



Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-5 sintetizadas en medio inorgánico

Carmen M. López^{1*}, Virginia Sazo¹, Pedro Pérez¹, Stefan Buhman¹, Caribay Urbina², Adriana García³.

- 1) Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela; Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.
- 2) Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Central de Venezuela; Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.
- 3) Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela; Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.

(*): carmen.lopez@ciens.ucv.ve

Recibido: 18/04/2011

Revisado: 28/05/2011

Aceptado: 30/05/2011

Resumen:

Se presenta un estudio sobre la generación de mesoporosidad en zeolitas tipo ZSM-5 con relación Si/Al de 10 y 35, sintetizadas en medio inorgánico. Después de realizar tratamiento alcalino de la zeolita seguido por tratamiento hidrotérmico en presencia de micelas de surfactante CTAB, se obtuvo una fase mesoporosa que coexiste con la zeolita ZSM-5 remanente. La acidez y la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 con mayor relación Si/Al se mantiene después del tratamiento, en tanto que para la zeolita con menor relación Si/Al, se obtuvo una disminución notable de estas propiedades..

Palabras clave: ZSM-5 mesoporosa, Mesoporosidad, zeolitas ZSM-5, craqueo de n-hexano.

Abstract

In this work we presented a study over the generation of mesoporosity in ZSM-5 zeolites with ratio Si/Al of 10 and 35 synthesized in inorganic medium. A mesoporous phase with hexagonal arrangement that coexists with the zeolite ZSM-5 remnant, was obtained after alkaline treatment of zeolite followed by hydrothermal treatment in the presence of CTAB surfactant micelles. The acidity and catalytic activity of the zeolite ZSM-5 with higher relation Si/Al were kept after the treatment, whereas a notable decrease of these properties was obtained for the zeolite with minor relation Si/Al

Keywords: mesoporus ZSM-5, Mesoporosity, ZSM-5 zeolites, n-hexane cracking.

Introducción

Las zeolitas han sido ampliamente usadas en catálisis así como en procesos de separación y purificación debido a sus propiedades características, tales como pequeño tamaño de poro, alta área específica y posibilidad de variar su composición¹⁻⁵. El sistema microporoso bien definido de las zeolitas les confiere excelentes propiedades de selectividad de forma y funciones químicas. El proceso de transporte en estos microporos es más complejo que la difusión en sistemas homogéneos y en sistemas macroporosos⁶⁻⁷, y en algunos casos las aplicaciones catalíticas de las zeolitas pueden estar limitadas debido a una lenta difusión de los reactivos y productos en los microporos. Otro problema adicional, es el bloqueo de poros causado por la formación de componentes pesados dentro de los microporos⁸⁻⁹.

Por otra parte, los tamices moleculares mesoporosos sintetizados a principios de la década de 1990 han atraído una atención considerable debido a su uso potencial para la conversión de grandes moléculas¹⁰⁻¹². Sin embargo, la aplicación de estos sólidos como catalizadores ha estado limitada debido a su baja acidez y estabilidad hidrotérmica, originada por la naturaleza amorfa de sus paredes¹³⁻¹⁴.

Para solventar las desventajas impuestas por la estructura zeolítica y aprovechar el beneficio del mayor tamaño de los mesoporos, se ha propuesto la síntesis de materiales compuestos constituidos por zeolita y estructuras mesoporoosas: los mesoporos pueden permitir una difusión más rápida de las moléculas en el sólido, mientras que la mayor acidez y estabilidad de la estructura zeolítica puede mejorar el funcionamiento del catalizador. Este tema ha sido

de gran interés en los últimos años, y ha generado una cantidad significativa de estrategias de preparación que involucran síntesis directa, diferentes tratamientos post-síntesis de zeolitas y métodos que usan carbones mesoporosos como plantillas que luego son removidos por calcinación, entre otros¹⁵.

La modificación del carácter microporoso de las zeolitas ha sido un aspecto importante en años recientes¹⁶⁻²⁰. Una de las zeolitas más estudiadas ha sido la zeolita ZSM-5 utilizada en muchas transformaciones de hidrocarburos que proceden por catálisis ácida. Generalmente, la síntesis de estas zeolitas comprende el uso de iones alquil amonio cuaternarios como plantilla directora de la estructura, este tipo de compuestos además de caro es corrosivo; por lo tanto es deseable y conveniente preparar zeolitas ZSM-5 sin el uso de este agente orgánico. En un trabajo previo realizado en nuestro grupo²¹, se reporta un estudio sistemático de síntesis de zeolitas ZSM-5 partiendo de una mezcla de síntesis totalmente inorgánica, en este sistema es posible obtener zeolitas ZSM-5 y tipo mordenita cambiando la temperatura o el tiempo de cristalización. En la literatura se han reportado diferentes métodos de crear y caracterizar mesoporos en zeolitas. Los principales métodos involucran síntesis directa del material combinado y tratamientos post-síntesis de zeolitas usando soluciones alcalinas, tratamientos hidotérmicos u otros tratamientos químicos. En el presente trabajo, hemos usado el método reportado por Qi *et al.*²², el cual consiste en un tratamiento alcalino de la zeolita seguido por tratamiento hidrotérmico en presencia del surfactante bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB). Este método fue aplicado a zeolitas ZSM-5 sintetizadas en medio inorgánico con relación Si/Al de 10 y 35. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Microscopía electrónica e isothermas de adsorción de nitrógeno y desorción a temperatura programada de amoníaco. Las propiedades catalíticas fueron investigadas en el craqueo de n-hexano.

Parte experimental

Preparación y caracterización de los sólidos

Para la síntesis de las zeolitas ZSM-5 se usaron los siguientes materiales de partida: aluminato de sodio (49 % en peso de Al_2O_3), sílice coloidal (Ludox 40 % en peso SiO_2 de Aldrich), hidróxido de sodio (97% en peso de Aldrich) y

agua destilada. El procedimiento seguido para la síntesis fue similar al reportado en un trabajo previo²¹. En primer lugar, se preparó una solución acuosa de aluminato de sodio disolviendo el aluminato de sodio en una solución de hidróxido de sodio. Luego esta solución de aluminato de sodio fue añadida a la solución de sílice coloidal con agitación continua y a temperatura ambiente, para obtener una mezcla homogénea. Las cantidades de reactivos usadas en la síntesis fueron calculadas a partir de las composiciones de los geles de partida, indicadas en la Tabla 1 y expresadas como relaciones molares de los componentes. Las mezclas de síntesis fueron colocadas en recipientes de teflón y transferidas a reactores cerrados de acero inoxidable bajo condiciones estáticas, calentados a 190°C durante 24 h. Los sólidos resultantes fueron recuperados por filtración, lavados con agua destilada y secados a 90°C durante toda la noche.

Las zeolitas ZSM-5 sintetizadas fueron sometidas a tratamiento alcalino con una solución de NaOH (3,5M), usando 5ml de solución por gramo de zeolita con agitación durante 30min a temperatura ambiente. Luego, fueron añadidos 60ml de solución acuosa al 10% en peso de CTAB, manteniendo la agitación durante 30min adicionales. La mezcla final fue transferida al reactor para efectuar un tratamiento hidrotérmico a 110°C por 24h. Después de este tiempo, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente ajustando el pH a 8,5 con solución de HCl 2M, para luego continuar el calentamiento a 110°C durante 48h en el reactor. La zeolita ZSM-5 con relación Si/Al 35 (ZSM-5-35), fue sometida a un tratamiento similar al anterior, pero sin el uso de CTAB, en su lugar se añadieron 60ml de agua, siguiendo el resto del procedimiento igual al ya descrito, el sólido obtenido fue denominado como ZSM-5-35-A.

Los productos sólidos fueron recuperados por filtración, lavados con agua destilada y secados a 90°C durante la noche. A fin de remover el surfactante, los sólidos fueron calcinados a 550°C en aire por 6h. La forma amónica de las muestras fue obtenida mediante intercambio iónico con solución de acetato de amonio 3M bajo agitación a 60°C durante 30 min, usando 30 ml de solución por gramo de zeolita. Después del intercambio con amonio, los sólidos fueron recuperados por filtración, lavados con agua destilada, secados a 90°C y finalmente calcinados en corriente de aire a 550°C durante 6h para obtener la forma protónica.

Tabla 1: Condiciones de síntesis usadas en la preparación de zeolitas ZSM-5 en medio inorgánico.

Muestra	Composición de la mezcla de síntesis			Tc (°C)	tc(h)
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$		
ZSM-5(10)	20	0.10	18	190	24
ZSM-5(35)	70	0.16	43	190	24

Tc, tc = temperatura y tiempo de cristalización

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) fueron obtenidos en un equipo Bruker AXS D-8, usando radiación Cu α ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Los patrones fueron medidos en un intervalo de bajo ángulo entre 1 y 10 $^{\circ}2\theta$ (DRXB) a 0.1 $^{\circ}2\theta/\text{min}$, y en un intervalo de ángulos altos entre 4 y 40 $^{\circ}2\theta$ (DRXA) a $^{\circ}2\theta/\text{min}$. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) fueron tomadas en un equipo Hitachi S-2400, operado a 20keV y 50mA. El análisis químico para Si y Al de las muestras calcinadas fue realizado usando espectroscopia de emisión atómica con una fuente de plasma acoplado inductivamente.

Los experimentos de adsorción de nitrógeno fueron realizados a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C), en un equipo Micromeritics Tristar 3000. Todas las muestras fueron degasificadas a 250°C previo a cada medida. El área específica total (S_{BET}) y el área específica externa (S_{ext}), fueron determinadas usando los métodos BET y t-plot, respectivamente. Aunque la validez del modelo BET para materiales microporosos es cuestionable, los valores de área específica derivados de este modelo en el intervalo de presión relativa entre 0,01 a 0,1, puede ser usado para propósitos comparativos²³⁻²⁴. La distribución de diámetro de mesoporos y el Volumen de mesoporos (V_{meso}), fueron determinados a partir de la rama de adsorción usando el método BJH²⁵. El volumen total de poro, V_p , fue estimado para $P/P_0 = 0,98$, asumiendo un llenado completo de poros. El Volumen de microporos, V_{micro} , fue calculado como la diferencia entre el volumen total de poro y el volumen de mesoporos, $V_{\text{micro}} = V_p - V_{\text{meso}}$.

La densidad total de sitios ácidos y la distribución de la fuerza ácida de los sólidos fueron medidas por desorción a temperatura programada de amoníaco (DTPA), en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900. La desorción de amoníaco fue realizada por calentamiento hasta 600°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los picos de desorción fueron deconvolucionados usando una función Gaussiana con la temperatura como variable.

Pruebas catalíticas

La transformación de n-hexano fue realizada a 350°C en un reactor tubular de vidrio con flujo continuo bajo presión atmosférica. Se utilizó nitrógeno seco como gas de arrastre ($15\text{ml}/\text{min}$) con una relación molar $\text{N}_2/\text{n-hexano}$ igual a 3.42. Para alcanzar esta relación molar, se hizo pasar el gas de arrastre a través de un recipiente de vidrio que contiene n-hexano, sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. La masa de catalizador fue de 0,1g, tal que la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) calculada a 25°C y 1atm fue $7,2\text{h}^{-1}$ (gramos de n-hexano/((hora)(gramo de catalizador))). Antes de la reacción, el catalizador fue

activado con un flujo de nitrógeno seco ($30\text{ml}/\text{min}$) a 450°C por 2h. El análisis de la corriente de producto se realizó después de 15 min de uso del catalizador con intervalos de 15min durante 3h, en un cromatógrafo de gases conectado en línea con el reactor. Para la separación de productos se utilizó una columna capilar de sílice fundida $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. La conversión total (X) de n-hexano fue calculada de acuerdo a la Ec. (1)

$$X(\%) = \frac{\sum A_i - A_{n\text{-Hex}}}{\sum A_i} \quad (1)$$

donde A_i es el área cromatográfica corregida para un compuesto en particular, usada para expresar la conversión como porcentaje molar.

Resultados y discusión

Caracterización de los sólidos

La Figura 1 muestra los patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas en medio inorgánico, con relación Si/Al 35 (ZSM-5-35) y relación Si/Al 10 (ZSM-5-10). Ambas muestras exhiben un patrón de difracción típico de zeolitas ZSM-5, indicando una fase pura y con buena cristalinidad, particularmente para ZSM-5-35. Los patrones de DRXB de las zeolitas después del tratamiento realizado (muestras ZSM-5-35T y ZSM-5-10T) mostrados en la Figura 2a, revelan tres picos atribuible a las reflexiones 100, 110 y 200, característicos de la estructura hexagonal de MCM-41. Por otra parte, los patrones de DRXA de estas muestras (Figura 2b) muestran los picos característicos de la ZSM-5 de partida, con un ensanchamiento significativo de la línea base indicando la presencia de material amorfo, este comportamiento fue más notable para ZSM-5-10. La presencia de este material amorfo puede ser atribuida a la disolución de una parte de la zeolita requerida para la formación de la fase mesoporosa, tal como ha sido indi-

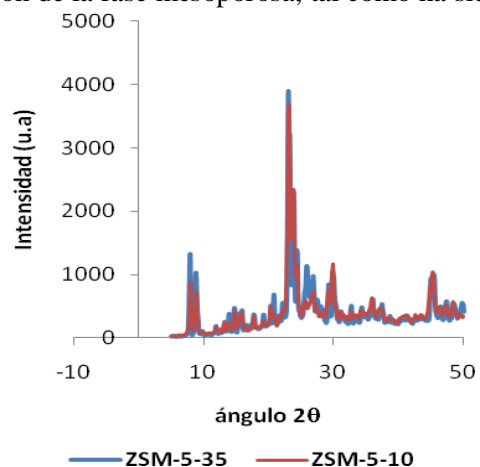


Figura 1: Patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas ZSM-5-35 y ZSM-5-10

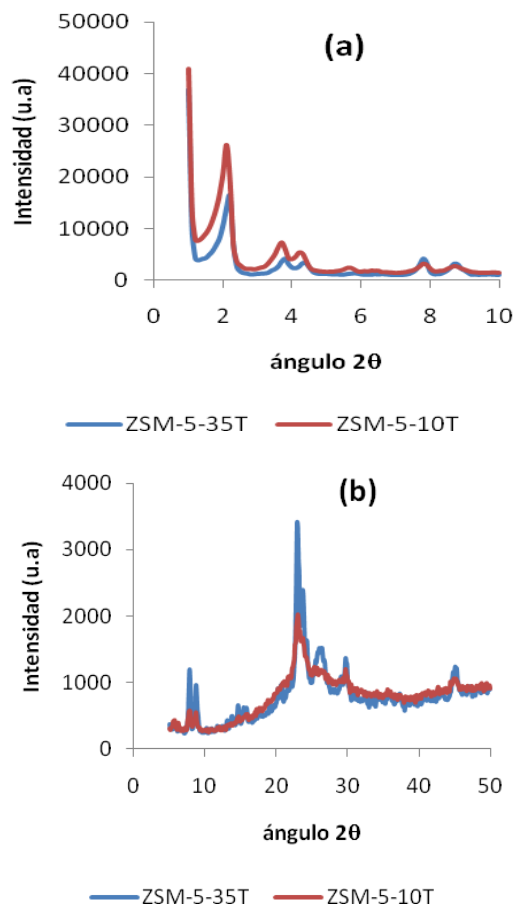


Figura 2: Patrones de DRX de las zeolitas tratadas: (a) DRXB de ZSM-5-35-T y ZSM-5-10-T; (b) DRXA de ZSM-5-35-T y ZSM-5-10-T

cado por Qi *et al.*²². El tratamiento de ZSM-5-35 solo con agua no produjo la formación de la fase mesoporosa, ocurriendo el colapso de la estructura de la zeolita según el patrón de DRX de la Figura 3; esto indica la necesidad de la presencia de surfactante para la obtención de la fase mesoporosa.

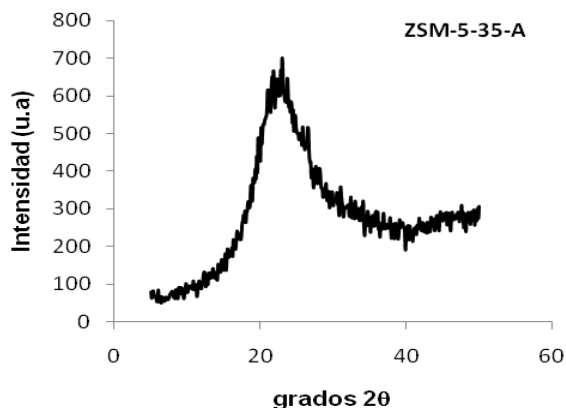


Figura 3: Patrón de DRX de ZSM-5-35-A

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las zeolitas sintetizadas ZSM-5-10 y ZSM-5-35, mostradas en la Figura 4 corresponden a isothermas tipo I características de su estructura microporosa. Las propiedades texturales indicadas en la Tabla 2, indican una contribución más importante de volumen de mesoporos para ZSM-5-10 debido probablemente al espacio inter-partículas entre los agregados de pequeños cristales de este sólido, lo cual produce un valor mayor de área externa específica en comparación con el valor correspondiente para ZSM-5-35.

Las zeolitas tratadas exhiben una isoterma combinada tipo I y tipo IV (ver Figura 5a), con un notable volumen adsorbido de nitrógeno a presiones relativas altas. Ambas isothermas muestran histéresis tipo H3 de acuerdo a la clasificación IUPAC²⁴⁻²⁶. Este tipo de histéresis se encuentra en sólidos que consisten de agregados o aglomerados de partículas con poros de tamaño y forma no uniforme. Como se puede ver en la Tabla 2, el volumen de mesoporos en las zeolitas tratadas aumenta notablemente en comparación con las zeolitas de partida, mientras que el volumen de microporos no cambia apreciablemente. De esta forma se puede decir que el tratamiento combinado de surfactante y tratamiento hidrotérmica produce sólidos que presentan micro y mesoporosidad. En efecto las zeolitas tratadas ZSM-5-35T y ZSM-5-10T, presentan un máximo en la distribución de tamaños de poro (Figura 5b) para un diámetro de poro alrededor de 25Å.

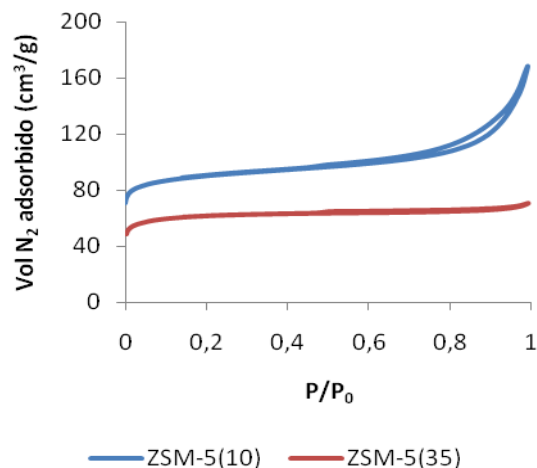


Figura 4: Isothermas de adsorción de N₂ de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas

La relación Si/Al de las zeolitas sintetizadas fue muy similar a la usada en la mezcla de síntesis. Por otra parte, la relación Si/Al de las zeolitas tratadas depende de la relación Si/Al de la zeolita de partida. Así la muestra ZSM-5-10T, no mostró cambios en el valor de la relación Si/Al mientras que para la zeolita ZSM-5-35T, se obtuvo una menor relación Si/Al

(Si/Al de 26), sugiriendo la remoción de silicio de la zeolita. Groen *et al.*²⁷ reporta el papel del aluminio sobre el proceso de desilicación en zeolitas ZSM-5, donde la presencia de altas concentraciones de Al (Si/Al <20) previene la extracción de silicio y limita la formación de poros. Sin

embargo, zeolitas silícicas (Si/Al >>50), muestran una disolución de silicio excesiva. Se concluye que una relación estructural Si/Al entre 25-50 es la más adecuada para un sustancial desarrollo de mesoporosidad preservando los átomos de Al.

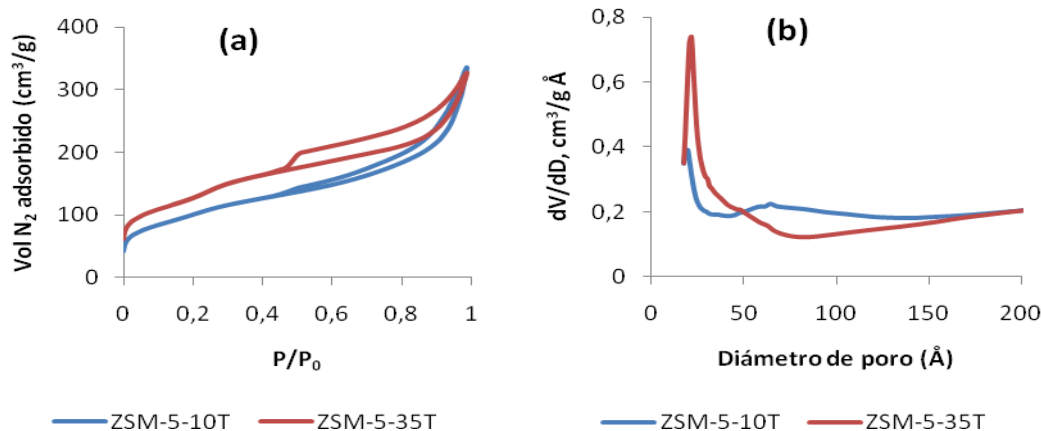


Figura 5: Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro de las zeolitas tratadas (b) de ZSM-5-10-T y ZSM-5-35-T

Tabla 2: Propiedades texturales y composición química de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y tratadas.

Muestra	Si/Al	S _{BET} m ² /g	S _{ext} m ² /g	V _{micro} , cm ³ /g	V _{meso} cm ³ /g	V _p cm ³ /g
ZSM-5-10	11	312	52	0.11	0.15	0.26
ZSM-5-35	36	218	9	0.09	0.03	0.11
ZSM-5-10-T	11	361	180	0.08	0.44	0.52
ZSM-5-35-T	26	464	122	0.08	0.42	0.51

La Figura 6 muestra las imágenes obtenidas mediante MEB de las zeolitas de partida y de las tratadas. La morfología de ZSM-5-10 no está bien definida (Figura 6a); en la imagen presentada se pueden observar agregados de pequeñas partículas y algunos pequeños cristales sub-micrónicos señalados con un círculo blanco. Después del tratamiento, la morfología observada es similar a la de un sólido amorfo (Figura 6b); esta observación está de acuerdo con el patrón de DRX de ZSM-5-10T. Por el contrario, la síntesis de ZSM-5 a mayor relación Si/Al (ZSM-5-35) conduce a cristales de mayor tamaño y mejor definidos tal como se puede ver en la Figura 6c, con un tamaño promedio de 5 micras. La imagen obtenida para ZSM-5-35T (Figura 6d) muestra la presencia de cristales y de material amorfo. Basados sobre esta observación y en el patrón de DRX a ángulos bajos, la zeolita ZSM-5-35 tratada se podría considerar como una mezcla de fase MCM-41 y de restos de fase cristalina ZSM-5. De hecho en la Figura 6d se puede observar como se ha destruido el centro del cristal y ha sido ocupado por un material en apariencia amorfo. La existencia de la estructura mesoporosa fue corroborada

mediante análisis de la ZSM-5-35T por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), obteniendo la imagen mostrada en la Figura 6e.

Análisis de acidez

En las curvas de TPD de NH₃ de zeolitas protónicas tales como ZSM-5, se observan generalmente picos en dos intervalos de temperatura. Estos intervalos comprendidos entre 170 a 280°C y 350 a 600°C, son referidos como de baja temperatura (BT) y alta temperatura (AT) respectivamente. Los picos en la región BT son atribuidos a la desorción de amoníaco débilmente enlazado, se ha encontrado que la concentración de estos sitios no tiene importancia en catálisis ácida. Los picos en el intervalo AT pueden ser atribuidos a la desorción de amoníaco de sitios ácidos Brønsted y Lewis fuertes, los cuales son de importancia en catálisis²⁸⁻²⁹.

Los perfiles de desorción de amoníaco y su deconvolución, usando una función Gaussiana con la temperatura como variable, son mostrados en la Figura 7.

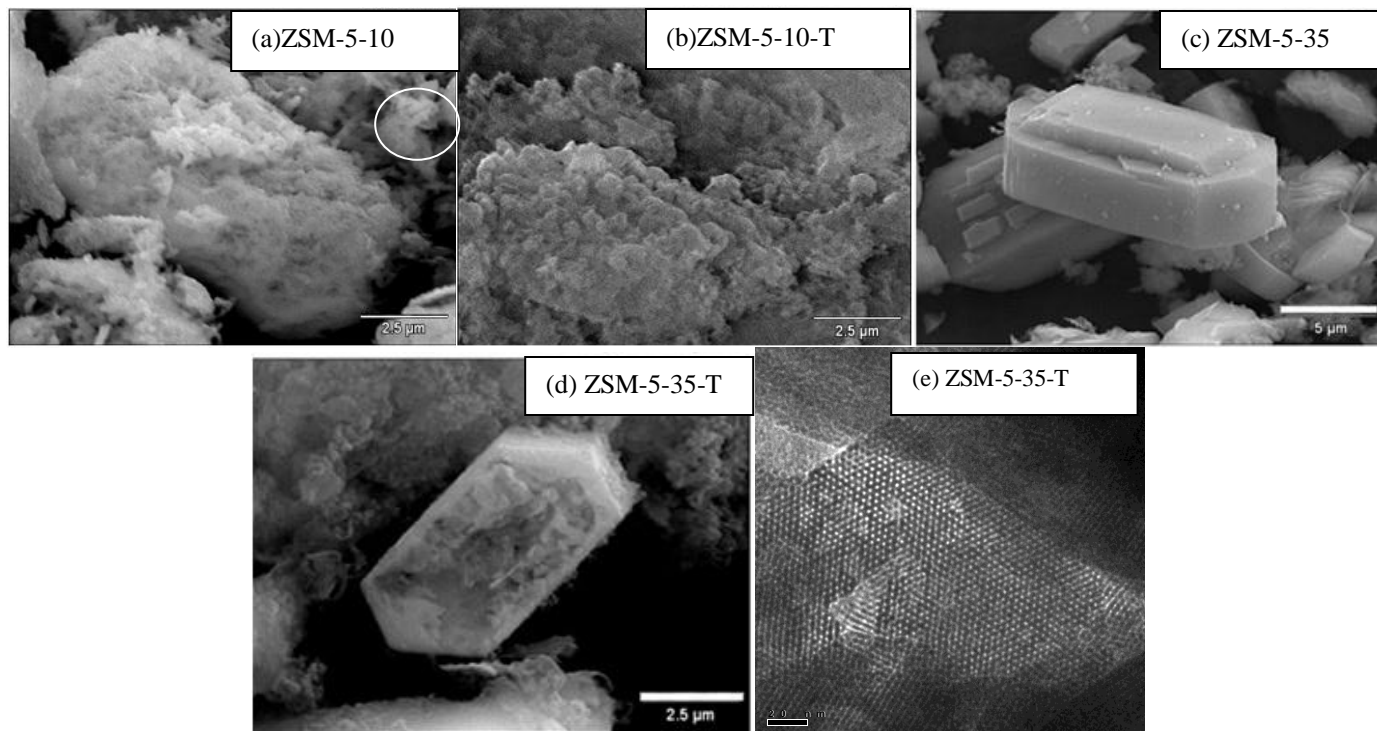


Figura 6: Imágenes obtenidas mediante MEB de: (a) ZSM-5-10; (b) ZSM-5-10-T; (c) ZSM-5-35; (d) ZSM-5-35-T, (e) imagen obtenida mediante MET de ZSM-5-35T.

La cantidad y fuerza de los sitios ácidos para las muestras son mostradas en la Tabla 3. La temperatura del máximo del pico de desorción fue usada para caracterizar la fuerza de acidez de acuerdo a la clasificación mencionada. Todas las muestras presentaron perfiles de TPD de NH_3 acordes con los reportados en la bibliografía. La muestra con mayor contenido de aluminio, ZSM-5-10, presentó la mayor acidez total en las dos regiones definidas. El tratamiento realizado para obtener ZSM-5-10T, ocasionó un notable decrecimiento en la acidez total y sobre la fuerza

de los sitios ácidos, ya que la temperatura de desorción en el intervalo AT decrece, comparado a ZSM-5-10.

La acidez total de la muestra ZSM-5-35 fue menor en acuerdo con su menor contenido de aluminio. En esta zeolita, el efecto del tratamiento realizado para obtener ZSM-5-35-T sobre la acidez fue menos significativo. En este caso, la zeolita tratada retiene cerca de 60% de la acidez total original y la fuerza de los sitios ácidos parece incrementar, debido a la mayor temperatura observada en el intervalo AT.

Tabla 3: Distribución de acidez de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y tratadas

Muestra	Cantidad de sitios ácidos (fuerza ácida) (mmol/g)(°C)		
	Acidez total (mmol NH_3 /g)	intervalo BT (170-280 °C)(mmol NH_3 /g)	intervalo AT (350-600 °C) (mmol NH_3 /g)
ZSM-5-10	1.143	0.453 (230°C)	0.690 (330-440 °C)
ZSM-5-10T	0.239	0.176 (205-280 °C)	0.063 (370 °C)
ZSM-5-35	0.631	0.297 (230 °C)	0.334 (380-480 °C)
ZSM-5-35T	0.374	0.210 (200-280 °C)	0.164 (420-500 °C)

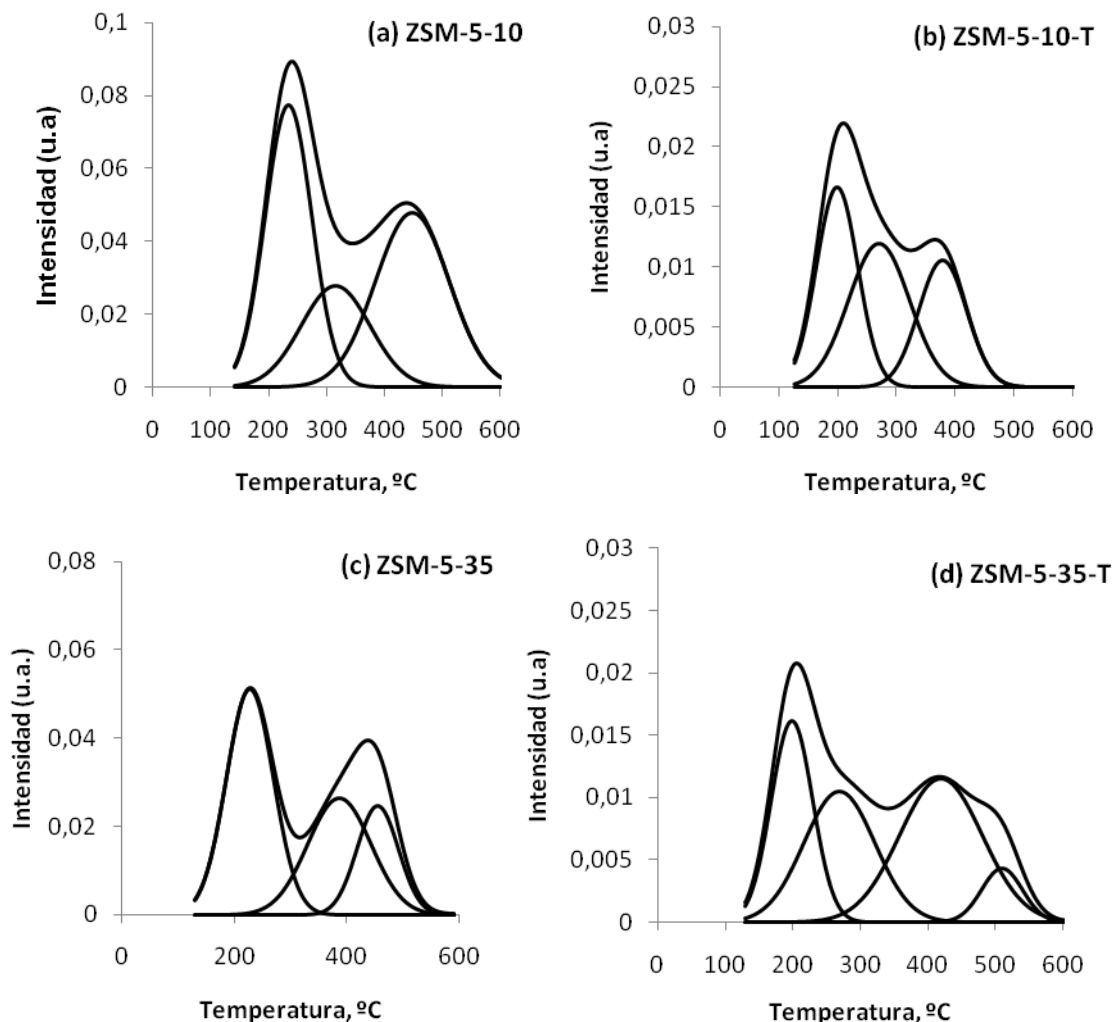


Figura 7: Perfiles de TPD de amoníaco de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y tratadas.

Pruebas catalíticas

Craqueo de n-hexano

Se ha demostrado que la actividad de craqueo de n-hexano de zeolitas ZSM-5 incrementa linealmente con el incremento del contenido de aluminio estructural, aún en la presencia de material amorfo³⁰. Los resultados de la transformación de n-hexano a 350°C sobre las muestras de ZSM-5 son mostrados en la Figura 8, expresado como conversión total de n-hexano en función del tiempo de uso del catalizador. Para todas las muestras la conversión de n-hexano permanece prácticamente constante durante el periodo estudiado de 180 min. Los valores de conversión guardan cierta proporcionalidad con los valores de acidez total y de acidez HT de las muestras, sugiriendo la participación de todos los sitios ácidos en la reacción. Borges *et al.*³¹ indica que es posible predecir la actividad de una zeolita conociendo su distribución de acidez.

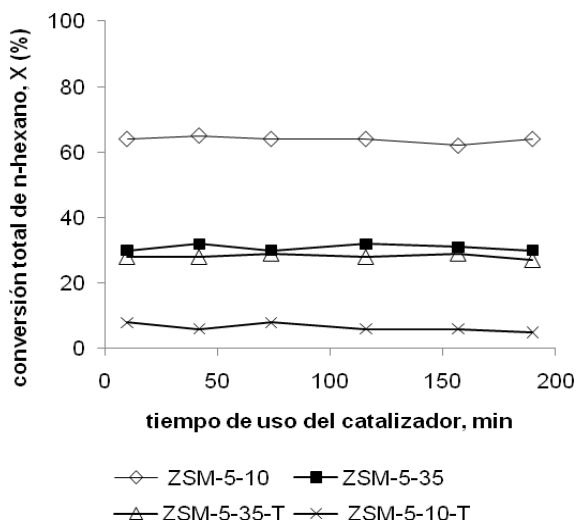


Figura 8: Actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas y tratadas en el craqueo de n-hexano.

El tratamiento realizado afecta de forma diferente la actividad catalítica de las ZSM-5 sintetizadas. Así, la actividad catalítica de ZSM-5-10-T decrece significativamente, mientras que la actividad de ZSM-5-35-T se mantiene similar a la de la zeolita de partida. Este comportamiento está muy relacionado con la variación de acidez en las muestras. La distribución de productos obtenida con los catalizadores está indicada en la Tabla 4; se obtuvo una variedad de productos que incluyen productos de craqueo ($<C_6$) y productos de isomerización. La reacción involucra, aún cuando se parte de un reactivo puro, la interacción de varios hidrocarburos generados por reacciones primarias y secundarias involucradas en el esquema de reacción global propuestas para la transformación de n-hexano sobre zeolitas ácidas³². Para las muestras ZSM-5-10, ZSM-5-35 y ZSM-5-35T, se obtuvo una distribución de productos similar, con una mayor proporción de productos de craqueo, con una baja proporción de metano y etano sugiriendo una baja contribución del craqueo protolítico. La mayor proporción de hidrocarburos C_3 y C_4 especialmente parafínicos, observada indica altos niveles de actividad para la reacción bimolecular de transferencia de hidrógeno³³. Con la zeolita ZSM-5-10-T se obtuvo la mayor proporción de productos de isomerización (Iso- C_6) debido a su menor acidez.

Tabla 4: Distribución de productos en la transformación de n-hexano sobre las muestras ZSM-5.

% molar	ZSM-5-10	ZSM-5-35	ZSM-5-10-T	ZSM-5-35-T
C_1	1	0	0	0
C_2	2	4	6	2
C_3	34	35	12	39
C_4	32	33	10	38
C_5	14	18	24	13
Iso- C_6	16	6	42	8
$>C_6$	2	3	7	1
C_3/C_3^-	8.9	3.8	0.2	3.9
C_4/C_4^-	9.3	3.5	0.2	3.5

Conclusiones

El método de degradación de la zeolita combinado con un tratamiento hidrotérmico en la presencia de surfactante produce una fase mesoporosa con arreglo hexagonal y tamaño de poro definido. Esta fase coexiste con la zeolita cristalina remanente. La menor extensión en la degradación de la zeolita con relación Si/Al más alta indica una mayor estabilidad de la estructura al tratamiento realizado. La presencia de surfactante es esencial para la formación de una estructura mesoporosa, además de prevenir el colapso de la estructura zeolítica.

La acidez de las zeolitas microporosas fue proporcional a su contenido de aluminio. El efecto del tratamiento sobre

la acidez depende de la relación Si/Al: la zeolita con mayor relación Si/Al mantiene su acidez, mientras la zeolita con menor relación Si/Al pierde esta propiedad significativamente. La conversión de n-hexano obtenida con la zeolita microporosa fue proporcional a su contenido de aluminio y por lo tanto a la acidez del sólido. La actividad catalítica de ZSM-5-35 se mantiene después del tratamiento, mientras que para ZSM-5-10-T se obtuvo un decrecimiento notable de la conversión de n-hexano.

El material compuesto sintetizado podría tener aplicaciones potenciales en catálisis particularmente para el procesamiento de moléculas voluminosas.

Agradecimiento

Al CDCH de la UCV por el financiamiento del proyecto 03-7312-2008/2

Referencias

1. M Stöcker. Gas phase catalysis by zeolites. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **82(3)**, 257-292 (2005).
2. A Corma. Application of Zeolites in Fluid Catalytic Cracking and Related Processes. **Stud. Surf. Sci. and Catal.**, **49**, 49-67 (1989).
3. C O'Connor, E Van Steen, M Dry. New catalytic applications of zeolites for petrochemicals. **Stud. Surf. Sci. and Catal.**, **102**, 323-362 (1996).
4. Q Zhou, Y Wang, Ch Tang, Y Zhang. Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE. **Polym. Degrad. Stabil.**, **80(1)**, 23-30 (2003).
5. A Corma. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **J. Catal.**, **216(1-2)**, 298-312 (2003).
6. L Song, Z Sun, L Duan, J Gui, G McDougall. Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **104(1-3)**, 115-128 (2007).
7. R Krishna, J van Baten. Diffusion of hydrocarbon mixtures in MFI zeolite: Influence of intersection blocking. **Chem. Eng. J.**, **140(1-3)**, 614-620 (2008).
8. A Beyne, G Froment. The effect of pore blockage on the diffusivity in ZSM5: a percolation approach. **Chem. Eng. J.**, **82(1-3)**, 281-290 (2001).
9. D Meloni, D Martin, M Guisnet. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 2. n-Heptane cracking: activity, selectivity and deactivation by coking. **Appl. Catal. A. Gen.**, **215 (1-2)**, 67-79 (2001).
10. V Meynen, P Cool, E Vansant. Verified syntheses of mesoporous materials. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **125(3)**, 170-223 (2009).
11. A Tuel. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **27(2-3)**, 151-169 (1999).

12. A Bagshaw, E Prouzet, T Pinnavaia. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. **Science**, **269**(5228), 1242-1244 (1995).
13. A Corma, M Grande, V Gonzalez-Alfaro, A Orchilles. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite. **J. Catal.**, **159**(2), 375-382 (1996).
14. A Taguchi, F Schüth. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **77**(1), 1-45 (2005).
15. C López, V Sazo, C Urbina, M García. Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión. **Avances en Química**, **4**(3), 113-125 (2009).
16. Y Tao, H Kanoh, L Abrams, K Kaneko. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. **Chem. Rev.**, **106**(3), 896-910 (2006).
17. F Gu, F Wei, J Yang, N Lin, W Lin, Y Wang, J Zhu. New Strategy to Synthesis of Hierarchical Mesoporous Zeolites. **Chem. Mater.**, **22**(8), 2442-2450 (2010).
18. L Liu, G Xiong, X Wang, J Cai, Z Zhao. Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **123** (1-3), 221-227 (2009).
19. Y Tao, H Kanoh, Y Hanzawa, K Kaneko. Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites. **Colloid Surface A.**, **241**(1-3), 75-80 (2004).
20. J Wang, A Vinu, M Coppens. Synthesis and structure of silicalite-1/SBA-15 composites prepared by carbon templating and crystallization. **J. Mater. Chem.**, **17**(40), 4265-4273 (2007).
21. F. Machado, C López, M Centeno, C Urbina. Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites. **Appl. Catal. A. Gen.**, **181**(1), 29-38 (1999).
22. J Qi, T Zhao, X Xu, F Li, G Sun, C Miao, H Wang. Study of cracking of large molecules over a novel mesoporous beta. **Catal. Commun.**, **10**(11), 1523-1528 (2009).
23. K Sing. Characterization of porous materials: past, present and future. **Colloid Surface A.**, **241**(1-3), 3-7 (2004).
24. G Leofanti, M Padovan, G Tozzola, B Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. **Catal. Today**, **41**(1-3), 207-219 (1998).
25. J Groen, L Peffer, J Pérez-Ramírez. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **60**(1-3), 1-17 (2003).
26. S Gregg, K Sing. Adsorption surface area and porosity. Academic Press, London and New York, 121-194 (1967).
27. J Groen, J Moulijn, J Pérez-Ramírez. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **87**(2), 153-161 (2005).
28. F Lónyi, J Valyon. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **47**(2-3), 293-301 (2001).
29. L Rodríguez-González, F Hermes, M Bertmer, E Rodríguez-Castellón, A Jiménez-López, U. Simon. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Appl. Catal. A. Gen.**, **328**(2), 174-182 (2007).
30. D Olson, R Lago, W Haag. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. **J. Catal.**, **61**(2), 390-396 (1980).
31. P Borges, R Ramos, M Lemos, F Lemos, J Védrine, E Derouane, F Ribeiro. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: *n*-hexane cracking over HZSM-5. **J. Mol. Catal. A.**, **229** (1-2), 127-135 (2005).
32. P Jalil, M Kariapper, M Fai, N Tabet, N Hamdan, J Díaz, Z Hussain. Surface and bulk investigation of ZSM5 and Al-MCM-41 using synchrotron XPS, XANES, and hexane cracking. **Appl. Catal. A Gen.**, **290**(1-2), 159-165 (2005).
33. R Ramos, P Borges, M Lemos, F Lemos, F Ribeiro. Kinetic modelling of the catalytic cracking of *n*-hexane and *n*-heptane over a zeolite catalyst. **Appl. Catal. A Gen.**, **272**(1-2), 23-28 (2004).