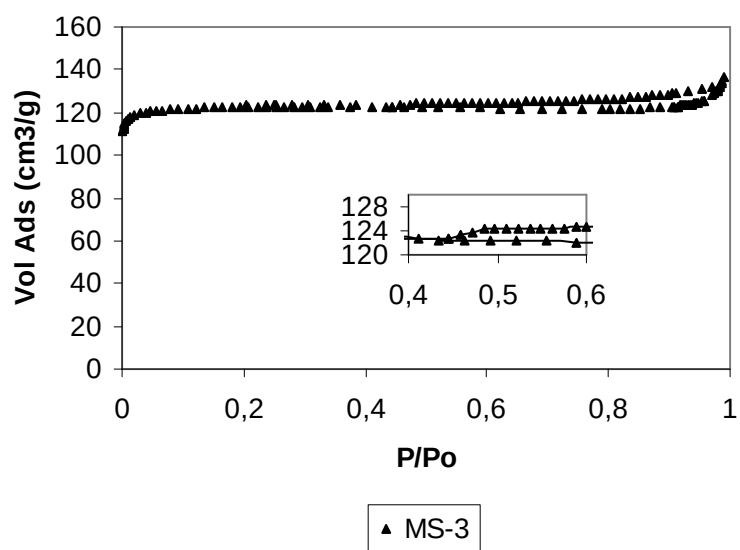
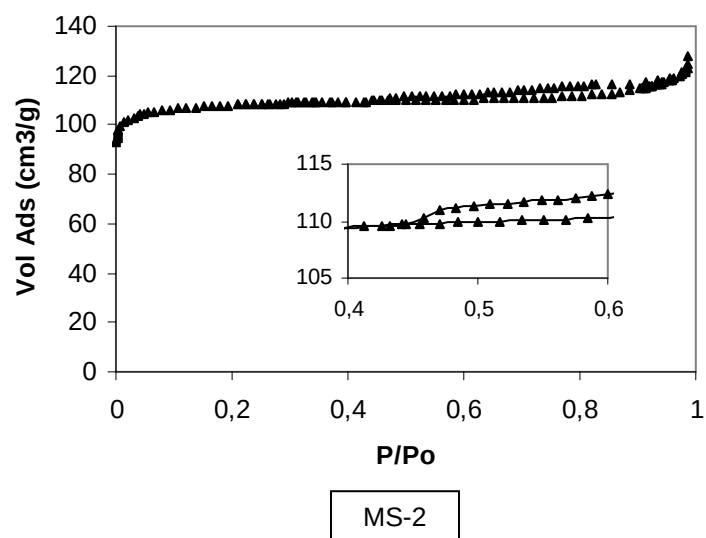
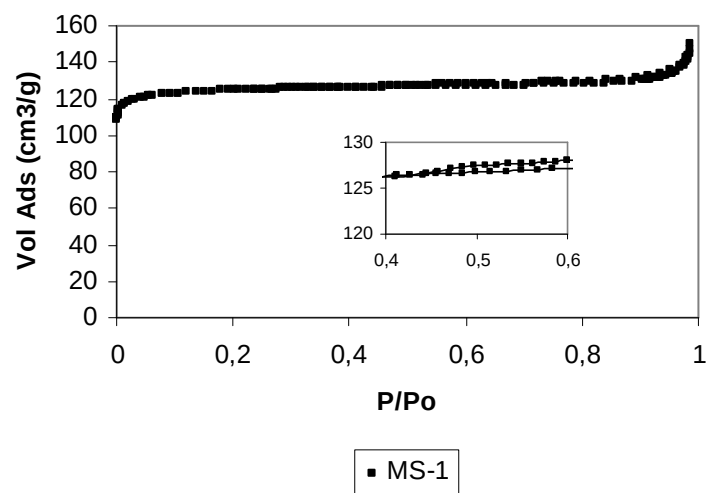


Figura 43 Isothermas de adsorción de N₂ de las mezclas en síntesis

Los valores calculados muestran una mayor desviación para las muestras MS2-S y MS3-S, en comparación con MS1-S, encontrándose una sinergia para estas dos muestras. La diferencia observada sugiere un comportamiento diferente de la mezcla de fases obtenida, en síntesis, comparada con una mezcla mecánica.

Tabla 25 Áreas de las mezclas calculadas de acuerdo a su proporción

Muestra	% MOR	% MFI	Área Calculada (m ² /g)	Área Medida (m ² /g)	ΔÁrea (m ² /g)
MFI	0	100	388	388	0
MOR	100	0	471	471	0
MS3-S	6	94	393	509	116
MS2-S	33	67	415	503	88
MS1-S	79	21	454	435	-19

Probablemente las condiciones de síntesis afectan el tamaño de los cristales considerando que fueron obtenidas bajo condiciones diferentes (tabla 14).

En la figura 44 se presentan las diferentes micrografías: a) Mordenita y b) MFI puras y protónicas, c y d corresponde a la mezcla MS-2 en síntesis y protónica. En ellas se observa que:

- a) La mordenita está compuesta por agregados de cristales que presentan diferentes morfologías, unos aciculares de tamaño submicrométrico y esferas de aproximadamente 1 micrómetro, ésta muestra corresponde a la fase mordenita.
- b) Esta micrografía corresponde a la estructura MFI. Se observa que está compuesta por agregados de partículas que se apilan dando la apariencia de una textura corrugada. Dichas partículas tienen un tamaño submicrométrico. Morfológicamente estas dos fases cristalinas se logran distinguir, esto se puede apreciar al ver las micrografías c y d en las que están presentes ambas fases en una proporción prácticamente igual y se puede ver que los agregados presentes son más cristalinos en comparación con las micrografías a y b. Esto corrobora la mayor área superficial obtenida para las mezclas en síntesis (tabla 24).

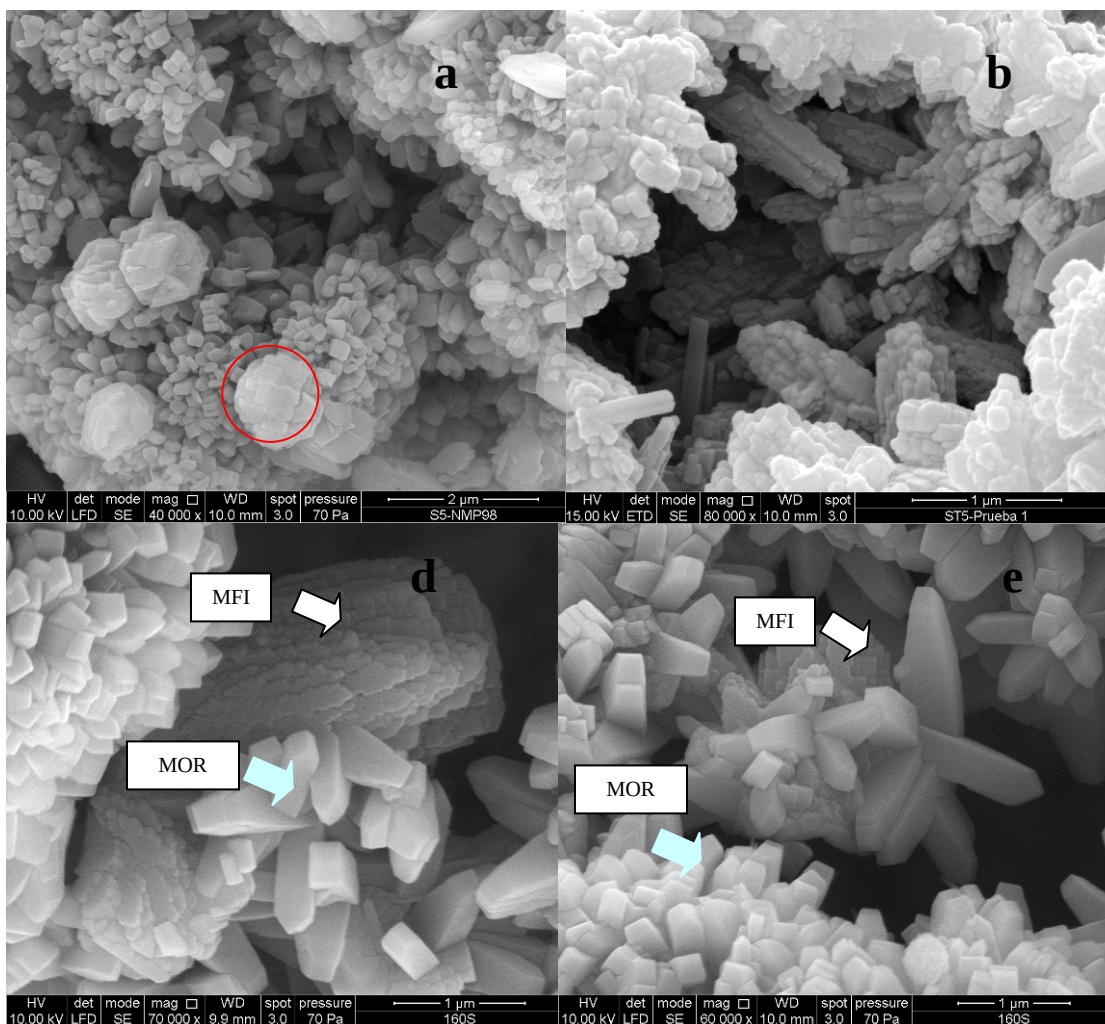


Figura 44 Microscopías electrónicas de barrido de las fases protonadas: a) MOR, b) MFI, c) y d) MS-2 en síntesis.

En la figura 45 corresponde a la micrografía de la muestra MM-2 (mezcla mecánica 50% MOR 50% MFI) se logra diferenciar una fase cristalina de otra y se observa que están mezcladas íntimamente considerando la proximidad entre ambas.

Zheng y colaboradores [100] observan en las micrografías que el material compuesto presenta una única morfología (no dan detalles de la resolución del microscopio), creciendo la ZSM-5 sobre cristales de MOR, mientras que la mezcla mecánica entre MOR y MFI, que ellos realizan, logran distinguir las diferentes morfologías pertenecientes a cada una de las fases tal y como sucede en los sólidos presentados anteriormente.

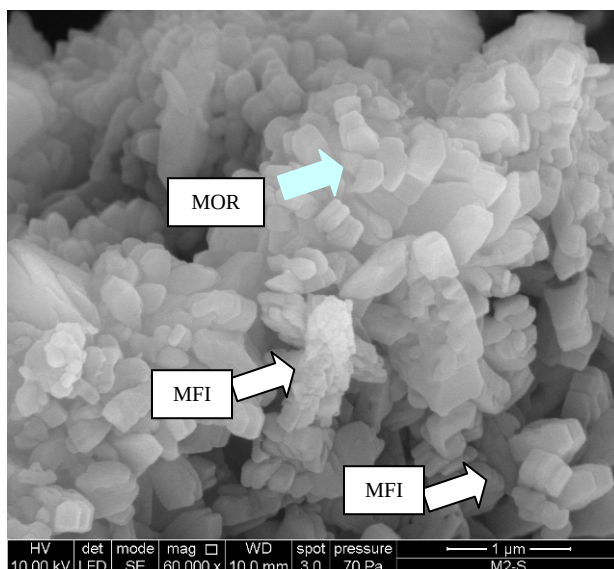


Figura 45 Microscopia electrónica de barrido de la mezcla mecánica MM-2

En la tabla 26 se presenta el análisis químico realizado por ICP de las fases puras MFI y MOR en su forma protónica, de las muestras obtenidas por mezcla mecánica y por síntesis. En estos resultados se puede observar que las fases puras tienen una relación Si/Al muy cercana y similares a las reportadas en su estado sódico en este trabajo, por lo tanto, al analizar las relaciones de las mezclas mecánicas se observa que durante el intercambio protónico probablemente sufrieron un proceso de desaluminación aumentando así la relación Si/Al. Para las muestras en síntesis por el contrario las relaciones son menores (entre 7,71 y 10,63) obteniéndose a su vez un intercambio parcial o ineficiente bajo las condiciones empleadas dada la concentración de sodio remanente para este grupo de sólidos.

Tabla 26 Análisis químico de las mezclas MFI/MOR por ICP

Muestra	%Na	%Si	%Al	Si/Al(molar)
MFI-S	0,18	44,52	3,60	11,93
MOR-S	0,80	39,30	3,40	11,15
MM1-S	0,24	57,82	3,56	15,66
MM2-S	0,52	53,87	3,37	15,41
MM3-S	0,17	50,38	3,17	15,33
MS3-S	1,02	36,00	4,50	7,71
MS2-S	2,97	33,66	3,28	9,90
MS1-S	1,40	47,52	4,31	10,63

Caracterización por infrarrojo en la zona de grupos OH

Las fases puras MOR y MFI fueron analizados por IR para caracterizar grupos OH, considerando que la presencia de acidez Brönsted está relacionada a los grupos hidroxilos ácidos (OH) confinados a los canales de las zeolitas formando puente entre los átomos de silicio y aluminio. El ambiente local de estos grupos OH no solamente afecta la disponibilidad de estos a los reactantes, sino también intervienen en la estabilización de intermediarios y/o estados de transición. También se reporta que los OH localizados en la superficie externa de los cristales pueden jugar un rol en la catálisis [101].

Para algunas zeolitas, estos grupos se encuentran bien definidos, por ejemplo, para la estructura Mordenita tiene 3 posiciones establecidas donde se localizan los iones sodio (Na^+), que corresponde a las posiciones I, IV y VI (figura 46) dentro de los canales de la zeolita [102].

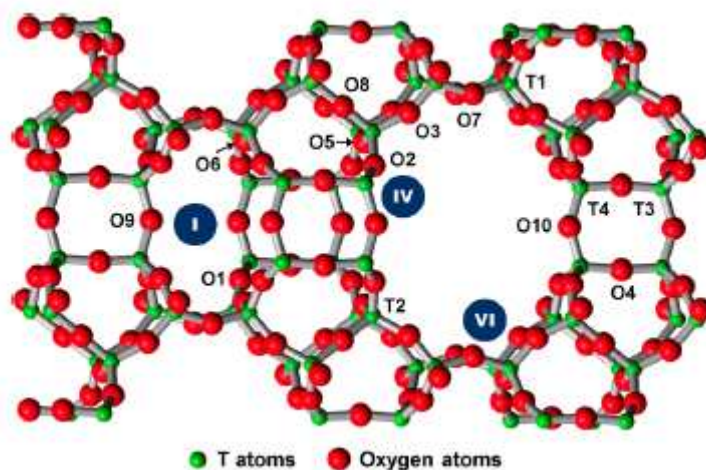


Figura 46 Estructura de la zeolita mordenita (MOR) donde se marcan las posiciones intercambiables (I, IV y VI) en el anillo de 12 y en el anillo de 8

Una vez intercambiadas con amonio y calcinadas, estas posiciones serían ocupadas por grupos hidroxilos, apareciendo en principio dos bandas en el IR [102], sin embargo, al observar la figura 47 MOR-S, se muestran 4 bandas. Una débil que aparece a 3741cm^{-1} que corresponde al movimiento de extensión de grupos OH asociados a silanoles terminales no ácidos, mientras que las bandas que aparecen a 3667 y 3640cm^{-1} están asociadas a grupos OH unidos a especies de aluminio extra estructural [103], y la banda en 3614cm^{-1} corresponde a enlaces tipo puente de grupos $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ relacionado con átomos de aluminio estructural respectivamente [104], estos últimos se relacionan con los sitios de acidez Brönsted.

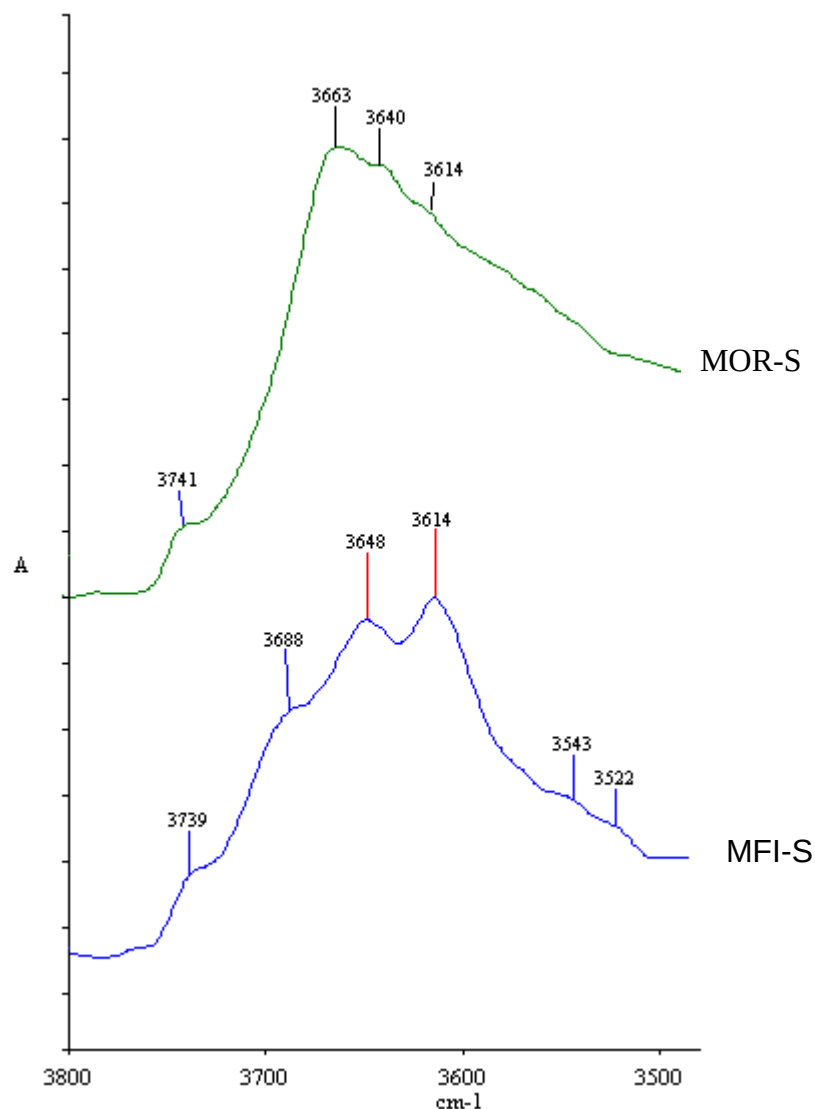


Figura 47 Espectro de IR en la región de grupos OH de las muestras MOR y MFI protónicas

La literatura señala que mientras menor es la relación Si/Al se observan mayores bandas en la región de OH [105], aunque ambas estructuras poseen relaciones Si/Al similares, se observa que este fenómeno no ocurre para la estructura MOR. Sin embargo, en la figura 47, donde se muestra el espectro de grupos OH de la muestra MFI-S (Si/Al=11,93), se observan 6 bandas en la región de interés, cuatro de estas bandas coinciden con la descripción antes realizada, no obstante, es importante mencionar que el entorno químico de las especies extra estructurales en ambos casos difiere ya que las posiciones son diferentes entre sí (para la zeolita MFI-S aparecen en 3688 y 3648 cm^{-1}). Por otra parte, la banda asociada a sitios ácidos Brönsted (3614 cm^{-1}) es más definida y tiene mayor ancho de banda al compararla con el espectro de la estructura mordenita, indicando cualitativamente que hay mayor número de sitios ácidos Brönsted [106]. Es importante señalar que esta banda se encuentra asociada exclusivamente a

enlaces tipo puente Si(OH)Al, dentro de las cavidades de la zeolita [107]. En este espectro se encuentran dos bandas adicionales, que aparecen en 3543 y 3522cm⁻¹ las cuales están asociadas a defectos en la estructura, específicamente a átomos de hidrogeno que están débilmente enlazados con grupos hidroxilos vecinos.

De los sólidos sintetizados para obtener mezcla MOR/MFI se consideró para este estudio la muestra MS2-S, cuyo espectro no se presenta porque la transmitancia fue muy baja (al calcular el inverso, absorbancia infinita), indicando que los grupos OH en esa región están en muy baja concentración o que no se pueden identificar considerando la señal/ruido del equipo. Este resultado coincide con el análisis químico (tabla 26) cuyo valor en cuanto al contenido de sodio era el más alto para el grupo en estudio revelando que el intercambio fue ineficiente para este tipo de sólido al no observarse la banda correspondiente a enlaces tipo puente Si(OH)Al.

VI.3 Modificación de la estructura porosa en las zeolitas MFI

VI.3.1 Método de síntesis directa utilizando Coque PetroPiar

Caracterización Coque de petróleo proveniente del mejorador PetroPiar.

Previo a la síntesis con coque de petróleo, se realiza la caracterización de este material por ICP y por MEB. Los resultados obtenidos por ICP de los elementos mayoritarios y minoritarios se muestran en la tabla 27.

Tabla 27 Composición química del coque de petróleo obtenido en el Mejorador de PetroPiar

Elementos mayoritarios												
Análisis elemental												
C (%p/p)				H (%p/p)				S(%p/p)				
80,68				<5				4,95				
Elementos minoritarios												
ICP (mg/L)												
V	Na	Fe	Cu	Ca	Zn	Mo	Ba	Mn	Cr	Mg	Ni	K
2200	84	176	<50	67	<50	<25	<25	<25	<25	25	500	<50

Las micrografías de este material se muestran en la figura 48, en ellas se observa que dicho material es amorfo, de diversos tamaños y con apariencia de pequeñas rocas. En algunas partículas, se puede observar algunas formas redondeadas.

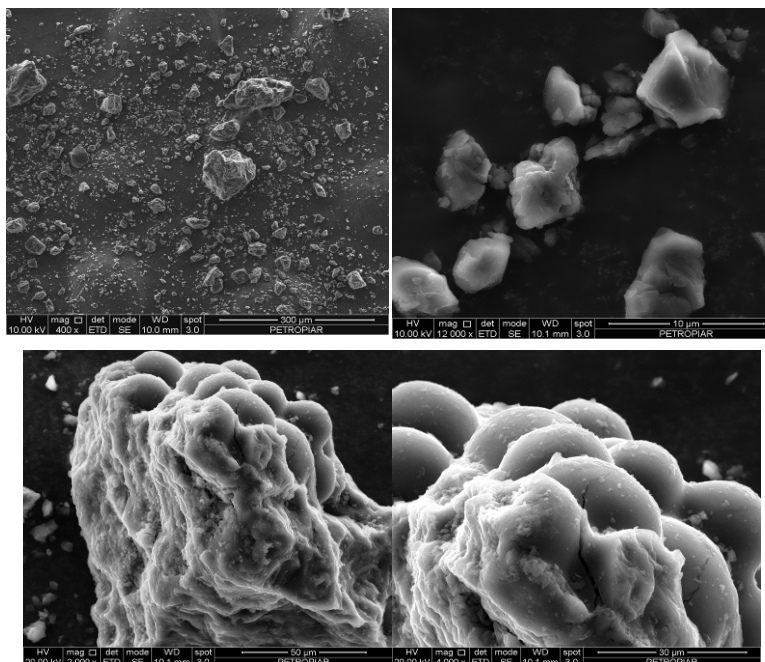


Figura 48 Micrografías de coque de petróleo proveniente del mejorador PetropiAr

Síntesis con coque de petróleo proveniente del mejorador PetroPiAr

Siguiendo la metodología descrita, se deja un reactor guía y a cada reactor se añade una cantidad de coque considerando el rendimiento final de la síntesis que es de aproximadamente 37g. Así el reactor 1 (reactor guía no contiene coque), reactor 2 contiene 50%, el reactor 3 26% de coque y el reactor 4 12% de coque respectivamente. Los porcentajes de coque son relativos al rendimiento de la síntesis.

En la figura 49 se observa los patrones de difracción de los sólidos obtenidos en los reactores 1, 2 y 3. El DRX del producto obtenido del reactor 1 se muestra en la figura 49a) muestra el patrón MFI esperado. Este resultado permite identificar que durante el procedimiento de síntesis no hubo problemas de mezclado. El producto obtenido del reactor 2 es amorfo (figura 49b), es importante mencionar que al abrir el reactor se desprendió un fuerte olor a sulfuro, evidenciando que el coque reaccionó dentro de la mezcla, además de que el sólido muestra color negro. El DRX del sólido obtenido del reactor 3 corresponde a la figura 49c, en este caso se obtiene la estructura esperada, lo que indica que un porcentaje de coque del 26% permite el crecimiento de la estructura cristalina MFI, de igual forma se percibió un olor a sulfuro al abrir el reactor. El color del sólido fue grisáceo con partículas negras muy finas. El producto del reactor 4 no se muestra porque hubo pérdida del material por una fuga.

El material cristalino obtenido en la síntesis con 26% de coque se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías se muestran en la figura 50.

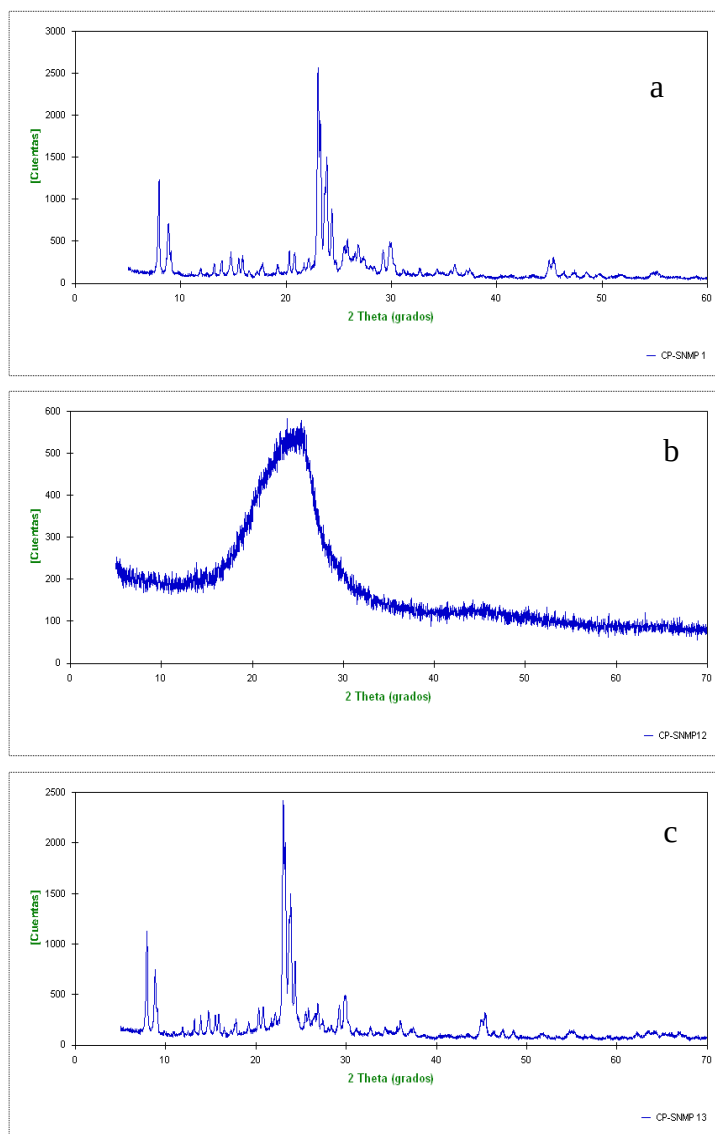


Figura 49 Muestras sintetizadas con coque: a) Reactor guía (CP-SNMP-11), b) Reactor con 50% de coque (CP-SNMP-12), c) Reactor con 26% de coque (CP-SNMP-13)

En las micrografías a, b y c de la figura 50 se puede distinguir el coque del resto de los cristales de la muestra. Se observa que el tamaño del coque es menor que el de los aglomerados (estos oscilan entre 20 y 30 μ m) de la muestra cristalina. Haciendo analogía a los resultados obtenidos por Jacobsen y col. [61], en principio se pensaba que dichos aglomerados podían crecer alrededor del coque, sin embargo, sólo se observa en la micrografía b que hay unos pequeños cristales alrededor del coque

Aunque los cristales no hayan crecido como se esperaba, se observa que hubo cambios en la morfología de los cristales, posiblemente porque el coque (al ser hidrófobo) generó islas en la mezcla de reacción donde los cristales crecieron en espacios confinados originando cristales más pequeños.

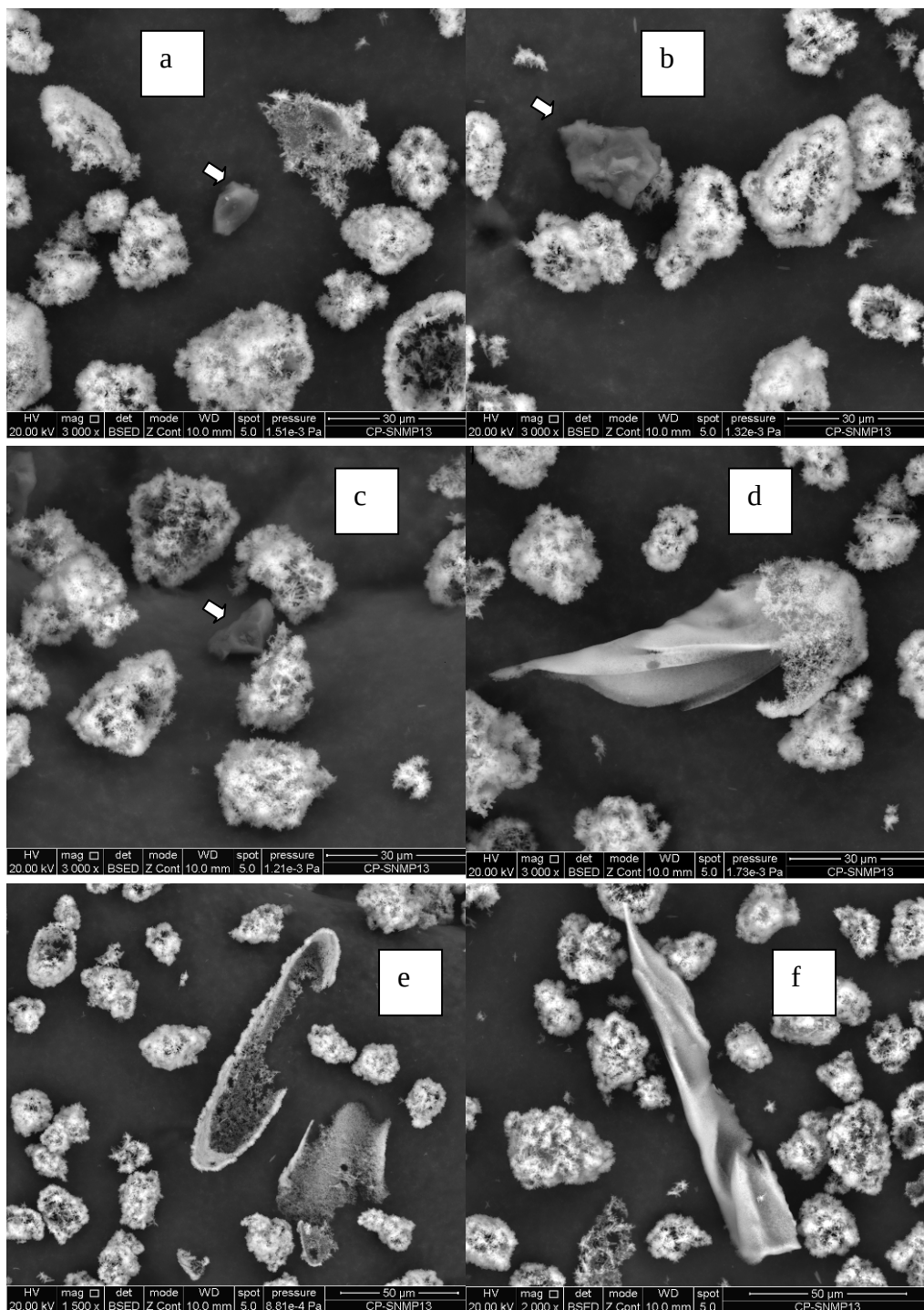


Figura 50 Micrografías de barrido realizadas a la muestra CP-SNMP13

Estos aglomerados están formados por finos cristales aciculares, como se observa en la micrografía d de la figura 50. Estas agujas en algunos casos se pueden ser tan finas como se observa en la micrografía e y f de la figura 50. Las formas de estos agregados son similares a los obtenidos en una síntesis de una MFI libre de templante, sin embargo, los tamaños de los cristales se ven reducidos al introducir carbón en la síntesis.

En la figura 51 se compara la morfología obtenida utilizando coque en el medio de síntesis con una libre de coque. Se observan aglomerados de finas agujas (micrografía a), mientras que en la micrografía b cuyo proceso de obtención es libre de coque se observa que los aglomerados más compactos formados por morfologías similares a platos que se apilan, cuyo largo y espesor son mayores a los antes mencionados.

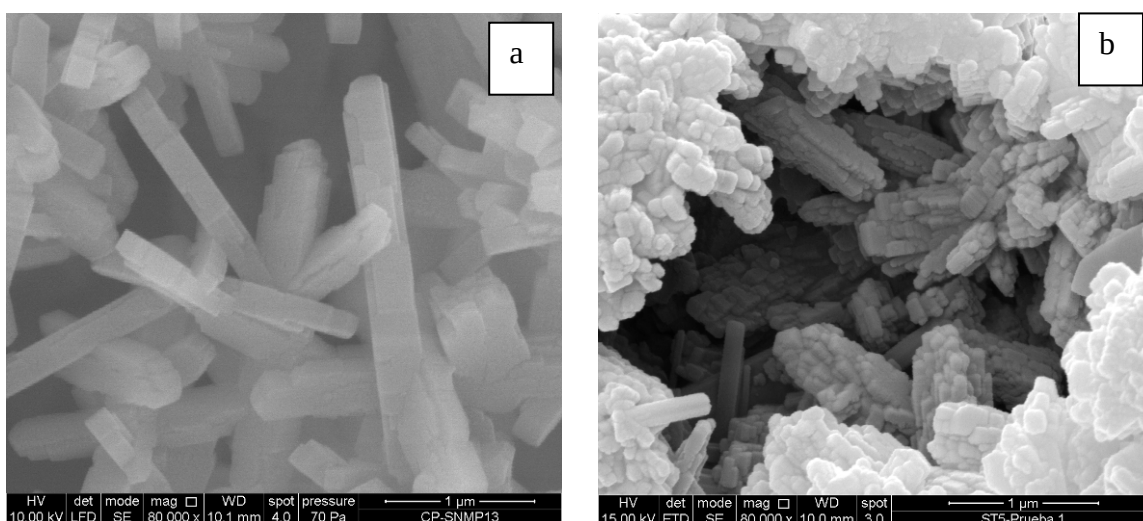


Figura 51 Micrografías de diferentes síntesis de ST-5. a) Utilizando coque en el medio de síntesis. b) Libre de coque en el medio de síntesis.

El material cristalino (CP-SNMP-13) al igual que el producto amorfo (CP-SNMP-12) se procedió a calcinar a 500°C para eliminar el coque de la muestra. Las muestras cambiaron de color, el sólido amorfo (CP-SNMP-12C) de negro cambió a naranja, probablemente algunos de los metales que contiene el coque hayan quedado depositados en el sólido. Con la finalidad de determinar ésta hipótesis se realizó el análisis químico por EDS a la muestra CP-SNMP-12C. En las figuras 52a y 52b, se muestran dos micrografías en las que se demarca una sección de bordes rojos, sección que se irradia para el análisis químico (figura 52c y 52d).

Las morfologías observadas en CP-SNMP-12C (figura 52a) al realizar el análisis, son similares a las obtenidas en la muestra CP-SNMP13. Es posible que los agregados observados correspondan a núcleos de formación de la zeolita MFI que realizando un ajuste en las variables de síntesis (tiempo de cristalización, temperatura, etc.) permita obtener la fase de interés.

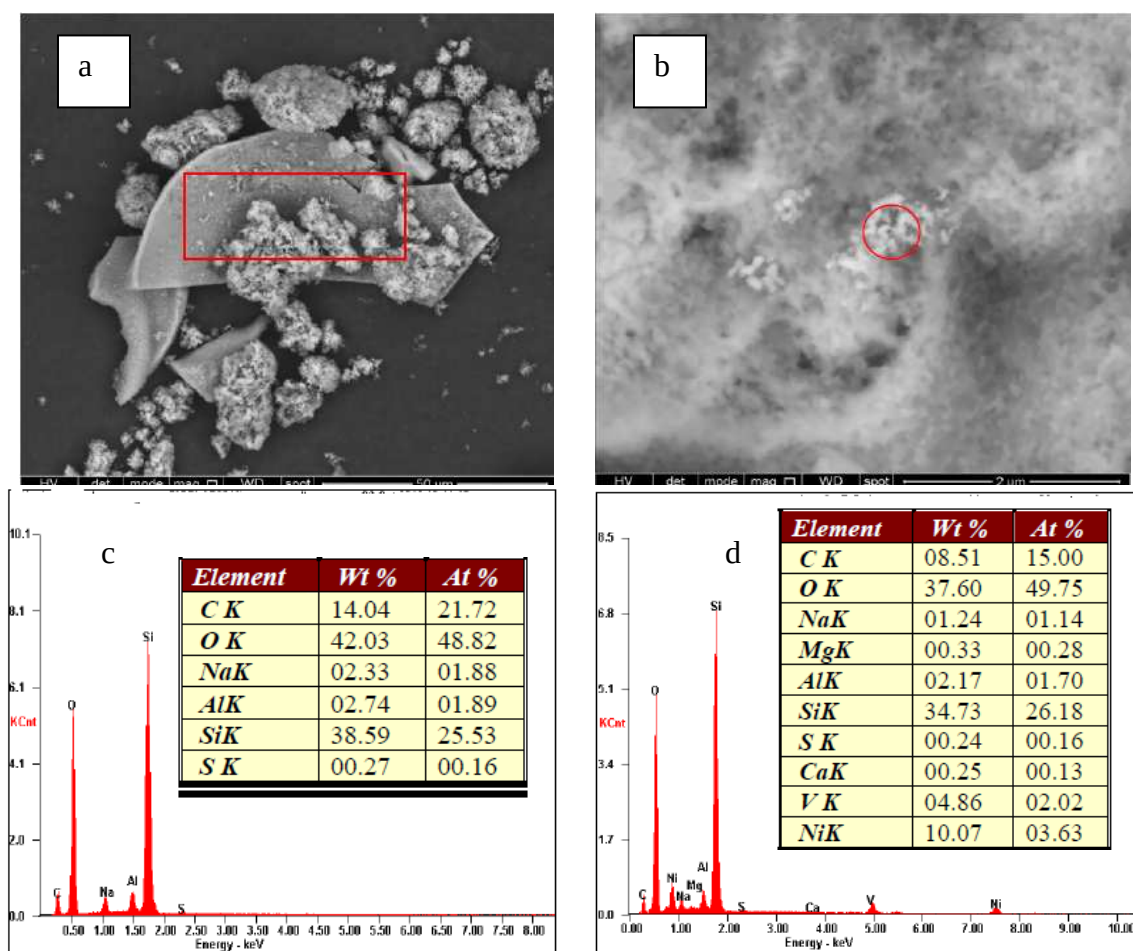


Figura 52 Micrográficas de la muestra CP-SNMP-12C a) Sección amplia de la muestra b) Sección de la muestra más brillante d) Análisis químico por EDS a la muestra

En la figura 52b, se observan granos brillantes que se pueden asociar a la presencia de vanadio y níquel en la muestra. Un análisis semicuantitativo se presenta en la figura 52d, evidenciando la presencia de dichos metales. Por lo tanto, se atribuye el color naranja de la muestra a la presencia de estos metales, especialmente al vanadio, dado que el V_2O_5 es de color naranja cuando está parcialmente hidratado [108].

El sólido cristalino (CP-SNMP-13C) al calcinarlo a 500°C se tornó blanco. Ambas muestras se analizaron por LECO para determinar el porcentaje de carbón antes y de después de la calcinación. Para la muestra cristalina se reporta también el porcentaje luego del intercambio protónico. Los resultados se muestran en la tabla 28.

Tabla 28 Caracterización por LECO de las muestras sintetizadas con coque de petróleo

Muestra	Carbono %p	Azufre %p
CP-SNMP-13	3,69	0,18
CP-SNMP-13C	0,12	0,11
CP-SNMP-13H	0,03	0,05
CP-SNMP-12	37,5	1,75
CP-SNMP-12C	0,01	0.09

En los resultados reportados en la tabla 28 se observa que en el caso de la muestra CP-SNMP-13 (muestra sin calcinar) el porcentaje de carbón determinado representa aproximadamente un tercio del carbón incorporado en la síntesis, esto indica que la muestra es heterogénea. Mientras que la muestra CP-SNMP-12 coincide con la cantidad teórica incorporada. La muestra CP-SNMP-13H luego de calcinar (para eliminar coque), intercambiar y calcinar retiene 0,03% de carbono y 0,05% de azufre respectivamente.

El análisis químico de la muestra calcinada CP-SNMP-13C y protonada CP-SNMP-13H se muestra en la tabla 29.

Tabla 29 Análisis químico realizado a muestra sintetizada con 26% de coque

Muestra	%Na	%Si	%Al	Si/Al(molar)
CP-SNMP-13C	2,20	24,9	2,53	9,48
CP-SNMP-13H	~0	24,0	2,50	9,22

De acuerdo, al análisis químico reportado, el sólido obtenido cumple la relación Si/Al de una ST-5 reportado en la patente 5360774 y mantiene la relación luego de ser intercambiado. Las propiedades texturales están en la tabla 30, y la isoterma se presenta en la figura 53, en ella se observa una isoterma tipo I sin lazo de histéresis con presencia de condensación capilar a valores mayores de 0,8 P/P_0 .

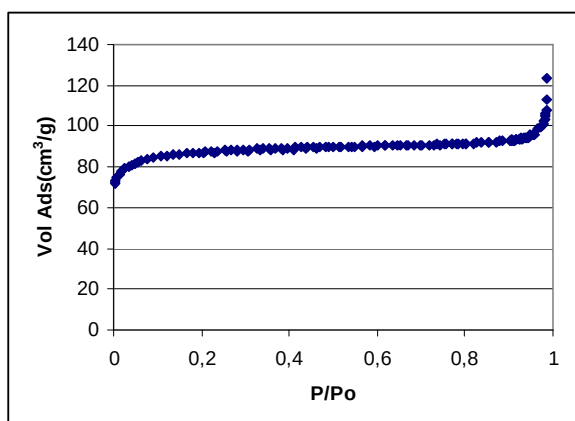


Figura 53 Isooterma de adsorción de la muestra CP-SNMP-13H

Tabla 30 Propiedades texturales de la CP-SNMP-13H

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área Ext (m ² /g)	Área Micro (m ² /g)	Vol Total (cm ³ /g)	Vol micro (cm ³ /g)	Vol meso (cm ³ /g)
CP-SNMP-13H	342	11	331	0,164	0,131	0,033

Un espectro de IR en la región de grupos OH es presentado en la figura 54, en la que puede observarse el espectro típico para zeolitas tipo MFI con 6 bandas de absorción. Una débil que aparece a 3741cm^{-1} correspondiente al movimiento de extensión de grupos OH asociados a silanoles terminales no ácidos, mientras que las bandas que aparecen a 3698 , 3685 y 3658cm^{-1} están asociadas a grupos OH unidos a especies de aluminio extra estructural [103]. Este grupo de bandas asociadas a aluminio extra estructural al compararlas con la MFI convencional de la figura 47 tiene una banda adicional (3698cm^{-1}) cuyo entorno químico es diferente, posiblemente por especies azufradas con características ácidas. La banda asociada a sitios ácidos Brönsted (3616cm^{-1}) más intensa. Y otra banda adicional 3566cm^{-1} la cual está asociada a defectos en la estructura, específicamente a átomos de hidrogeno que están débilmente enlazados con grupos hidroxilos vecinos.

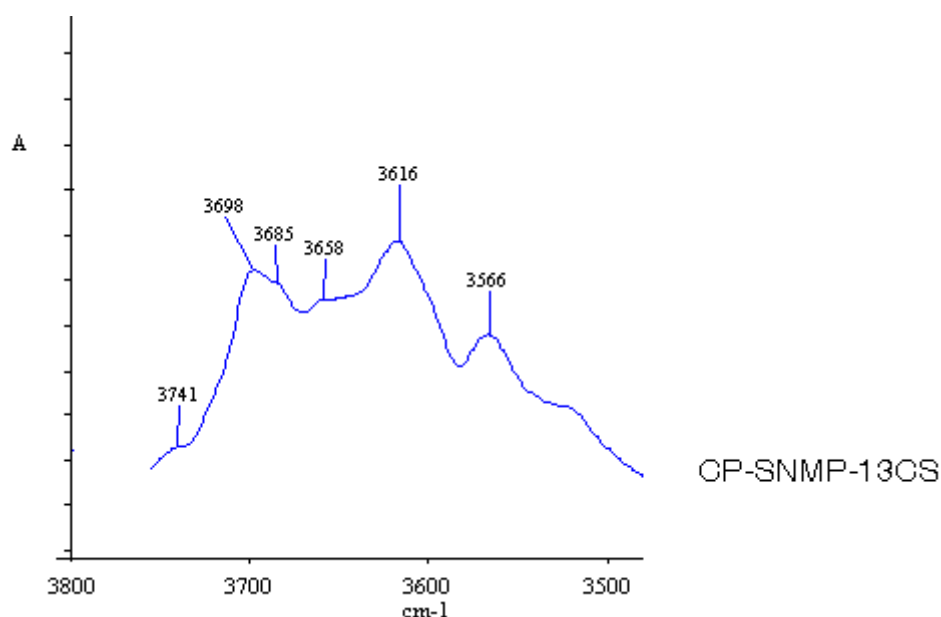


Figura 54 Espectro de IR en la región de grupos OH de la muestra CP-SNMP13H

VI. 3.2 Extracción de Silicio con hidróxido de sodio a zeolitas de tipo MFI

El empleo de un diseño estadístico en ésta sección permitirá visualizar si existe o no interacción entre los diferentes factores seleccionados al extraer silicio de una zeolita de relación Si/Al=10 de tipo MFI en su forma sódica (ST-5Na) sintetizada con aluminato de sodio Strem a los niveles de estudio seleccionados. Dicha investigación se lleva a cabo con la finalidad de obtener sólidos micromesoporosos.

Los niveles y factores fueron considerados de acuerdo al autor Groen [40] quien toma estos parámetros para optimizar el desarrollo de mesoporos en el proceso de extracción de silicio en zeolitas MFI. Estos factores son la concentración de hidróxido de sodio (U1), temperatura (U2) y tiempo de reflujo (U3).

Siendo la hipótesis nula:

H₀: El área externa de la zeolita MFI de relación Si/Al 10 no depende de los parámetros en estudio.

Y la hipótesis alternativa:

H₁: El área externa de la zeolita MFI de relación Si/Al 10 depende de los parámetros en estudio.

Luego de la extracción de silicio las muestras fueron intercambiadas de acuerdo al protocolo descrito en la sección V.4. Los resultados en cuanto a la relación molar Si/Al, algunas propiedades texturales como el área BET (m²/g), el área micro (m²/g), área externa (m²/g), volumen de poro total (cm³/g), volumen meso por BJH de adsorción (cm³/g), volumen micro (cm³/g), y la cristalinidad se encuentran reportados en la tabla 31. Sin embargo, se considera como respuesta para el diseño el área externa (m²/g) de las muestras, tomando en cuenta que es la variable que se incrementa cuando se genera mesoporos en la zeolita de acuerdo al autor de la referencia [40]. Esta tendencia también se observa en las experiencias realizadas. En la tabla 31 se puede apreciar que cada uno de los experimentos se realizó por duplicado para darle robustez estadística al experimento.

De manera general, se puede apreciar en la tabla 31 que se logra mantener la estructura en cada uno de los tratamientos realizados y que se disminuye el contenido de silicio en los sólidos, demostrando que las variables seleccionadas y los diferentes niveles permiten extraer silicio y obtener zeolitas MFI de menor relación molar (Si/Al <10). Para los niveles mayores: concentración de base (0,5N), temperatura (85°C) y tiempo (180min) hay una mayor disolución de sílice ocasionando una pérdida en la cristalinidad del 60% aproximadamente y un incremento en el área externa y en el volumen de mesoporos.

Tabla 31 Resultados obtenidos para las muestras utilizando el diseño factorial 2³. Modificación por extracción de silicio

MUESTRA	Si/Al	Area BET (m ² /g)	Area micro (m ² /g)	Area ext (m ² /g)	Vol. Microporo (cm ³ /g)	Vol. Meso (BJH ads) (cm ³ /g)	Vol. Total (single point) (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	Cristalinidad
S5-NMP124 H (NO TRATADA)	9,51	439	381	59	0,16	0,13	0,29	---	100
02 35 30 H	8,49	429	390	39	0,16	0,08	0,34	172	93
02 35 30 (2) H	8,15	424	395	29	0,16	0,08	0,24	50	92
02 85 180 H	6,35	419	348	71	0,14	0,21	0,37	256	76
02 85 180 (2) H	6,90	421	351	70	0,14	0,22	0,37	200	76
05 85 30 H	7,15	450	400	50	0,16	0,21	0,38	168	79
05 85 30 (2) H	6,86	445	392	54	0,17	0,21	0,39	196	74
05 35 180 H	7,97	410	370	40	0,15	0,12	0,27	174	84
05 35 180 (2) H	7,59	378	341	37	0,16	0,09	0,24	173	83
05 35 30 H	8,10	276	245	31	0,10	0,08	0,19	172	84
05 35 30 (2) H	7,74	426	392	34	0,16	0,08	0,30	173	87
02 85 30 H	9,39	438	392	46	0,16	0,09	0,24	166	88
02 85 30 (2) H	9,16	410	369	40	0,16	0,08	0,25	166	84
05 85 180 H	3,93	450	339	111	0,13	0,32	0,45	162	39
05 85 180 (2) H	4,29	449	336	116	0,13	0,31	0,45	197	43
02 35 180H	9,40	411	388	23	0,15	0,13	0,29	168	99
02 35 180H (2)	9,16	396	374	22	0,15	0,13	0,29	175	91

Análisis de la varianza y efectos que influyen en la extracción de silicio de zeolitas MFI

Los valores obtenidos para el área externa (variable tomada como respuesta) se procesan utilizando el software estadístico MINITAB, a fin de determinar los efectos de las variables principales y sus interacciones.

En la tabla 32 se puede observar que el parámetro de mayor magnitud corresponde a la temperatura, es decir, que ésta variable es la más influyente en la generación de área externa en la MFI de relación Si/Al 10, seguida del tiempo de reflujo y por último la concentración de NaOH.

Tabla 32 Efectos estimados y sus errores estándares para el diseño 2^3

Efecto	Valor Estimado	Error Estándar
Promedio		3,64
U1:Concentración	13,00	3,64
U2:Temperatura	34,25	3,64
U3:Tiempo	24,50	3,64
U1U2	13,00	3,64
U1U3	9,25	3,64
U2U3	20,00	3,64
U1U2U3	7,75	3,64

Se corrobora lo antes mencionado observando la gráfica de los efectos principales mostrada en la figura 55 donde gráficamente se observa que el mayor efecto lo tiene la temperatura sobre la generación de área externa, de hecho, es la recta con mayor pendiente de los tres factores, además de mencionar que todas las pendientes son positivas indicando que incrementan el área externa [109]

También se puede observar en la tabla 32 que, de las posibles interacciones entre los diferentes factores, la de mayor magnitud se da entre la temperatura y el tiempo de reflujo (U2U3) seguida por la concentración y la temperatura (U1U2). Sin embargo, el efecto de la concentración y el tiempo de reflujo parecen tener menor influencia según los resultados obtenidos. En la figura 56, se observa que las líneas de las diferentes interacciones no son paralelas, indicando que existe interacción entre las variables de estudio [109].

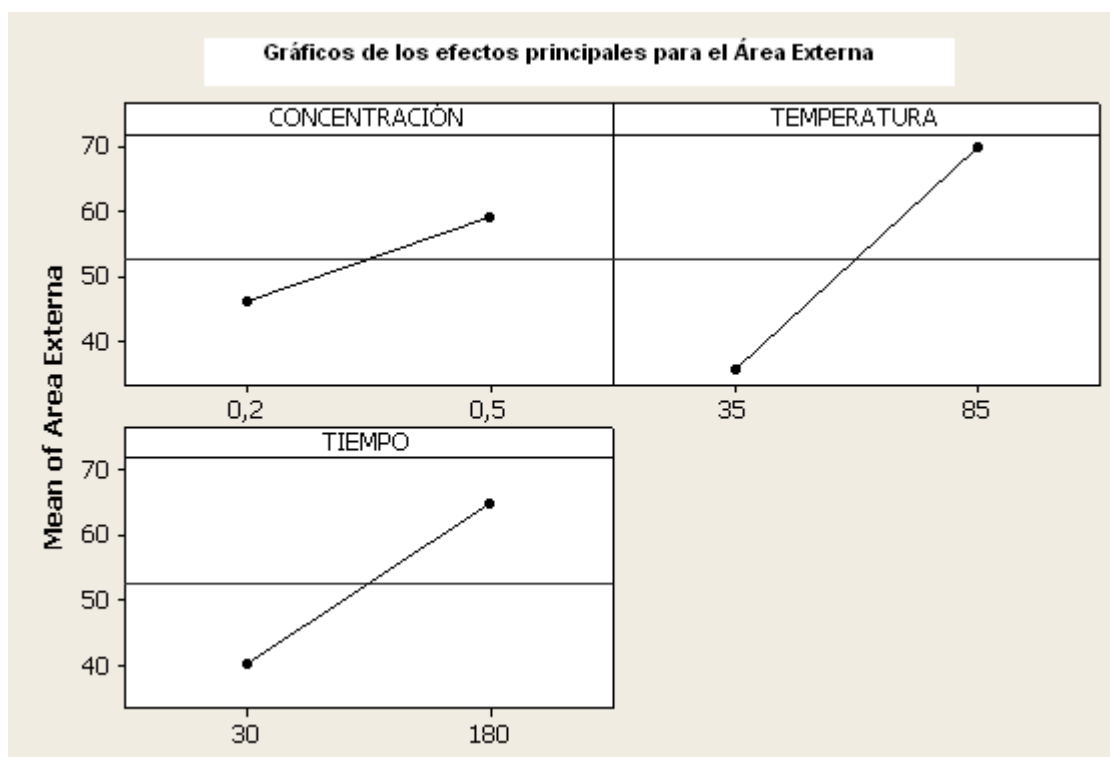


Figura 55 Gráficos de los efectos principales para el Área Externa

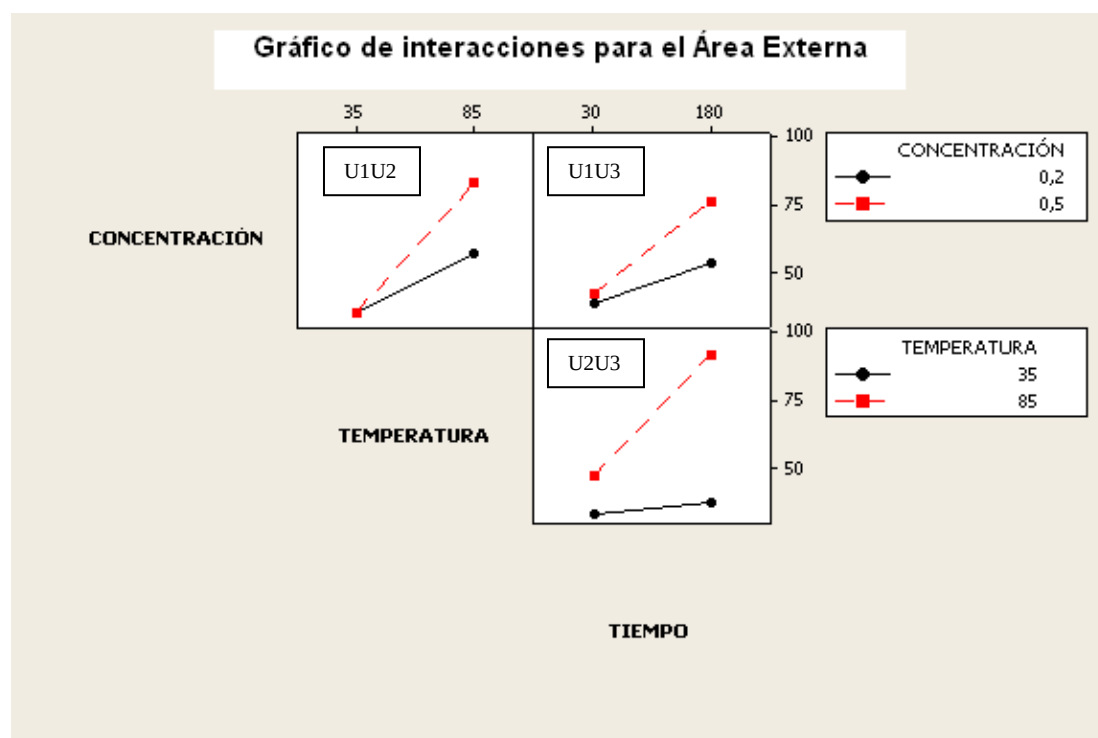


Figura 56 Gráficos de interacciones para el Área Externa

Ahora bien, para discriminar si dicha interacción es estadísticamente significativa se realiza un análisis de la varianza. Estos resultados se presentan en la tabla 33

Tabla 33 Análisis de la varianza para los resultados estudiados

	SC	gl	MC	Fcal
U1:Concentración	676,0	1	676,00	51,02
U2:Temperatura	4692,3	1	4692,25	354,13
U3:Tiempo	2401,0	1	2401,00	181,21
U1U2	676,0	1	676,00	51,02
U1U3	342,3	1	342,25	25,83
U2U3	1600,0	1	1600,00	120,75
U1U2U3	240,3	1	240,25	18,13
Error	106,0	8	13,25	

Para que un efecto sea considerado estadísticamente significativo, el F_{cal} (prueba de Fisher) [110] debe ser considerablemente mayor que el $F_{teórico}$ (obtenido por tabla) al cual llamaremos F_0 . El contraste de significación se empezará con la interacción de orden más grande que es U1U2U3. El F_{cal} corresponde a 18,13 el F_0 para este sistema es $F(0,5,1,8)$ fue de 3,140 que es obviamente significativo con un 95% de confianza. Esto indica que, si existe interacción entre los tres factores, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula (H_0).

Un diagrama de Pareto (figura 57) muestra el valor absoluto de los efectos y traza una línea de referencia gráfica. Cualquier efecto que se extienda más allá de esta línea es potencialmente importante. Se puede observar que el efecto de U1U2U3

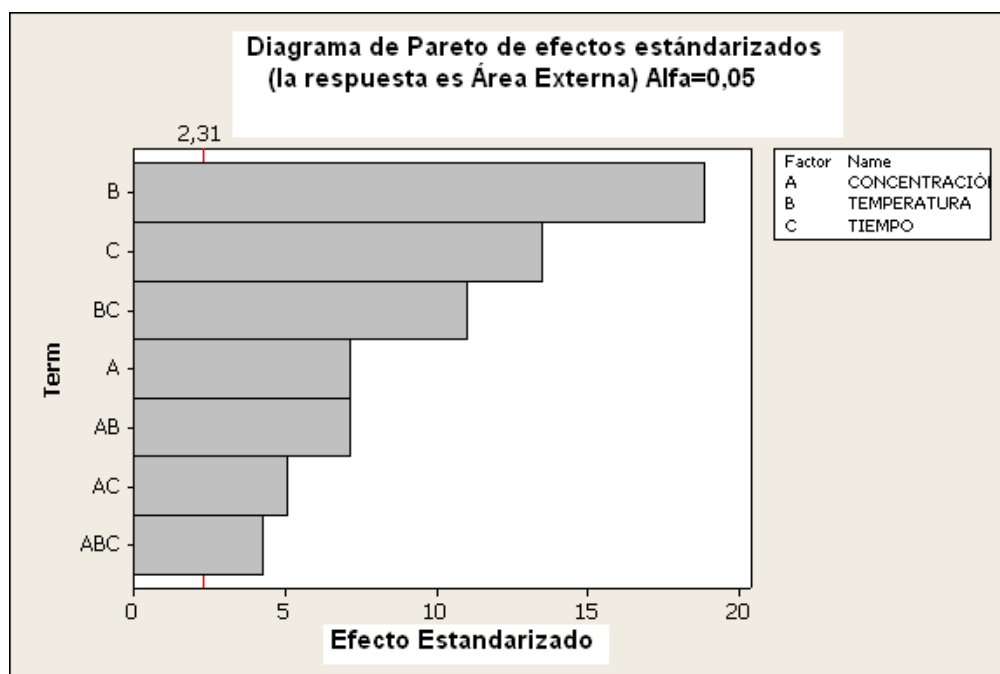


Figura 57 Diagrama de Pareto de los efectos

sobrepasa dicha línea. La literatura menciona [110] si existe interacción entre los tres factores no hay razón para contrastar si los factores tomados por pares o individualmente son significativos. Sólo se debería contrastar la significación de un único factor si no hubiera interacción con otros factores.

Estos resultados demuestran estadísticamente que los factores estudiados influyen en la generación de área externa en los niveles estudiados. Esto no quiere decir que la diferencia sea grande, importante o radicalmente diferente, sólo que hay evidencia estadística. Adicionalmente la referencia [40] cita haber trabajado con zeolitas en su forma amónica, sin embargo, en este trabajo se consideró trabajar con las zeolitas en su forma sódica con la intención de disminuir el número de pasos en el proceso de obtención del sistema de micro y mesoporos.

VI.4 Caracterización de sitios ácidos Brönsted y Lewis por adsorción de piridina seguida por IR

Las muestras en su forma protónica analizadas por IR con adsorción de piridina corresponden a: la MFI de referencia (124-S), la muestra sintetizada con coque (CP-SNMP13H), dos mezclas mecánicas MM-1H (75% MFI y 25% MOR) y MM-3H (25% MFI y 75%MOR), una mezcla en síntesis MS-2 (33% MOR 67%MFI), la fase pura MOR 98-S, y su cuantificación se muestra en la tabla 34.

Tabla 34 Análisis de acidez por adsorción de piridina seguida por IR

	Acidez (μmol/g)							
	Acidez Débil		Acidez Media		Acidez Fuerte			
Muestra	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	total	B/L
124-S	24	90	129	239	95	299	876	2,53
CP-SNMP13H	92	38	3	17	57	374	581	2,82
MM1-H	40	32	25	282	16	116	511	5,31
MM3-H	8	63	4	211	31	78	395	8,19
98-S	4	66	10	218	26	74	398	8,95
MS-2	308	0	136	0	38	0	482	0

Para el estudio realizado, la acidez de la zeolita 124-S es la referencia. Al compararla con la muestra CP-SNMP-13H se observa que la incorporación de coque a la síntesis, modifica la acidez del sólido disminuyendo la acidez débil y media tanto la Brönsted como la acidez Lewis, posiblemente por la interacción con trazas de metal o azufre presentes en el coque (tabla 28), sin embargo, se incrementa la acidez fuerte. Es posible que, durante la calcinación, mientras se quema el coque, especies azufradas (SO_x) interaccionen con especies básicas presentes en la zeolita, considerando que está sódica [111], generando especies

similares a las descritas en la figura 58 que contribuyen a la acidez fuerte del material y a su vez disminuyen los sitios Lewis.

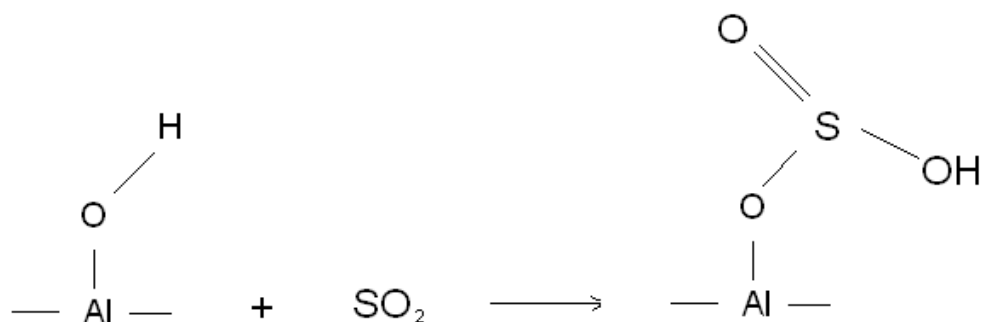


Figura 58 Interacción entre el SO_2 y la superficie básica de la zeolita

En el caso de la MOR (98-S), es importante recordar que ésta zeolita está formada por dos canales, uno de 12 átomos de oxígeno unidimensional y otro de 8 átomos de oxígeno tridimensional. Ésta característica impide a la molécula sonda piridina, cuyo radio cinético es de 0,5 nm [112] medir los sitios ubicados en los canales de 8 átomos. Cuantitativamente la medición indica que el número de sitios totales es inferior al obtenido con la MFI, predominando en el sólido el número de sitios ácidos Brönsted. De acuerdo, a los mecanismos descritos para la alquilación de benceno sobre zeolitas, para MOR sería el mecanismo Rideal-Eley (RE) que requiere sólo de sitios Brönsted para adsorber al agente alquilante, esto indicaría que dicho sólido será más activo que la MFI, dado que esta requiere de dos sitios activos cercanos, mecanismo Lagmuir - Heinshelwood (LH) para adsorber tanto al agente alquilante como al benceno.

Las mezclas mecánicas presentan una tendencia de acuerdo al mayor porcentaje del que está constituida. Así la MM-1 cuyo porcentaje mayoritario es MFI, presenta la mayor proporción de sitios ácidos Brönsted, y MM-2 con menor proporción de MFI tiene menor concentración de estos sitios.

En cuanto a la mezcla en síntesis MS-2, solo se pudo determinar acidez Lewis. En este caso, se puede pensar que la estructura porosa de la mezcla no permita el paso de la piridina a los poros, donde estarían posiblemente ubicados los sitios ácidos Brönsted (H^+). Es posible que se tenga algún tipo de inter-crecimiento de las dos fases, que cause distorsión de la estructura porosa. Para afirmar esto debería realizarse un estudio más detallado de la estructura cristalina de esta muestra.

VI. 5 Pruebas Catalíticas

Para realizar las pruebas catalíticas se realiza una selección de los catalizadores, de acuerdo a las sustancias empleadas para su síntesis y/o de acuerdo a las modificaciones realizadas post-síntesis. La referencia será una zeolita MFI, cuyas

características coinciden con una ST-5 [5] (124-S), la cual se compara con: la zeolita sintetizada con materia prima venezolana (Bauxi-ST-5), la síntesis utilizando coque CP-SNMP-13H por ser la única muestra cristalina utilizando este método y con la muestra que se le extrae silicio 05 85 30-S considerando que luego del tratamiento aumenta su volumen mesoporoso y volumen total, manteniendo una cristalinidad promedio del 79%. De las mezclas MFI-MOR se seleccionan dos, una mezcla en síntesis (MS-1) y una mezcla mecánica (MM-1) y la fase pura mordenita (MOR o 98-S).

Estos sólidos fueron probados en la reacción de alquilación de benceno con etileno en fase gas, de acuerdo a las condiciones descritas en la sección V.6. Los productos de reacción fueron agrupados en: Etilbenceno (EB) producto de interés y subproductos como: compuestos C1-C6, otros aromáticos y >C6. Una vez finalizada la reacción se analiza la cantidad de coque en cada una de los sólidos, el reporte se encuentra en la tabla 35.

Tabla 35 Caracterización por LECO de los catalizadores empleados en las pruebas catalíticas

Muestra	Carbono %p
124-S	7,05
CP-SNMP13H	2,88
Bauxi-ST-5	6,61
05 85 30-S	7,1
MOR-S	7,92
MM-1	6,3
MS-1	1,2

La figura 59, muestra (a) la conversión de benceno y etileno para la muestra 124-S y b) la selectividad de productos, en ella se puede observar que la conversión de benceno está alrededor del 25% para el tiempo de reacción establecido y bajo las condiciones de reacción descritas. Para el etileno, la conversión varía entre 75 y 80%, es posible que dado el número total de sitios ácidos Brönsted (tabla 34) que posee dicha estructura, éste compuesto quede adsorbido reaccionando y contribuyendo a la formación de coque disminuyendo así el número de sitios activos para su conversión. La literatura muy poco reporta la conversión del etileno en las reacciones de alquilación, probablemente porque la molécula de etileno es muy reactiva a las condiciones de reacción y porque normalmente es el reactivo límite, sin embargo, Liu y colaboradores [113] reportan que dicha conversión es aproximadamente 100% y que se ve afectada por la velocidad espacial horaria en peso del etileno disminuyendo al aumentar dicha velocidad. Estos resultados los obtiene en condiciones de reacción diferentes a las reportadas en esta investigación y con materiales tipo MCM-49 (fase líquida, 2g de catalizador, 3,5MPa, 0,5 a 1,5 h⁻¹ WHSV y relación B/E 12)

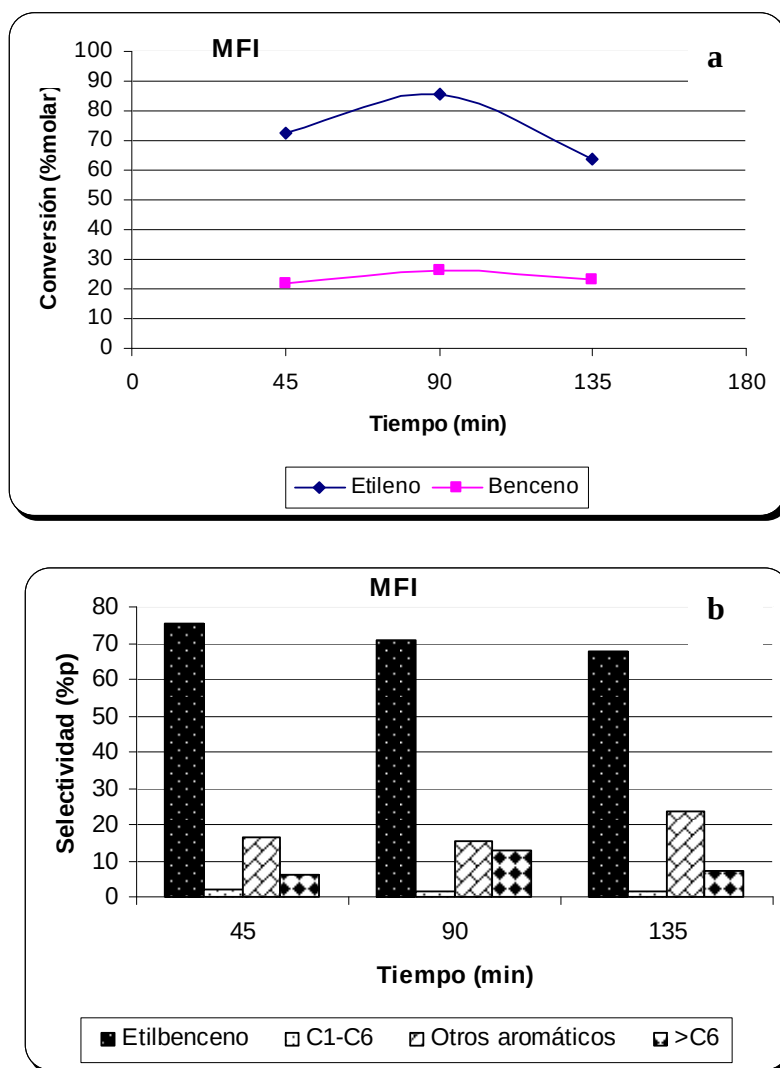


Figura 59 Actividad del catalizador 124-S a) Conversión de benceno y etileno
b) Selectividad hacia productos

En cuanto a la selectividad hacia etilbenceno se observa que está alrededor de 70%. Estos resultados son similares a los obtenidos por Christensen y col [65] utilizando la MFI convencional (sin mesoporos), estos autores trabajan a 2,5 bar) y velocidad espacial horaria en peso de 225h^{-1} . Los sub productos obtenidos durante la reacción quedan distribuidos en 20% de selectividad hacia productos C1-C6 que provienen de la oligomerización del etileno y un 10% de otros productos aromáticos que se originan por alquilaciones sucesivas. Adicionalmente se observa que el sólido en estudio es estable en el tiempo de reacción estudiado y la distribución a productos no se modifica significativamente.

La actividad catalítica del sólido CP-SNMP-13H (muestra sintetizada con coque) y mostrada en la Figura 60, indica que la conversión para benceno es prácticamente igual a la obtenida con la zeolita MFI de referencia (muestra 124-S figura 59). Este

resultado indica que la inclusión del coque aun cuando modifica el tamaño de cristal, no mejora significativamente la conversión del benceno ni la selectividad hacia etilbenceno (figura 60 b) en las condiciones de reacción estudiadas. Incluso el porcentaje de selectividad de otros aromáticos en ambas aparece en proporciones similares demostrando que el transporte de benceno y etilbenceno es igual en ambas zeolitas. Una diferencia importante en el comportamiento de la zeolita MFI obtenida con coque (CP-SNMP-13H) y la MFI de referencia, está en el menor % de carbón en el catalizador CP-SNMP-13H después de reacción (Tabla 35). Posiblemente la zeolita de referencia tiene una mayor proporción de sitios que pueden adsorber el benceno y promover la formación de coque. Una propuesta para esto, es que la adsorción ocurra en sitios de acidez media (B y L), cuya concentración es mayor en la zeolita MFI de referencia.

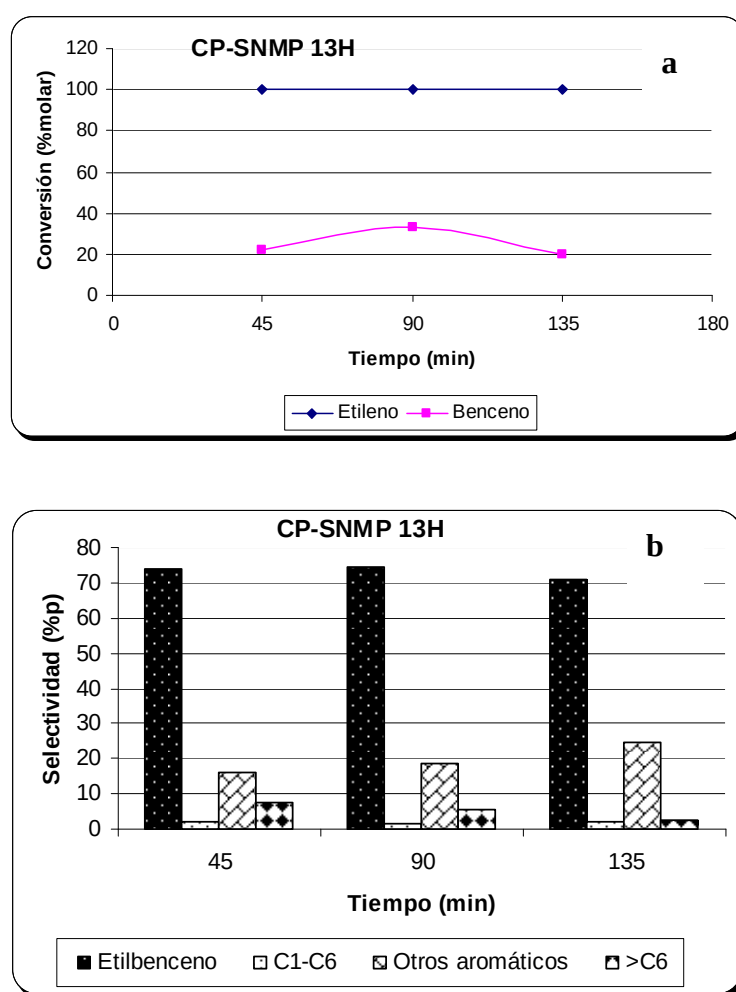


Figura 60 Actividad del catalizador CP-SNMP-13H a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos

La diferencia en fuerza ácida de ambos materiales (tabla 34), no afecta la conversión para el benceno, pero sí la conversión para etileno (diferencia de aproximadamente 30%) quedando retenido en los sitios de acidez media del sólido

124-S, ya que estos disminuyen significativamente para el sólido CP-SNMP-13H. Este resultado es coherente con el porcentaje de carbón que retienen ambos sólidos luego de la reacción (CP-SNMP-13H 2,88% y MFI 7,04%)

Smirniotis y col [77], reporta que la alquilación de benceno con etileno a una WHSV de $3,7\text{h}^{-1}$, con una ZSM-5 de relación Si/Al 12, temperatura de 350°C , a presión atmosférica y utilizando una relación molar B/E 1 posee un rendimiento de 60% hacia etilbenceno con conversiones de benceno y etileno de 65,7% y 94,8% respectivamente. Al comparar los resultados de este trabajo con Smirniotis y col [77], se observa que al aumentar la velocidad espacial horaria en peso y la relación B/E se aumenta la selectividad hacia el etilbenceno.

En el caso de la muestra que se le extrae silicio (ES o 05 85 30S), se encuentra inicialmente que, a consecuencia del tratamiento realizado, se disminuye la relación Si/Al (tabla 31) [37-55]. Está reportado que al desilicar una zeolita los enlaces que se logran romper son los Si-O-Si y no los Si-O-Al. En la figura 61 se presenta la micrografía del sólido posterior al tratamiento, se puede apreciar como después del procedimiento se erosiona la superficie del sólido.

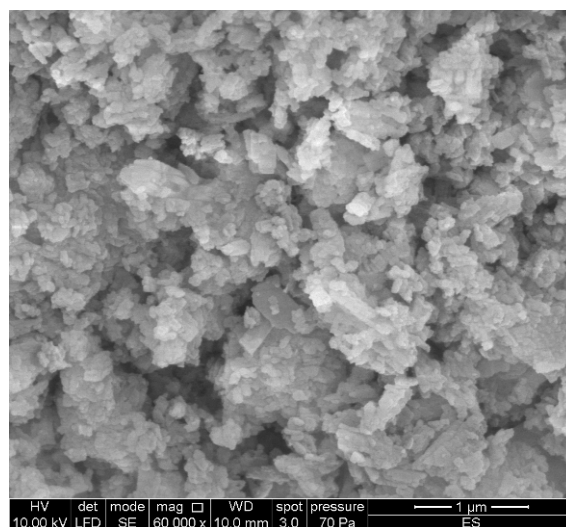


Figura 61 Microscopia electrónica de barrido a la muestra ES (05 85 30S)

Al no romper los enlaces Si-O-Al, ocasiona un aumento en la densidad de sitios ácidos entre la zeolita de referencia y la zeolita tratada [33]. Éste aumento en el número de sitios ácidos se considera está presente en la muestra estudiada y es el responsable de la elevada conversión inicial de benceno (figura 62a).

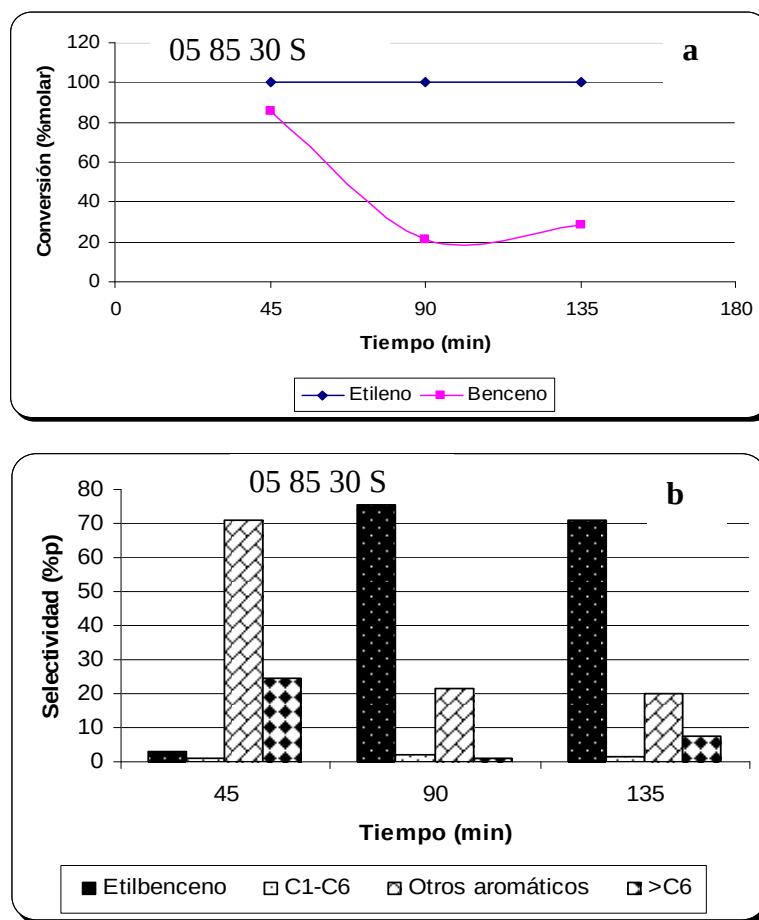


Figura 62 Actividad del catalizador ES a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos

Se reporta [65] adicionalmente que existe una relación entre el aumento de la conversión de benceno y la disminución en la selectividad hacia etilbenceno tal y como ocurre para este sólido (figura 62b). A menores tiempos de reacción se observa mayor selectividad para otros compuestos aromáticos que se pueden formar y difundir a través de los mesoporos y/o macroporos presentes en el material. Una vez desactivados estos sitios ácidos, existe una disminución en la conversión de benceno entre 22 y 28% y un aumento en la selectividad hacia etilbenceno que tiende a estabilizarse en un porcentaje similar al obtenido por la zeolita MFI de referencia limitando así la formación de subproductos, probablemente por el contenido de carbón adsorbido (tabla 35).

La muestra sintetizada con materia prima venezolana (Bauxi-ST5), cuya estructura es MFI, es probable que tenga presente trazas de Ni, Fe y/u otros metales provenientes del recubrimiento de las partes del reactor donde se digesta el hidrato de aluminio con el hidróxido de sodio.

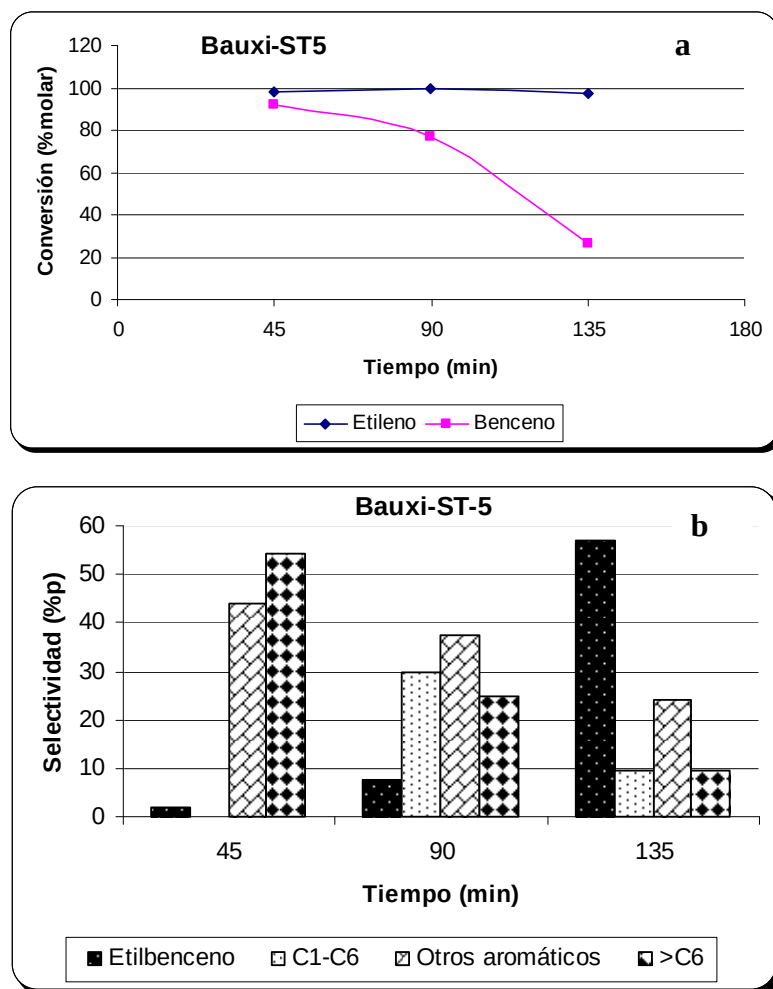


Figura 63 Actividad del catalizador Bauxi-ST-5 a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos

De acuerdo a la actividad del sólido (figura 63a), estos metales intervienen en la reacción, favoreciendo la oligomerización del etileno [114] y la conversión de benceno dada la selectividad hacia productos >C6 y la formación de otros aromáticos respectivamente. Estos sitios son activos sólo al inicio de la reacción, luego baja la conversión de benceno y comienza la selectividad hacia etilbenceno (~58%) figura 63b. El test catalítico evidencia la diferencia entre la MFI de referencia y la obtenida utilizando materia prima venezolana corroborando que no corresponde a una estructura ST-5.

La actividad catalítica de la estructura MOR inicialmente presenta una conversión de benceno similar a la estructura MFI, que luego se desactiva bruscamente (figura 64a) por deposición de coque en los canales porosos del sistema unidimensional de la zeolita (tabla 35), bloqueando los sitios activos dentro del canal [115], no ocurriendo así para el etileno ya que ésta estructura posee un sistema poroso más pequeño ($2,7 \times 5,7 \text{ \AA}$) donde este hidrocarburo puede difundir y reaccionar.

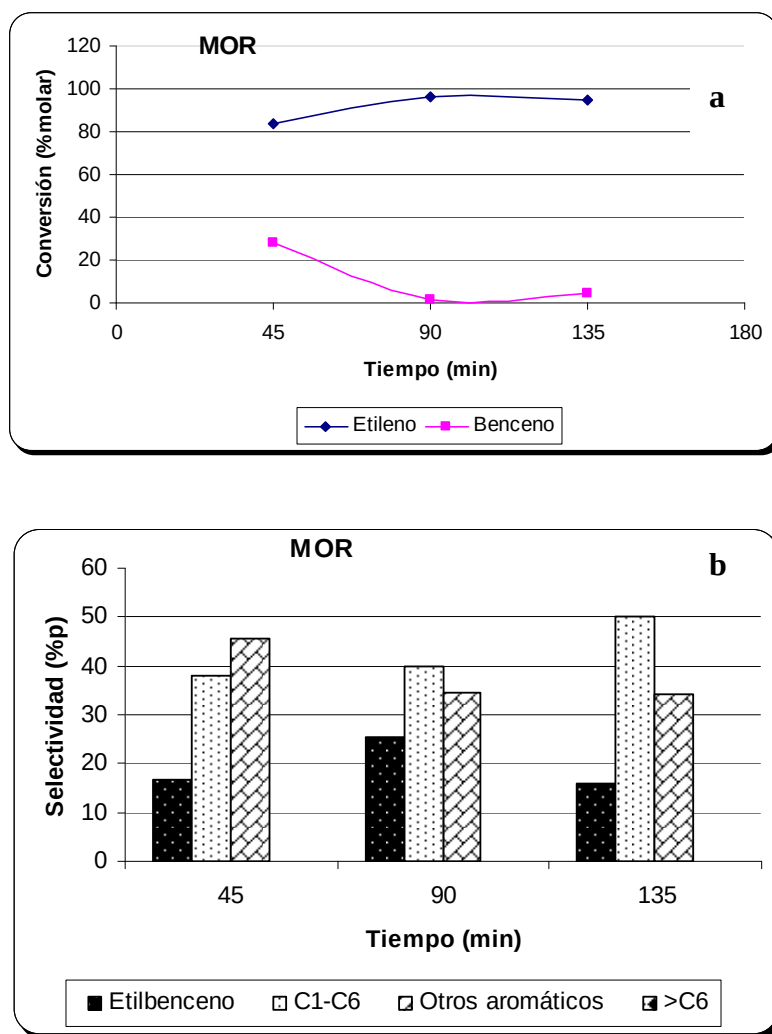


Figura 64 Actividad del catalizador MOR a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos

Este sólido presenta selectividad hacia los productos C1-C6 oligomerización de etileno y a otros aromáticos (figura 64b), es posible que estos últimos se formen como una reacción secundaria de la sucesiva alquilación del etilbenceno con etilo y/o sus oligómeros dado que no hay restricciones en el tamaño de estado de transición formado. Es posible que a condiciones de WHSV más elevadas se pueda disminuir la formación de estos productos y mejorar la selectividad hacia etilbenceno. La selectividad hacia etilbenceno es una de las más bajas (aprox 20% en promedio) de los sólidos probados. El etileno es consumido en reacciones de alquilación y de oligomerización hasta C6, este sólido no presenta selectividad hacia >C6.

Odedairo y col. [116] realizan un estudio comparativo entre (MFI Si/Al 13,5) y MOR (Si/Al 90) para la alquilación de benceno con etanol, cuyo mecanismo va por sustitución electrofílica del anillo aromático activado por los sitios ácidos de la

zeolita que deshidrata el alcohol. Los autores realizan el estudio cinético de reacción y determinan que la mordenita convierte más benceno que la MFI. Dichos resultados coinciden con los obtenidos en este trabajo, haciendo una extrapolación a valores de tiempo cercanos a cero, aun cuando las estructuras investigadas aquí tienen relación Si/Al muy cercana (Si/Al MFI 9,51 y MOR 11,15). Este comportamiento se correlaciona con la densidad de sitios ácidos presentes en MOR, calculada como relación Bronsted/Lewis (B/L) en la tabla 34 y su importancia para las reacciones de alquilación de benceno con olefinas [117]. Estos autores reportan una disminución de la selectividad hacia etilbenceno a medida que aumenta la conversión de benceno sobre MOR, mientras que en ésta investigación se mantiene constante la selectividad hacia etilbenceno aun disminuyendo la conversión de benceno.

Ahora bien, cuando se observa la actividad catalítica de las mezclas y se considera que están formadas por MFI y MOR, se debe mencionar que la literatura reporta diferentes mecanismos para ambas estructuras porosas. Para zeolitas cuyo hidrocarburo aromático es comparable al tamaño del poro la alquilación va por un mecanismo tipo Lagmuir-Hinshelwood (LH). En contraste, cuando la zeolita es de poro grande y el hidrocarburo aromático es suficientemente pequeño al tamaño del poro de la zeolita el mecanismo que ocurre es de tipo Rideal-Eley (RE) [74]. Esto indica que el mecanismo para MFI seria de tipo LH, mientras que para MOR seria de tipo RE de acuerdo al tamaño de poro. En la mezcla MM-1, es posible que se estén dando ambos mecanismos simultáneamente.

La muestra MM-1, que contiene 25% de MOR y 75% de MFI por mezcla mecánica, en principio debería parecerse a la actividad catalítica de la MFI, o por lo menos presentar una actividad en medio de la MFI y la MOR. Sin embargo, no es así, tanto la conversión de etileno como de benceno es mayor de lo esperado (figura 65a). Incluso la selectividad hacia etilbenceno aumenta a los 135 min a 84% (figura 65b).

Al revisar la caracterización textural (tabla 24) el volumen mesoporoso para la muestra en estudio presenta el mayor volumen de mesoporos ($0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$) y la distribución de tamaño de poro mostrada en la figura 66. En ella se observa que existen meso y hasta macroporos. Estos poros corresponden a espacios vacíos inter-partículas de zeolitas, que a su vez mejoran los procesos de difusión [32]. Esta mejora en la difusión favorece la selectividad hacia etilbenceno, aun a conversiones del 60% para benceno, y disminuye el porcentaje de coque determinado en esta muestra (tabla 35) con respecto al esperado de acuerdo a las proporciones de las fases puras. La literatura reporta, que la mejora en la difusión ocasiona adicionalmente una disminución en la energía de activación. Un 12% de otros aromáticos es observado, posiblemente como consecuencia de sucesivas alquilaciones del etilbenceno producido.

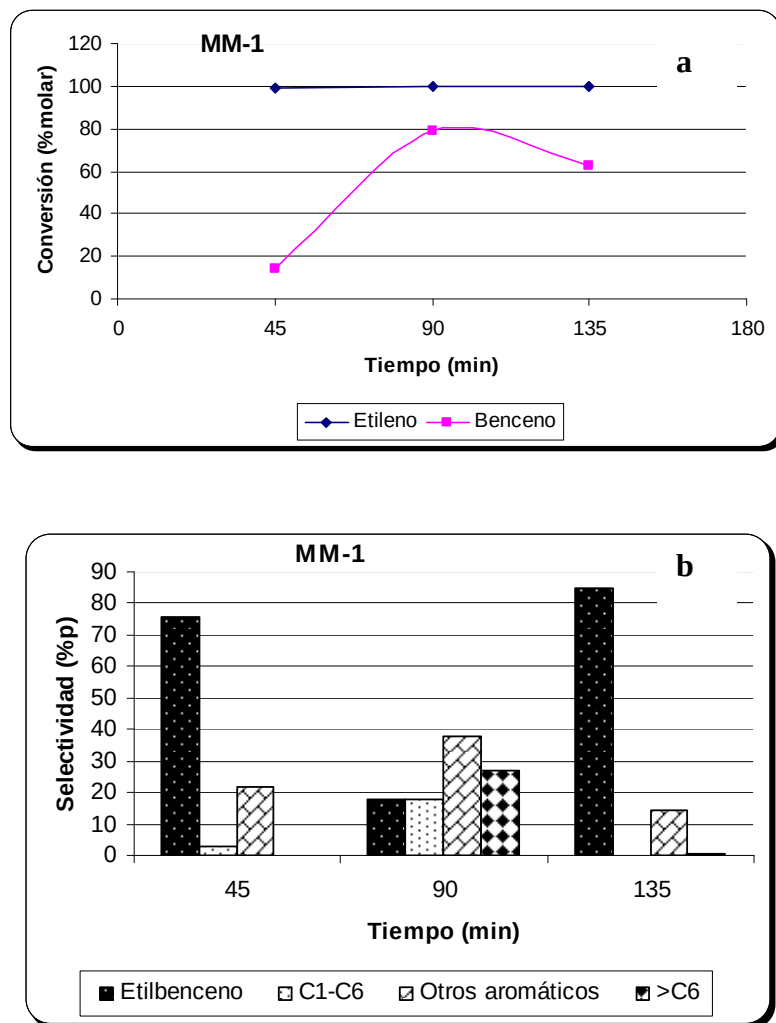


Figura 65 Actividad del catalizador MM-1 a) Conversión de benceno y etileno
b) Selectividad hacia productos

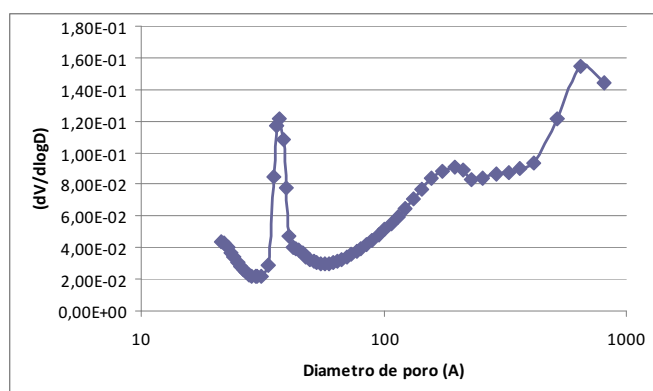


Figura 66 Distribución de tamaño de poro de la muestra MM-1

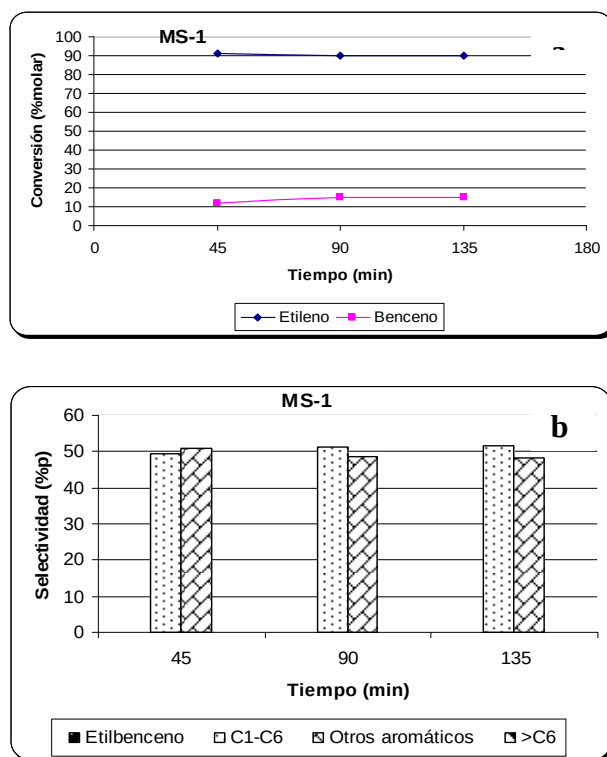


Figura 67 Actividad del catalizador MS-1 a) Conversión de benceno y etileno b) Selectividad hacia productos

Para MS-1 la mezcla en síntesis, se observa que predomina la oligomerización del etileno, ya que es el producto mayoritario correspondiente a los compuestos C1-C6 (figura.67b). Este resultado coincide con la caracterización, ya que este sólido presenta el mayor porcentaje de sodio (tabla 26) indicando que no se logró intercambiar con amonio de manera eficiente el sólido.

VII. CONCLUSIONES

1. La síntesis de materiales de tipo MFI de baja relación Si/Al, libre de templante y en medio inorgánico es posible utilizando materia prima nacional cuando las fuentes son silicato de sodio Glassven e hidrato de aluminio de CVG- Bauxilum. Es necesario darle estabilidad a los licores para que no precipiten y así lograr obtener mejores resultados con ellos. La relación molar Si/Al de la zeolita obtenida (~14) está fuera del rango de la patente 5,360,774 propiedad de PDVSA-Intevep. Es necesario utilizar materiales más resistentes, que no sufran corrosión bajo las condiciones básicas de la disolución del hidrato, para así evitar la posible incorporación de metales al sólido sintetizado.

2. Se logró obtener diferentes proporciones de mezclas en síntesis de MFI/MOR sin agente orgánico (**MS1**=79%MOR/21%MFI; **MS2**= 33%MOR/67%MFI; **MS3**= 6%MOR/94%MFI) variando las condiciones de reacción. Estas mezclas se comparan con mezclas mecánicas y se observa que hay una sinergia en las propiedades texturales, específicamente el área BET y el área micro. De acuerdo, a la caracterización obtenida, se atribuye el fenómeno a la diferencia en el método de síntesis. Estos materiales requieren intercambios sucesivos con nitrato de amonio con la finalidad de disminuir el contenido de sodio a niveles similares a las mezclas mecánicas.

3. Al sintetizar con coque de petróleo del Mejorador PetroPiar, se obtiene un sólido totalmente microporoso con 26%p de coque en la mezcla, logrando modificar la morfología cristalina. Cuando el tenor de coque en la síntesis es mayor (50%p), se obtiene un sólido amorfo. De acuerdo al análisis químico y a la acidez del sólido es posible que especies azufradas se hayan incorporado al sólido durante la síntesis.

4.- Se realiza un diseño de experimentos 2³ para la extracción de silicio de la zeolita MFI de relación Si/Al 10 en su forma sódica, por duplicado. Al realizar un análisis estadístico, se obtiene que los diferentes factores la temperatura y el tiempo de tratamiento a los niveles seleccionados interaccionan y modifican significativamente el área externa (respuesta).

5.- Los sólidos fueron caracterizados por DRX, análisis químico, análisis textural y microscopía electrónica de barrido, para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas. Las propiedades finales de los sólidos dependen del tratamiento realizado. La determinación de acidez mostró diferencias en la distribución de sitios ácidos en las zeolitas, que a su vez dependen de la estructura cristalina. Para las mezclas de fases, las mezclas mecánicas y en síntesis también mostraron diferente comportamiento, indicando posibles diferencias en la interacción de las fases en el sólido final.

6.- Todas las zeolitas evaluadas fueron activas en la reacción de alquilación de benceno con etileno, con alta conversión de etileno en todos los casos. Se observaron diferencias en cuanto a la conversión de benceno y la selectividad a

etilbenceno. Los principales subproductos provienen de la oligomerización de etileno y de la sucesiva alquilación de etilbenceno.

7.- Las propiedades fisicoquímicas de la estructura MFI convencional y MFI sintetizada con coque, resultan ser las más adecuadas en cuanto a conversión, selectividad y estabilidad en la reacción estudiada. Las mezclas de fases, la fase MOR, la zeolita desilicada (extracción de silicio) y la sintetizada con materia prima nacional, ocasionan un comportamiento catalítico diferente, no favorable para la obtención de etilbenceno.

VIII RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios por microscopía electrónica de transmisión a las mezclas de fases obtenidas por síntesis para verificar si existe intercrecimientos.
2. Estabilizar el licor de CVG para la obtención de fases tipo MFI considerando su inestabilidad con respecto al tiempo.
3. Realizar experiencias con zeolitas en su fase amónica para la extracción de silicio y comparar si hay diferencias cuando se realiza la extracción sobre zeolitas sódicas. Este tipo de investigación determinará si existe influencia del catión sobre la salida del silicio en la estructura MFI de relación Si/Al 10.
4. Aumentar la velocidad espacial horaria en peso a valores 225h^{-1} y la presión manteniendo condiciones similares de reacción para comparar los materiales sintetizados.

IX REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Degnan Jr, T. F. (2007). Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, 54-65.
2. Christensen, C. H., Johannsen, K., Törnqvist, E., Schmidt, I., Topsøe, H., & Christensen, C. H. (2007). Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. *Catalysis Today*, 128(3–4), 117-122.
3. Cejka, J., & Mintova, S. (2007). Perspectives of Micro/Mesoporous composites in catalysis. *Catalysis Reviews: Science & Engineering*, 49(4), 457-509.
4. López, C., Sazo, V., Urbina, C., & García, M. (2009). Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: Una revisión. *Avances En Química*, 4(3), 113-125.
5. Martínez, N., Lujano, J., Alvarez, N., Machado, F., & López, C. (1994). In INTEVEP S. (Ed.), *Method for recharging a spend fluid catalytic cracking process catalyst* U.S patent 5,360,774.
6. Giannetto, G., Montes, A., & Rodriguez, G. (2000). *Zeolitas. características, propiedades y aplicaciones industriales* (2da Edición ed.). Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica.
7. Zones, S. I., & Davis, M. E. (1996). Zeolite materials: Recent discoveries and future prospects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(1), 107-117.
8. Flessner, U., Jones, D. J., Rozière, J., Zajac, J., Storaro, L., Lenarda, M., et al. (2001). A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168(1–2), 247-256.
9. Csicsery, S. M. (1984). Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, 4(3), 202-213.
10. Kang, N. Y., Song, B. S., Lee, C. W., Choi, W. C., Yoon, K. B., & Park, Y. (2009). The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1–3), 361-372.
11. Revisado junio 16, 2015, from http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xml?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=MFI&-find
12. van Bekkum, H., Geus, E. R., & Kouwenhoven, H. W. (1994). Supported zeolite systems and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 85, 509-542.
13. Hölderich, W. F., & Bekkum, H. v. (1991). Chapter 16 “Zeolites in organic syntheses”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, 631-726.
14. Ghobarkar, H., Schäfer, O., & Guth, U. (1999). Zeolites—from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 27(2–4), 29-73.
15. Chen, N. (2001). Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(20), 4157-4161

16. Louis, B., & Kiwi-Minsker, L. (2004). Synthesis of ZSM-5 zeolite in fluoride media: An innovative approach to tailor both crystal size and acidity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1–3), 171-178.
17. Cheng, Y., Wang, L., Li, J., Yang, Y., & Sun, X. (2005). Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, 59(27), 3427-3430.
18. Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C., He, Y., & Xu, L. (2004). Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today*, 93–95, 729-734.
19. Bosch, P. *La zeolita una piedra que hierve* (2da ed.). México: Fondo de cultura económica. 1997
20. Inui, T. Mechanism of Rapid Zeolite Crystallizations and Its Applications to Catalyst Synthesis Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan *Zeolite Synthesis* Chapter 33, pp 479–492. *ACS Symposium Series*, Vol. 398. Publication Date (Print): July 31, 1989
21. Zhang, L., Liu, S., Xie, S., & Xu, L. (2012). Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 117-126.
22. Machado, F. J., López, C. M., Centeno, M. A., & Urbina, C. (1999). Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 181(1), 29-38.
23. Kim, S. D., Noh, S. H., Seong, K. H., & Kim, W. J. (2004). Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. *Microporous and Mesoporous Materials*, 72(1–3), 185-192.
24. Kim, S. D., Noh, S. H., Park, J. W., & Kim, W. J. (2006). Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1–3), 181-188.
25. HUANG, X., & WANG, Z. (2011). Synthesis of zeolite ZSM-5 small particle aggregates by a two-step method in the absence of an organic template. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(11–12), 1702-1711.
26. Pan, F., Lu, X., Wang, Y., Chen, S., Wang, T., & Yan, Y. (2014). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. *Materials Letters*, 115, 5-8.
27. HUANG, X., ZHANG, R., & WANG, Z. (2012). Controlling crystal transformation between zeolite ZSM-5 and mordenite without organic structure-directing agent. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(7–8), 1290-1298.
28. Dey, K. P., Ghosh, S., & Naskar, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramics International*, 39(2), 2153-2157.
29. Templating Mesoporous Zeolites Kresten Egeblad, Christina H. Christensen, Marina Kustova, and Claus H. Christensen *Chemistry of Materials* 2008 20 (3), 946-960 DOI: 10.1021/cm702224p
30. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications Yousheng Tao,*†, Hirofumi Kanoh,†, Lloyd Abrams,‡ and, and

Katsumi Kaneko*,† *Chemical Reviews* 2006 106 (3), 896-910 DOI: 10.1021/cr040204o

31. Ishihara, A., Inui, K., Hashimoto, T., & Nasu, H. (2012). Preparation of hierarchical β and γ zeolite-containing mesoporous silica–aluminas and their properties for catalytic cracking of n-dodecane. *Journal of Catalysis*, 295, 81-90.
32. Li, K., Valla, J. and Garcia-Martinez, J. (2014), Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*, 6: 46–66.
33. Decolatti, H. P., Dalla Costa, B. O., & Querini, C. A. (2015). Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 180-189.
34. Verboekend, D., Mitchell, S., Milina, M., Groen, J. & Pérez-Ramírez, J.(2011). Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(29), 14193-14203
35. Habib, S., Launay, F., Laforge, S., Comparot, J., Faust, A., Millot, Y., et al. (2008). High catalytic cracking activity of al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica. *Applied Catalysis A: General*, 344(1–2), 61-69.
36. Fathi, S., Sohrabi, M., & Falamaki, C. (2014). Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel*, 116, 529-537.
37. Abelló, S., Bonilla, A., & Pérez-Ramírez, J. (2009). Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. *Applied Catalysis A: General*, 364(1–2), 191-198.
38. Groen, J., Moulijn, J., Pérez-Ramírez, J. (2007). Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007 46 (12), 4193-4201
39. Epelde, E., Santos, J. I., Florian, P., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Bilbao, J., et al. (2015). Controlling coke deactivation and cracking selectivity of MFI zeolite by H₃PO₄ or KOH modification. *Applied Catalysis A: General*, 505, 105-115.
40. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2004). Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1–3), 53-58.
41. Zhao, L., Gao, J., Xu, C., & Shen, B. (2011). Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and light olefin production by heavy oil cracking. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 414-420.
42. Groen, J. C., Abelló, S., Villaescusa, L. A., & Pérez-Ramírez, J. (2008). Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1–3), 93-102.
43. Rutkowska, M., Macina, D., Mirocha-Kubień, N., Piwowska, Z., & Chmielarz, L. (2015). Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 336-343.

44. Jin, L., Zhou, X., Hu, H., & Ma, B. (2008). Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene on mesoporous ZSM-5 by desilication. *Catalysis Communications*, 10(3), 336-340.
45. Tarach, K. A., Martinez-Triguero, J., Rey, F., & Góra-Marek, K. (2016). Hydrothermal stability and catalytic performance of desilicated highly siliceous zeolites ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 339, 256-269.
46. Bonilla, A., Baudouin, D., & Pérez-Ramírez, J. (2009). Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *Journal of Catalysis*, 265(2), 170-180.
47. Groen, J. C., Caicedo-Realpe, R., Abelló, S., & Pérez-Ramírez, J. (2009). Mesoporous metallosilicate zeolites by desilication: On the generic pore-inducing role of framework trivalent heteroatoms. *Materials Letters*, 63(12), 1037-1040.
48. Wu, Y., Tian, F., Liu, J., Song, D., Jia, C., & Chen, Y. (2012). Enhanced catalytic isomerization of α -pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 168-174.
49. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2004). On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69(1-2), 29-34.
50. Groen, J. C., Sano, T., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2007). Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *Journal of Catalysis*, 251(1), 21-27.
51. Li, X., Wang, C., Liu, S., Xin, W., Wang, Y., Xie, S., et al. (2011). Influences of alkaline treatment on the structure and catalytic performances of ZSM-5/ZSM-11 zeolites with alumina as binder. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 336(1-2), 34-41.
52. García, J. R., Bertero, M., Falco, M., & Sedran, U. (2015). Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, 503, 1-8.
53. Van Miltenburg, A., Pawlesa, J., Bouzga, A., Zilková, N., Cejka, J & Stöcker, M. (2009) Alkaline modification of MCM-22 to a 3D interconnected pore system and its application in toluene disproportionation and alkylation. *Top Catal*, 52, 1190-1202.
54. Liu, K., Xie, S., Xu, G., Li, Y., Liu, S., & Xu, L. (2010). Effects of NaOH solution treatment on the catalytic performances of MCM-49 in liquid alkylation of benzene with ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 383(1-2), 102-111.
55. Sommer, L., Mores, D., Svelle, S., Stöcker, M., Weckhuysen, B. M., & Olsbye, U. (2010). Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 384-394.
56. Castejón, O. (2011). Diseño y análisis de experimentos con statistix. Fondo Editorial Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela
57. Montgomery, D. (1993). In Grupo N. (Ed.), *Diseño y análisis de experimentos* (R. Piña Trans.). México: Limusa.
58. Schmidt, I., Boisen, A., Gustavsson, E., Ståhl, K., Pehrson, S., Dahl, S., Carlsson, A. & Jacobsen, J. (2001) *Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals*. *Chemistry of Materials* 13 (12), 4416-4418
- 59.

60. Janssen, A. H., Schmidt, I., Jacobsen, C. J. H., Koster, A. J., & de Jong, K. P. (2003). Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65(1), 59-75.
61. Jacobsen, C., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I. & Carlsson, A. (2000) Mesoporous Zeolite Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society*. 122 (29), 7116-7117
62. Holland, B; Abrams, L; Stein, A.,(1999). *Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks*. Journal of the American Chemical Society. , 121, 4308-4309
63. Schwickardi, M., Johann, T., Schmidt, W. & Schüth, F. (2002) High-Surface-Area Oxides Obtained by an Activated Carbon Route. *Chemistry of Materials*.14(9), 3913-3919
64. Iijima, Sumio. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58
65. Christensen, C; Johannsen, K; Schmidt, I. & Christensen, C.(2003) *Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials*. Journal of the American Chemical Society, 125, p 13370-13371
66. Cho, H. S., & Ryoo, R. (2012). Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 107-112.
67. Revisado Febrero 11, 2013, from http://www.glassven.com/products_search_esp.asp?479786A7964777574757E69746964786=B3
68. Revisado Marzo 25, 2013, from <http://www.bauxilum.com.ve/bauxilum/procesos>
69. Villavicencio, C., Molina, A., & Fernández, L. (2009). Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. *Revista De La Facultad De Ingeniería U.C.V*, 24(N°3), 95-107.
70. Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodriguez, P., Uzcátegui, A., et al. (2012). Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. efecto de la concentración de NaOH. *Avances En Química*, 7, 65-75.
71. Gallardo, F., & Mendoza, A. (2011). Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al para su uso como adsorbente. UCV).
72. Yanez, A. (2013). Estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación silicio/aluminio. Facultad de Ciencias, UCV).
73. Flores, L., & Sousa, R. (2015). Evaluación del potencial de los materiales de partida disponibles en el país, para la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al. Universidad Central de Venezuela).
74. Caporale, M. (2010). Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre la formación de la mesoestructura al-MCM-41. Facultad de Ciencias, UCV).
75. Yang, W., Wang, Z., Sun, H., & Zhang, B. (2016). Advances in development and industrial applications of ethylbenzene processes. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(1), 16-26.

76. Perego, C., & Pollesel, P. (2010). Chapter 2 - advances in aromatics processing using zeolite catalysts. *Advances in Nanoporous Materials*, 1, 97-149.
77. Smirniotis, P., & Ruckenstein, E. (1995). Alkylation of benzene or toluene with MeOH or C₂H₄ over ZSM-5 or .beta. zeolite: Effect of the zeolite pore openings and of the hydrocarbons involved on the mechanism of alkylation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1517-1528
78. Martínez, C., & Corma, A. (2011). Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(13–14), 1558-1580.
79. Hartmann, M. (2004). Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(44), 5880-5882.
80. Degnan Jr., T. F., Smith, C. M., & Venkat, C. R. (2001). Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: Recent developments in commercial processes. *Applied Catalysis A: General*, 221(1–2), 283-294.
81. Holm, M. S., Taarning, E., Egeblad, K., & Christensen, C. H. (2011). Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today*, 168(1), 3-16.
82. Delgado, J. M. (2000). Microscopía electrónica: Principios básicos, aplicaciones en catalizadores y adsorbentes. In F. Machado, & F. Imber (Eds.), *Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes* (pp. 20-39). Mérida, Venezuela: Ciencia y tecnología para el desarrollo.
83. Revisado Marzo 15, 2016, from <http://ocw.usal.es/eduCommons/ciencias-experimentales/quimica-analitica/contenidos/CONTENIDOS/1.CONCEPTOS TEORICOS.pdf>
84. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1–3), 207-219.
85. Lippens, B. C., & de Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. the t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323.
86. Brunauer, S., Emmett, P. & Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319
87. . Barrett, E., Joyner, L. & Halenda, P.(1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951 73 (1), 373-380
88. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., & Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1–3), 1-17.
89. Urbina de Navarro, C. (2000). Microscopía electrónica: Principios básicos, aplicaciones en catalizadores y adsorbentes. In F. Machado, & F. Imber (Eds.), *Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes* (pp. 65-73). Mérida, Venezuela: Ciencia y tecnología para el desarrollo.
90. Retrieved Agosto 26, 2015, from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8

91. Flanigen, E., Khatami, H & Szymanski, H.(1974) Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. *Molecular Sieve Zeolites-I*. August 1, 19, 201-229
92. Armaroli, T., Bevilacqua, M., Trombetta, M., Milella, F., Alejandre, A. G., Ramírez, J., et al. (2001). A study of the external and internal sites of MFI-type zeolitic materials through the FT-IR investigation of the adsorption of nitriles. *Applied Catalysis A: General*, 216(1–2), 59-71.
93. Topsøe, N., Pedersen, K., & Derouane, E. G. (1981). Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1), 41-52.
94. Armaroli, T., Simon, L. J., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., et al. (2006). Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 306, 78-84.
95. Lercher, J. A., & Noller, H. (1982). Infrared spectroscopic study of hydroxyl group acid strength of silica, alumina, and magnesia mixed oxides. *Journal of Catalysis*, 77(1), 152-158.
96. Sandoval-Díaz, L., González-Amaya, J., & Trujillo, C. (2015). General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229-243.
97. Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371-379.
98. Emeis, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354.
99. Revisado Enero 20, 2013, from <http://www.monografias.com/trabajos35/alumina/alumina.shtml>
100. Zheng, J., Zhang, X., Zhang, Y., Ma, J., & Li, R. (2009). Structural effects of hierarchical pores in zeolite composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1–3), 264-269.
101. Paparatto, G., Moretti, E., Leofanti, G., & Gatti, F. (1987). Toluene ethylation on ZSM zeolites. *Journal of Catalysis*, 105(1), 227-232.
102. Lukyanov, D., Vazhnova, T., Cherkasov, N., Casci, L. & Birtill, J. (2014). Insights into Brønsted Acid Sites in the Zeolite Mordenite. *The Journal of Physical Chemistry C*.118 (41), 23918-23929
103. Trombetta, M., Armaroli, T., Gutiérrez Alejandre, A., Ramirez Solis, J., & Busca, G. (2000). An FT-IR study of the internal and external surfaces of HZSM5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 192(1), 125-136.
104. Fan, Y., Bao, X., Lin, X., Shi, G. & Liu, H. (2006). Acidity Adjustment of HZSM-5 Zeolites by Dealumination and Realumination with Steaming and Citric Acid Treatments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(31), 15411-15416
105. Meunier, F. C., Verboekend, D., Gilson, J., Groen, J. C., & Pérez-Ramírez, J. (2012). Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials*, 148(1), 115-121.
106. Jacobs, P. & Leuven, K.(1982) Acid Zeolites: An Attempt to Develop Unifying Concepts (P. H. Emmett Award Address, 1981). *Catalysis Reviews*.
107. Trombetta, M., Busca, G., Lenarda, M., Storaro, L., & Pavan, M. (1999). An investigation of the surface acidity of mesoporous al-containing MCM-41 and of

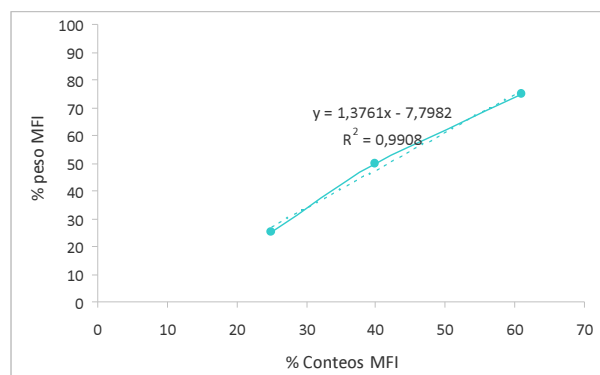
- the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption. *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 225-235.
108. Revisado Septiembre 15, 2016, from https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_vanadio_%28V%29
109. León, O., & Montero, I. (2001). Cómo explicar el concepto de interacción sin estadística: análisis gráfico de todos los casos posibles en un diseño 2 x 2. *Psicothema*, 13(Nº1), 159-165.
110. Miller, J., & Miller, J. (2002). In Capella I., Caicoya M. (Eds.), *Estadística y quimiometría para química analítica* [Statistics and chemometrics for analytical chemistry] (C. M. Jiménez Trans.). (4ta ed.). España: Prentice Hall.
111. Lavalley, J. C. (1996). Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 27(3-4), 377-401.
112. Wang, M., Huang, S., Lü, J., Cheng, Z., Li, Y., Wang, S., et al. (2016). Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethyl ether. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(9), 1530-1537.
113. Vazhnova, T., Rigby, S. P., & Lukyanov, D. B. (2013). Benzene alkylation with ethane in ethylbenzene over a PtH-MFI catalyst: Kinetic and IR investigation of the catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 301, 125-133.
114. Odedairo, T., & Al-Khattaf, S. (2010). Ethylation of benzene: Effect of zeolite acidity and structure. *Applied Catalysis A: General*, 385(1-2), 31-45.
115. Reddy, K. S. N., Rao, B. S., & Shiralkar, V. P. (1995). Selective formation of cymenes over large pore zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 121(2), 191-201.
116. Odedairo, T., & Al-Khattaf, S. (2013). Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite. *Catalysis Today*, 204, 73-84.
117. Galadima, A., & Muraza, O. (2015). Role of zeolite catalysts for benzene removal from gasoline via alkylation: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 213, 169-180.

X ANEXOS

Anexo 1: Datos obtenidos a partir de los patrones de DRX.
Mezclas mecánicas (MM) MOR/MFI

		MM3	MM2	MM1
Señal 2θ	Fase	Intensidades	Intensidades	Intensidades
7,7287	ST5	250	476	633
8,6697	ST5	226	303	450
9,75	MOR	1055	721	427
22,1937	MOR	1705	1292	824
22,8624	ST5	654	1225	1788
23,0899	ST5	862	612	894
23,4762	ST5	617	1255	1667
25,5368	MOR	2388	1711	1053
26,1939	MOR	1343	1125	711
27,777	MOR	1199	896	500
SUMA MOR		7690	5745	3515
SUMA ST5		2609	3871	5432
TOTAL		10299	9616	8947
% MOR		74,67	59,74	39,29
% ST5		25,33	40,26	60,71

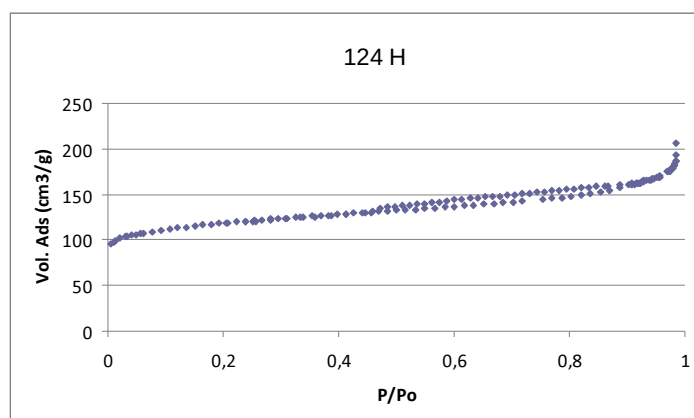
Anexo 2: Curva de calibración utilizada para la determinación de los % de la fase cristalina MFI en las mezclas mecánicas MOR/MFI

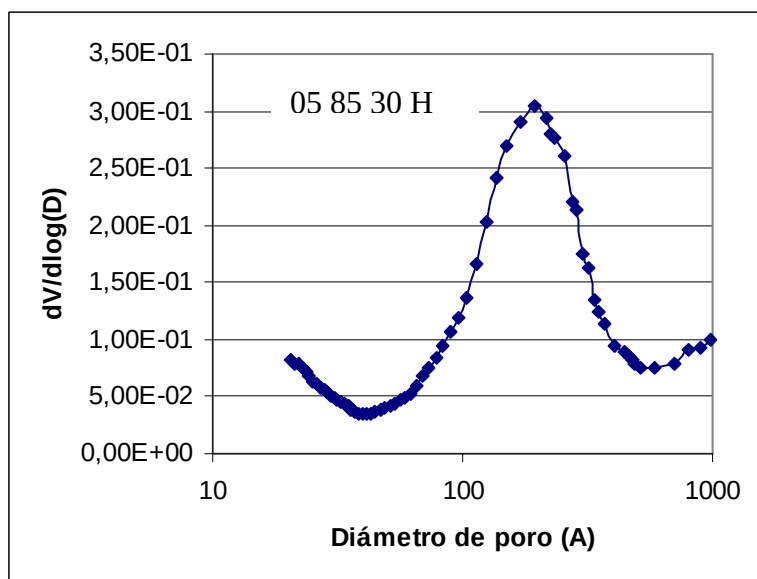
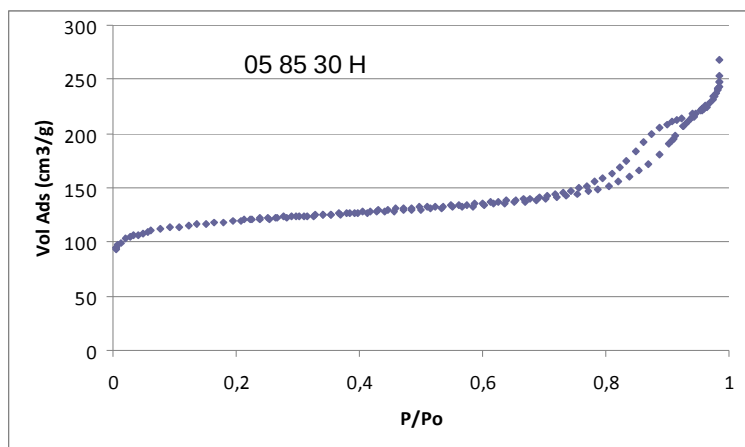


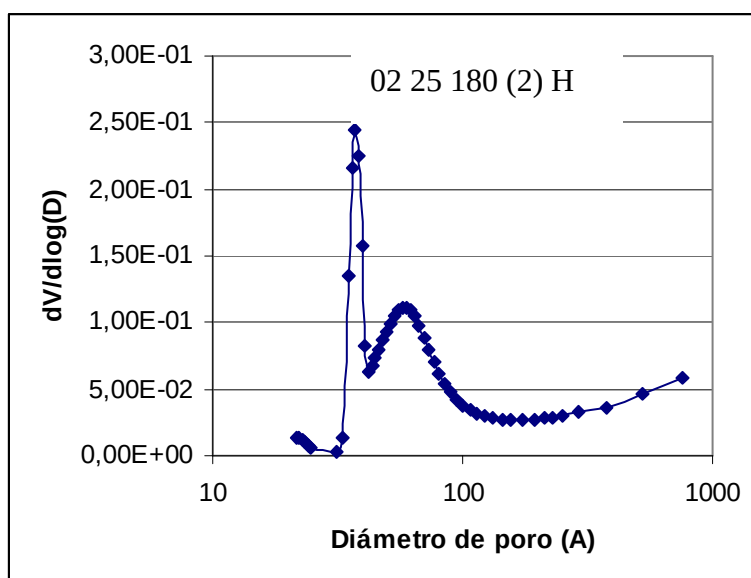
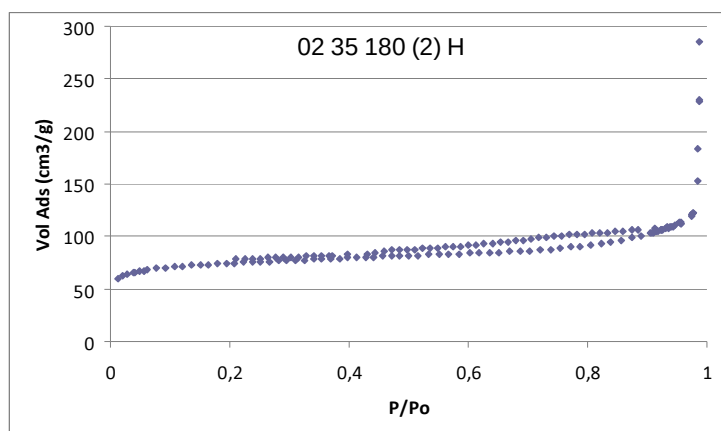
Anexo 3: Datos obtenidos a partir de los patrones de DRX.
Mezclas en síntesis (MS) MOR/MFI

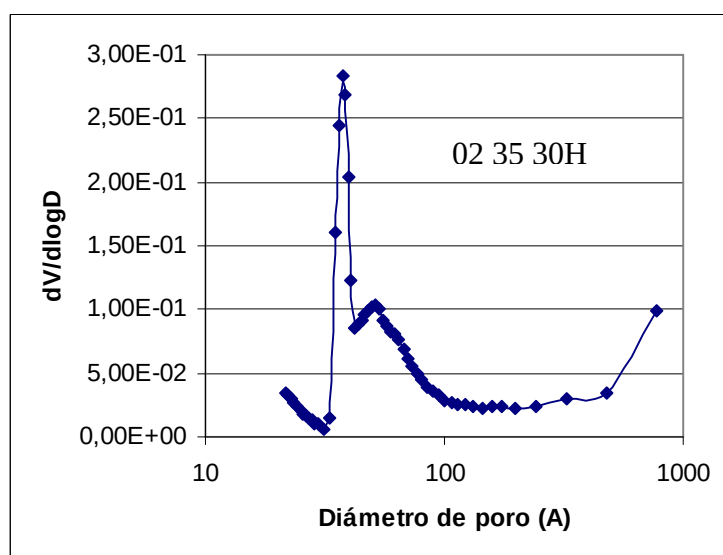
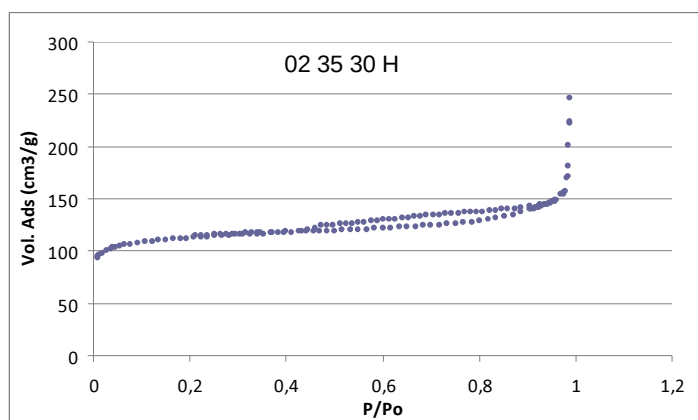
		Síntesis 1	Síntesis 2	Síntesis 3
Señal 2	Fase			
7,7287	ST5	138	620	1492
8,6697	ST5	258	405	920
9,75	MOR	1434	519	475
22,1937	MOR	2165	828	643
22,8624	ST5	1083	1553	2239
23,0899	ST5	789	776	1119
23,4762	ST5	397	1529	1761
25,5368	MOR	2784	1300	848
26,1939	MOR	1684	771	440
27,777	MOR	1817	669	248
SUMA MOR		9884	4087	2654
SUMA ST5		2665	4883	7531
TOTAL		12549	8970	10185
% MOR		79	46	26
% ST5		21	54	74

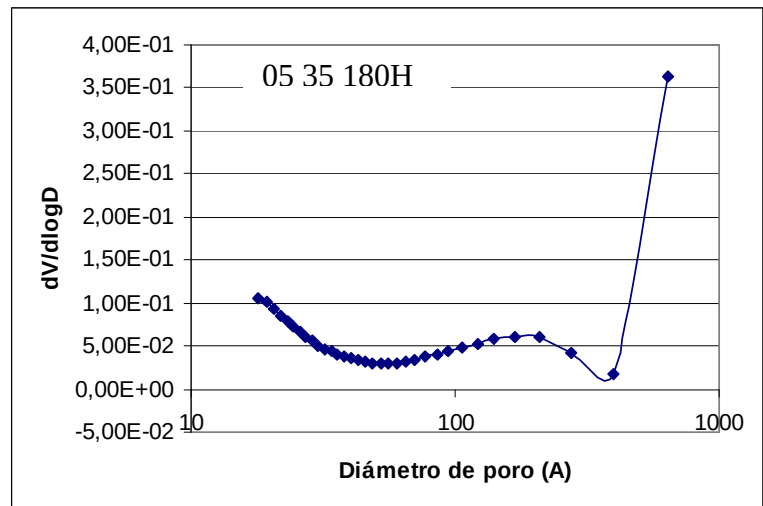
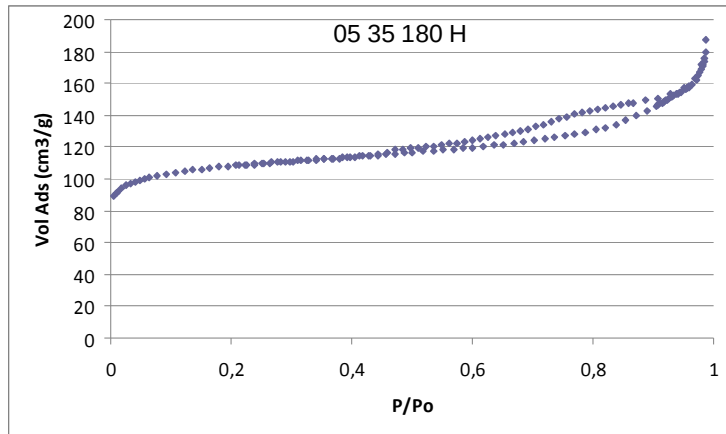
Anexo 4 Isotermas de algunas experiencias donde se realiza modificación por extracción de silicio

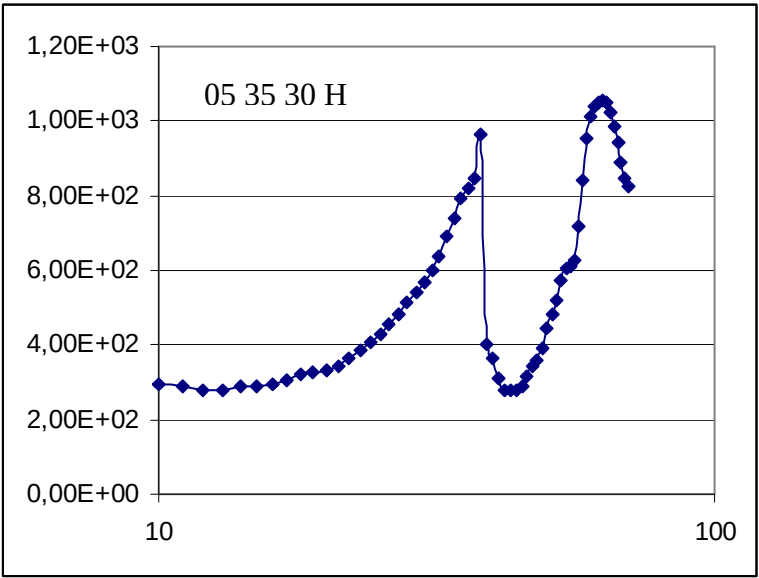
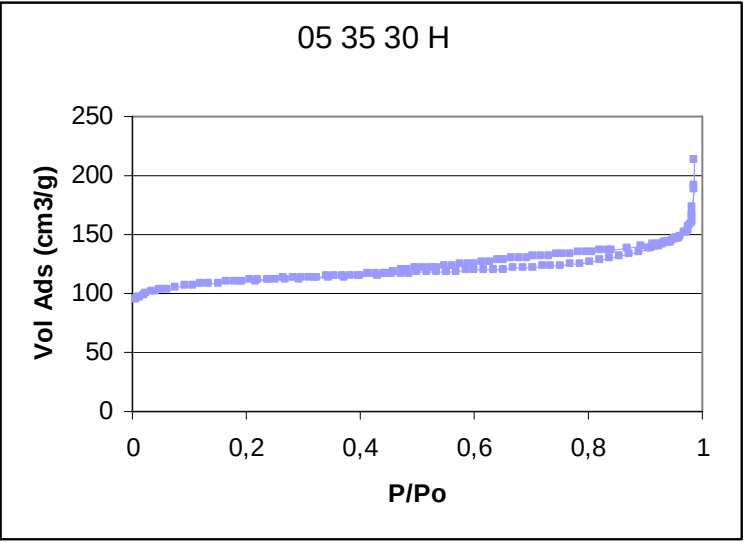


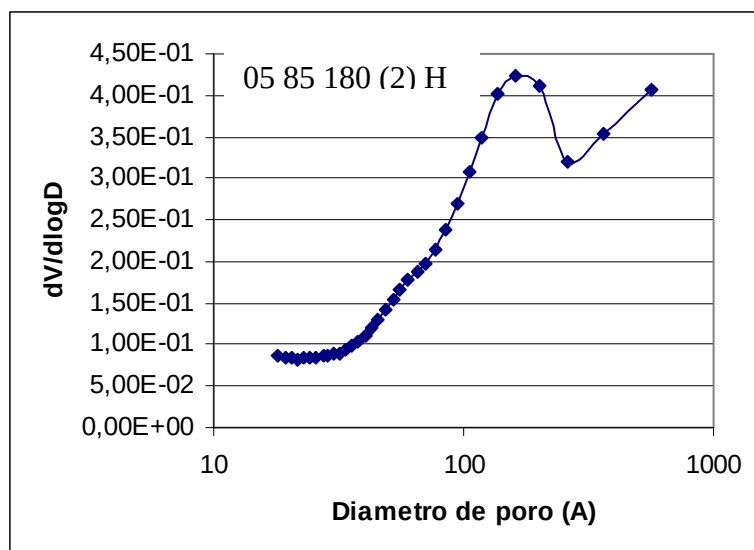
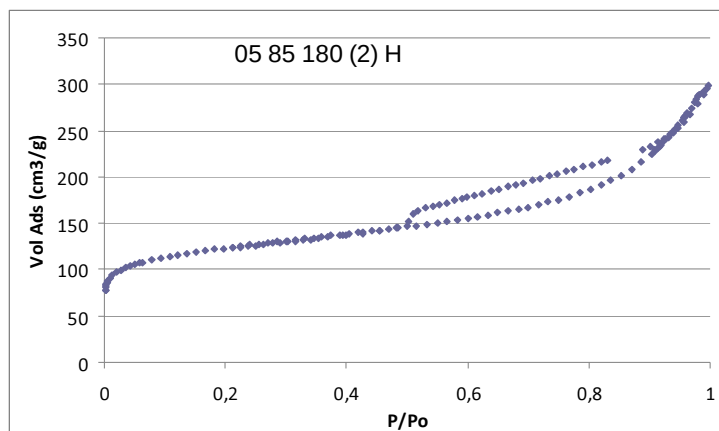












Anexo 5 Distribución de productos de la alquilación de benceno con etileno sobre catalizadores seleccionados

	124-S			Bauxi-ST5			MS-1		
	45min	90min	135min	45min	90min	135min	45min	90min	135min
Conversión de etileno (%molar)	72,3	85,9	63,9	98,3	100	97,4	91,2	89,9	89,7
Conversión de benceno (%molar)	21,6	26,3	23,0	91,9	77	26,3	11,9	14,7	15,1
Producto de la selectividad (%peso)									
Etilbenceno	75,5	70,8	67,7	1,9	7,6	57,1	0	0	0
C1-C6	1,8	1,3	1,5	0	29,8	9,5	49,2	51,4	51,7
Otros aromáticos	0	5,4	6	0	0	5,1	0	0	0
iPB	0	0	3,7	0	0,1	3,6	0	0	0
>C6	0	0	0	30	8,8	0,4	0	0	0
Xilenos	0	2,1	0	0	0	0	0	0	0
DEB	7,2	0,4	4,2	19	11,2	6,7	17,8	17,4	17,2
C10+arom	9,3	7,3	9,7	25	26,3	8,6	33	31,2	31,1
C10+ no arom	6,2	12,7	7,2	24,1	16	9	0	0	0

	MM-1			MOR			CP-SNMP 13H			ES		
	45min	90min	135min	45min	90min	135min	45min	90min	135min	45min	90min	135min
Conversión de etileno (%molar)	98,8	100	100	84,05	96,5	95	100	100	100	99,9	100	100
Conversión de benceno (%molar)	14,5	78,8	62,7	28,4	1,4	4,7	22,2	33,4	19,8	85,5	21,5	28,2
Producto de la selectividad (%peso)												
Etilbenceno	75,5	17,5	84,88	16,7	25,6	15,9	74	74,3	70,9	3,2	75,3	71,1
C1-C6	2,7	17,9	0	37,9	40	50	2	1,4	2,2	1	2	1,7
Otros aromáticos	0	0	0	0	0	0	0,6	0,9	6	0	6,2	4,5
iPB	0	0	0	0	0	0	1,3	1	3,9	0	3,2	2,5
>C6	0	26,9	0,45	0	0	0	0,5	0,5	2	23,9	0,1	1,7
Xilenos	0	0	1,8	0	0	0	2,3	1,5	0	0	0	0
DEB	0	0	0	12	0	0	3,3	6,4	5,2	19,3	4,1	4
C10+arom	21,8	37,7	12,8	33,4	34,4	34,1	8,68	9	9,4	51,9	8,2	8,8
C10+ no arom	0	0	0	0	0	0	7,28	4,9	0,4	0,7	0,8	5,8

Anexo 6: Rendimientos a gas y líquidos de los catalizadores probados

MUESTRA	tiempo	% Liquido	% Gas
98S	45	68	32
	90	93	7
	135	90	10
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
124S	45	98	2
	90	99	1
	135	97	3
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
BAUXI	45	96	4
	49,33	100	0
	135	95	5
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
COQUE	45	100	0
	90	100	0
	135	100	0
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
ES	45	98	2
	90	100	0
	135	100	0
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
MM1	45	97	3
	90	100	0
	135	100	0
MUESTRA	tiempo, min	% Liquido	% Gas
MS1	45	83	17
	90	80	20
	135	80	20