



## **Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41**

**Pedro Pérez<sup>1\*</sup>, Carmen M López<sup>1</sup>, Virginia Sazo<sup>1</sup>, Caribay Urbina<sup>2</sup>**

- 1) Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela., Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela
- 2) Centro de Microscopia Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela., Caracas 1020-A, Venezuela

(\*) [carmen.lopez@ciens.ucv.ve](mailto:carmen.lopez@ciens.ucv.ve)

**Recibido:** 08/03/2010

**Revisado:** 15/07/2010

**Aceptado:** 02/08/2010

---

### **Resumen**

Se sintetizaron materiales combinados ZSM-5/AlMCM-41 mediante cristalización hidrotérmica, empleando condiciones de síntesis usadas para las fases puras. Los sólidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. La fase ZSM-5 fue obtenida variando la fuente de silicio y AlMCM-41 se obtuvo solo con TEOS, observando una mejora en el arreglo hexagonal al aumentar la temperatura y el tiempo de síntesis. Los sólidos ZSM-5/AlMCM-41 fueron obtenidos con TEOS, observando un patrón de DRX que indica la formación incipiente de ZSM-5. Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y las imágenes de MET confirman la presencia de mesoporosidad en estos sólidos.

**Palabras claves:** tamices moleculares; ZSM-5; AlMCM-41; sólidos microporosos; sólidos mesoporosos.

### **Abstract**

**Synthesis and characterization of aluminosilicate materials ZSM-5/AlMCM-41 composite.** Combined molecular sieves ZSM-5/AlMCM-41 were synthesized by hydrothermal crystallization, under synthesis conditions employed for pure phases. Solids were characterized by several techniques. The phase ZSM-5 was obtained varying silica source and AlMCM-41 only can be obtained with TEOS. For this later phase, a hexagonal arrangement improved was observed at higher temperature and time of synthesis. Combined solids ZSM-5/AlMCM-41 only can be obtained from TEOS. X-ray patterns of combined solids indicated incipient formation of ZSM-5. Mesoporosity can be confirmed by N<sub>2</sub> adsorption isotherms and TEM micrographs.

**Key words:** Molecular sieves; ZSM-5; AlMCM-41; Microporous solids; Mesoporous solids.

### **Introducción**

Las zeolitas son sólidos cristalinos con poros de dimensiones moleculares, lo cual les proporciona propiedades de selectividad de forma y selectividad para las moléculas. Este tipo de materiales poseen propiedades tales como alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, con diversas aplicaciones en procesos de catálisis y adsorción<sup>1-3</sup>. El estudio de la síntesis y caracterización de zeolitas ha motivado mucho interés y sigue vigente en el área de investigación<sup>4-6</sup>. La principal desventaja de las zeolitas es que el pequeño tamaño de los poros 3 a 10 Å, impone serias limitaciones para procesar moléculas voluminosas<sup>7-8</sup>.

Comparado con las dimensiones de los microporos de las zeolitas, los mesoporos (2-50 nm) permiten una migración más rápida de las moléculas. Los tamices moleculares mesoporosos desarrollados en la década de los 90, mediante

el empleo de plantillas orgánicas, causó un gran impacto e interés debido a sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores o soportes de catalizadores, ya que es posible variar ampliamente su composición<sup>9-12</sup>. Una de las principales ventajas de los materiales mesoporosos es el mayor diámetro de poro en comparación con las zeolitas, con mayor potencial para procesar moléculas voluminosas. Las principales desventajas que poseen los materiales mesoporosos son la baja estabilidad térmica ya que son materiales amorfos, y acidez comparable a la de sílice alúmina amorfa, limitando sus aplicaciones prácticas.

Como consecuencia, en los últimos años se ha despertado mucho interés hacia la preparación de tamices moleculares con un sistema combinado de poros, micro y meso, que combinen las ventajas de las zeolitas y los tamices moleculares mesoporosos. Estos sistemas han recibido varios nombres: tamices moleculares compuestos, sólidos

con estructura jerárquica de poros y zeolitas mesoporosas, son algunos de ellos. El interés por estos sólidos ha ido en aumento desde sus inicios en el año 2000 y actualmente existe una cantidad notable de trabajos reportados sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de estos sólidos<sup>13-17</sup>. En el presente trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de un aluminosilicato compuesto ZSM-5/AlMCM-41, comparado con las fases puras ZSM-5 y AlMCM-41.

## Parte experimental

### Síntesis de los sólidos

Los reactivos usados en la síntesis de los sólidos fueron: Aluminato de sodio, 48.54 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 30.46 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; bromuro de cetil-trimetil-amonio CTABr de Aldrich; Hidróxido de sodio de Aldrich; Sílice sólida

99% en peso de  $\text{SiO}_2$  de GOMASIL; solución de sílice coloidal 40% en peso de  $\text{SiO}_2$ , Ludox de Aldrich; Tetraetil orto silicato (TEOS) de Aldrich y agua destilada. Para las síntesis se variaron las condiciones entre las usadas para la síntesis de ZSM-5 en medio inorgánico y las empleadas para AlMCM-41.

En la Tabla 1, se resumen las condiciones de síntesis empleadas para la síntesis de las fases puras ZSM-5, AlMCM-41 y para los sólidos combinados ZSM-5/AlMCM-41. En algunos casos el gel de síntesis fue sometido a un periodo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24 h. La cristalización de los sólidos fue realizada en reactores Parr bajo presión autógena a la temperatura fijada y durante el tiempo de cristalización estipulado.

**Tabla 1:** Condiciones de síntesis de los sólidos

Sólido	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	CTABr/ $\text{SiO}_2$	Cristalización
ZSM-5	70	46	0,17	-----	190°C; 24 h
		132	0,27		Se ensayó período de envejecimiento por 24 h a temperatura ambiente, previo a la cristalización
Al-MCM-41	70	132	0,27	0,12	90-150°C; 12-48 h
ZSM-5/Al-MCM-41	70	46	0,17	0,12	150-190 °C; 24-48 h
		132	0,27		Se ensayó período de envejecimiento por 24 h a temperatura ambiente, previo a la cristalización

La metodología seguida para las síntesis varió según el sólido a sintetizar, de acuerdo a los procedimientos descritos a continuación:

**Zeolitas ZSM-5 en medio inorgánico:** la preparación de estos materiales se realizó siguiendo la metodología propuesta por Machado y col.<sup>18</sup>, tomando en consideración la variación de algunos parámetros como la composición del gel de síntesis y la fuente de silicio empleada. A partir de las composiciones de mezcla inicial indicadas en la Tabla 1, fijando una cantidad de fuente de silicio (TEOS; GOMASIL y Ludox), se calculó el resto de los reactivos. Para la preparación se partió de una solución de aluminato de sodio, la cual fue añadida a la fuente de silicio de manera controlada y bajo agitación constante con la finalidad de formar una mezcla homogénea. La mezcla fue dejada una hora en agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se introdujo en un reactor Parr, para cumplir el protocolo de cristalización a la temperatura y tiempo estipulados. El sólido así obtenido es separado por centrifugación y lavado con agua destilada hasta que el pH de las agua de lavado fue neutro, finalmente el sólido se secó en una estufa a 100 °C.

**Mesoporosos Al-MCM-41:** para la obtención de estos sólidos se siguió un procedimiento previamente reportado<sup>19</sup>, tomando en consideración parámetros como la fuente de silicio, temperatura y tiempo para la formación del sólido. Para la preparación se disolvió el surfactante (CTABr) en cierta cantidad de agua, añadiendo luego una solución de NaOH. La solución resultante se dejó en agitación por dos horas a temperatura ambiente, agregando posteriormente un cierto volumen de agua destilada y dejando en agitación por media hora más. Se agregó luego la fuente de silicio agitando por una hora más para añadir la fuente de aluminio en solución acuosa, y ajustar el pH a 11 con una solución de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2M. El gel de síntesis así formado se transfirió a un reactor Parr con la finalidad de efectuar la cristalización, fijando la temperatura y tiempo en el intervalo establecido. El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado fue neutro. Se secó en la estufa y finalmente fue calcinado en reactor tubular en primer lugar bajo flujo de  $\text{N}_2$  y luego bajo flujo de aire a 500 °C.

**Sólidos combinados:** La síntesis de este material se realizó según el método de Goncalves y col.<sup>20</sup> con algunas modificaciones en lo que se refiere a la ausencia de agente orgánico para la síntesis de la zeolita ZSM-5. Se realizó la síntesis de estos materiales combinados con la composición de gel de síntesis de las fases Al-MCM-41 y ZSM-5. Para la preparación, se disolvió el hidróxido de sodio (NaOH) en agua, añadiendo una solución de aluminato de sodio ( $\text{AlO}_2\text{Na}$ ) bajo agitación controlada, posteriormente se añadió cierto volumen de agua, se continuó con la agitación y se adicionó la fuente de silicio, incorporando el resto del agua dejando en agitación a temperatura ambiente por una hora, por último se agregó el surfactante, dejando el gel de síntesis en agitación por una hora más a temperatura ambiente, para luego ser sometido a cristalización en el reactor Parr.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron realizadas a 77 K en un equipo Micromeritics Tristar 3000. Las muestras fueron tratadas previamente a 250 °C previo a cada medida. El área específica (Ae) fue determinada usando el método BET. Se reporta el volumen poroso según el método t-plot ( $V_{t\text{-plot}}$ ), este volumen corresponde al volumen de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) para los sólidos microporosos, y al volumen mesoporoso en el caso de sólidos mesoporosos, e incluye el volumen microporoso en caso que el sólido mesoporoso presente alguna microporosidad<sup>21</sup>. Además del  $V_{t\text{-plot}}$ , se reporta el volumen de mesoporos obtenido mediante el método BJH siguiendo la rama de adsorción ( $V_{\text{meso}}$ ) y el volumen total de poro ( $V_{\text{total}}$ ) determinado por el método de punto simple a presiones relativas cercanas a 1<sup>22-23</sup>. Dado que el  $V_{t\text{-plot}}$  no está igualmente definido para sólidos micro y mesoporosos, se calculó el volumen de microporos restando el volumen total al volumen mesoporoso obtenido por BJH, es decir:  $V_{\text{micro}} = V_{\text{total}} - V_{\text{meso}}$ . El área externa de los sólidos fue determinado mediante el método de t-plot<sup>21</sup>. La distribución de tamaños de poro fue determinada por el método de BJH, siguiendo la rama de adsorción.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX), fueron registrados en un equipo Bruker D-8 usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (40 kV, 25 mA) a una velocidad de barrido de 0,5 °/min para la zona de bajos ángulos (ángulo  $2\theta$  entre 2 y 10), y a 2 °/min para la zona de altos ángulos (ángulo  $2\theta$  entre 4 y 40). Las micrografías de algunas muestras fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión en un equipo JEOL modelo JXA-8900R. El análisis químico de algunos sólidos fue realizado mediante la técnica de ICP.

## Resultados y discusión

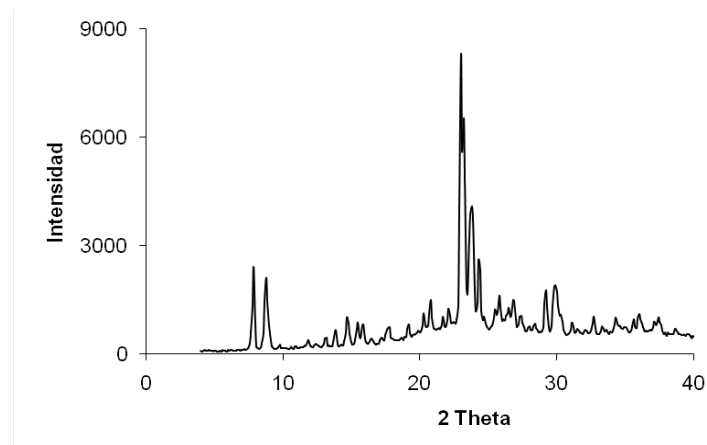
La metodología seguida fue realizar las síntesis de las fases puras ZSM-5 y AIMCM-41 bajo condiciones típicas de cada

una de ellas, y luego hacer una combinación de condiciones, agregando surfactante a los geles donde típicamente se obtiene ZSM-5, y variando la temperatura y empleando envejecimiento a temperatura ambiente por 24 h, en geles donde se obtiene la fase MCM-41. Los resultados son presentados y discutidos a continuación en tres secciones, correspondientes a las fases ZSM-5, AIMCM-41 y los sólidos combinados ZSM-5/AIMCM-41.

### Síntesis de ZSM-5

La zeolita ZSM-5 fue sintetizada a partir de un gel aluminosilicato completamente inorgánico, sin requerir el uso de la plantilla orgánica (bromuro de tetrapropilamonio TPABr) reportada comúnmente en la bibliografía para su preparación<sup>24</sup>. Para la síntesis, se emplearon dos composiciones de mezcla de síntesis que se diferencian en las relaciones molares  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  manteniendo la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  constante (ver Tabla 1). La primera composición usada con las menores relaciones  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , son similares a las reportadas por Machado y col<sup>18</sup>, para la síntesis de ZSM-5 en medio inorgánico. La otra composición molar usada, con las mayores relaciones anteriores han sido utilizadas para la preparación de sólidos tipo MCM-41<sup>19</sup>. Las tres fuentes de silicio fueron evaluadas para la síntesis de ZSM-5, bajo las dos composiciones mencionadas.

Bajo las condiciones de síntesis de ZSM-5 se logró obtener la zeolita esperada, de las cuales la obtenida a partir de Ludox (ZSM-5L) resultó con la mayor cristalinidad y pureza sin contaminación aparente con otras fases cristalinas, de acuerdo al patrón de DRX mostrado en la Figura 1. En tanto que la zeolita obtenida a partir de sílice (ZSM-5G), presentó contaminación con cuarzo y la obtenida a partir de TEOS (ZSM-5T) fue una zeolita de baja cristalinidad, indicada por la menor intensidad y mayor anchura de los picos de DRX (patrón de DRX no mostrado).



**Fig. 1:** Patrón de DRX del sólido ZSM-5L (LUDOX, 190 °C, 24 h)

Este resultado indica diferentes reactividades de las fuentes de silicio empleadas, resultando el Ludox la más conveniente. Por otra parte, se evaluó el efecto de envejecimiento del gel a temperatura ambiente por 24 horas utilizando Ludox, resultando una zeolita ZSM-5 contaminada con cuarzo (DRX no mostrado), indicando que este procedimiento no es conveniente.

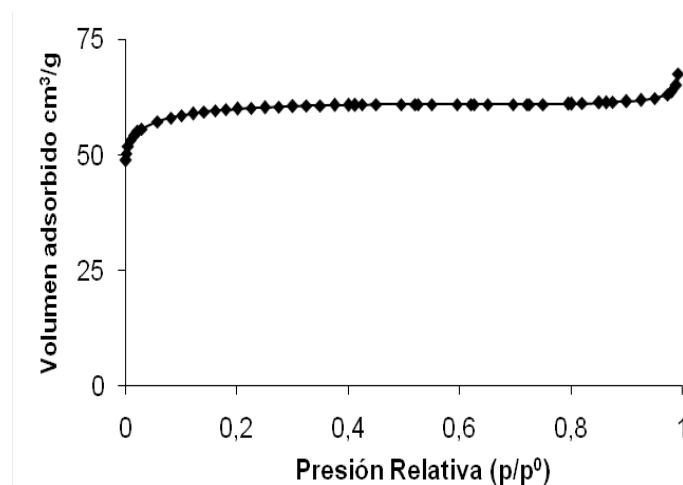
Bajo las condiciones de síntesis típicas de MCM-41, se logró obtener ZSM-5 con buena cristalinidad y purea, utilizando TEOS como fuente de silicio. Usando sílice (Gomasil) se obtuvo Mordenita y con Ludox, una ZSM-5 de baja cristalinidad. Estos resultados indican la diferente reactividad de las fuentes de silicio empleada: con sílice se obtiene la fase más estable que es Mordenita, indicando una cristalización más rápida debido probablemente a mayor reactividad de esta fuente de silicio; con Ludox la cristalización parece ser un proceso más lento, mientras que con TEOS la composición de la mezcla resulta adecuada para la obtención de ZSM-5. Este último resultado muestra la posibilidad de obtener la zeolita deseada en una composición de mezcla de síntesis donde es posible obtener sólidos MCM-41 a menor temperatura y agregando surfactante a la mezcla.

Las propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 obtenidas con las tres fuentes de silicio presentadas en la Tabla 2, son

similares a las reportadas en trabajos anteriores para ZSM-5 sintetizadas en medio inorgánico<sup>18,25</sup>, con valores de área específica ( $A_{BET}$ ) algo menores que las zeolitas sintetizadas utilizando TPABr<sup>24</sup>. Las isoterma de adsorción de nitrógeno fueron de tipo I según la IUPAC<sup>21</sup>, característica de sólidos microporosos. Para este tipo de sólidos el área específica determinada por el método BET, en muchos casos no representa el verdadero valor de área específica, sin embargo, es un método de referencia reportado normalmente en la bibliografía<sup>26</sup>. En la Figura 2 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para la zeolita ZSM-5 sintetizada a partir de Ludox. Los valores de área externa resultan mayores para las ZSM-5 obtenidas con sílice y TEOS, indicando un menor tamaño de partícula. El volumen microporoso representa entre 70 a 80% del volumen total, con una pequeña fracción de volumen mesoporoso que puede atribuirse principalmente a espacio entre las partículas, de hecho se obtuvo mayor volumen de mesoporo para la ZSM-5T con mayor área externa y por ende menor tamaño de partícula. El volumen determinado por el método de t-plot coincide bastante bien con el volumen de microporo calculado restando el volumen de mesoporo al volumen total, ya que para sólidos microporosos el  $V_{t\text{-plot}}$  representa el volumen de microporos del sólido.

**Tabla 2:** Propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas en medio inorgánico

Sólido	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$A_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{t\text{-plot}}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )
ZSM-5L	202	2	0,104	0,029	0,093	0,122
ZSM-5G	213	31	0,095	0,041	0,093	0,134
ZSM-5T	198	11	0,096	0,026	0,095	0,120



**Fig. 2:** Isoterma de adsorción de Nitrógeno de ZSM-5L

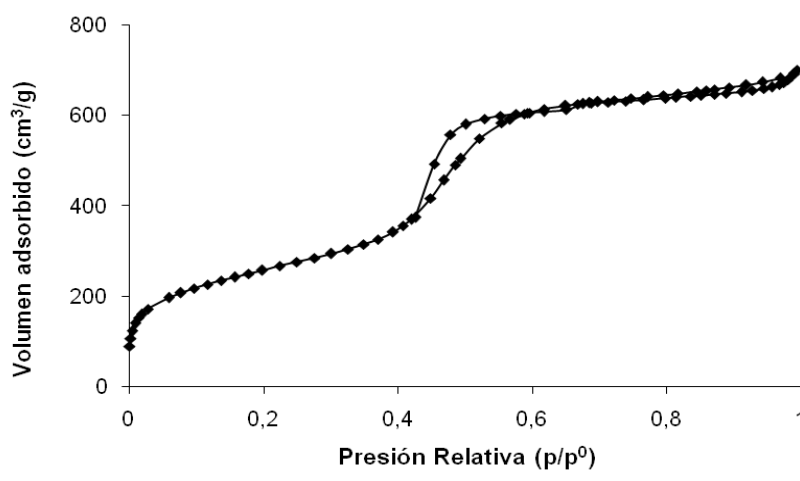
### Síntesis de AIMCM-41

Para la síntesis de los sólidos AIMCM-41, igualmente se evaluaron las tres fuentes de silicio y se utilizó una composición de gel típica para estos sólidos (Tabla 1), ensayando dos temperaturas de cristalización (90 y 150°C), en base a trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio y reportes en la bibliografía<sup>19</sup>. Con Ludox y sílice se obtuvieron sólidos amorfos de baja área específica, mientras que a partir de TEOS se obtuvieron sólidos con patrones de DRX típicos de la estructura MCM-41, para todas las condiciones de temperatura y tiempo ensayadas. A mayor temperatura y tiempo de síntesis se observó una mejor definición del patrón de DRX, indicando un mayor ordenamiento en el sólido final. En la Figura 3 se presenta el patrón de DRX de AIMCM-41 preparado a 150 °C y 48 h de tratamiento hidrotérmico, el cual resultó con el patrón mejor definido. También para la síntesis de esta fase se observó un efecto importante de la fuente de silicio. La característica del TEOS de ser un alcóxido, lo hace más adecuado para la síntesis de AIMCM-41 debido a la mayor facilidad de interacción con el cilindro micelar de surfactante, propuesto como intermediario para la obtención de la estructura mesoporosa MCM-41<sup>27</sup>.

En la Tabla 3 se presentan las propiedades texturales de los sólidos AIMCM-41 sintetizados. En la nomenclatura usada

**Tabla 3:** Propiedades texturales de los sólidos AIMCM-41

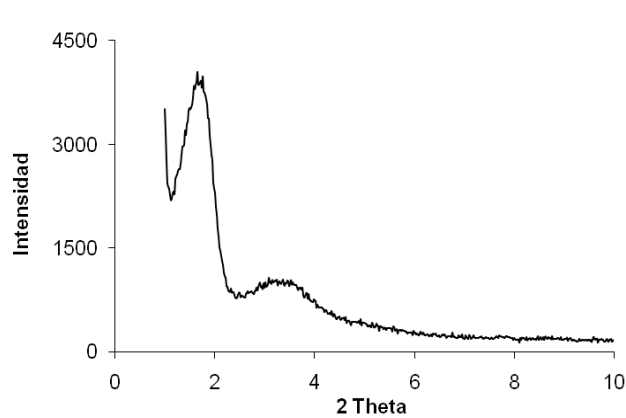
Sólido	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$A_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{t-plot}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$Dp$ Nm
AIMCM41(90, 12)	812	95	0.430	0.584	0.149	0.733	2.37
AIMCM41(150, 12)	999	63	0.700	0.725	0.140	0.866	2.46
AIMCM41(150, 24)	1059	108	0.759	0.791	0.164	0.954	2.59
AIMCM41(150, 48)	919	99	0.892	0.947	0.137	1.084	3.29



**Fig. 4:** Isotermas de Adsorción de nitrógeno del sólido AIMCM-41 (150 °C, 48 h).

en la Tabla, el primer número colocado dentro del paréntesis indica la temperatura del tratamiento hidrotérmico en °C y el segundo el tiempo de tratamiento en horas.

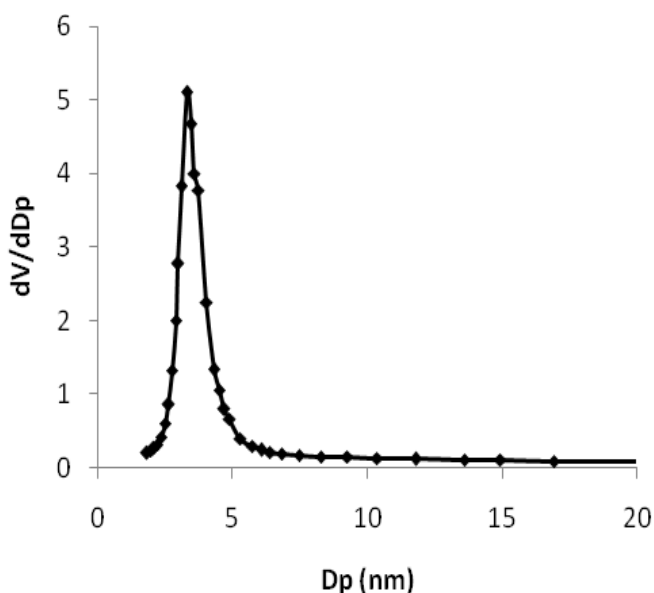
En la Figura 4 se muestra la isoterma de adsorción del AIMCM-41 obtenido a 150 °C con 48 h de tratamiento, las isotermas del resto de los sólidos fueron similares a la presentada en la Figura 4, esta isoterma puede ser clasificada como Tipo IV con un pequeño lazo de histéresis



**Fig. 3:** Patrón de DRX del sólido AIMCM-41 con TEOS, 150 °C, 48 h.

Los valores de área total y área externa ( $A_{BET}$ ;  $A_{ext}$ ) están de acuerdo con reportes previos<sup>19</sup>. La distribución de tamaños de poro fue obtenida siguiendo la rama de adsorción, ya que según Groen y col<sup>22</sup>, resulta poco afectada por efectos de tensión superficial del adsorbato ( $N_2$ ). El volumen poroso total corresponde al llenado de poros de hasta 300 nm, por lo que el método empleado solo determina hasta el llenado de mesoporos. A diferencia de las zeolitas el  $V_{t-plot}$  es mayor que  $V_{micro}$ ; de acuerdo a Leofanti y col<sup>21</sup> el  $V_{t-plot}$  incluye el volumen de mesoporos y microporos si estos están presentes en el sólido, sin embargo el  $V_{total}$  donde están incluidos micro y mesoporos es mayor que el  $V_{t-plot}$ . Dado que la determinación de  $V_{t-plot}$  está sujeta a mayores errores que la de  $V_{total}$ <sup>21</sup>, reportamos el  $V_{micro}$  como  $V_{total} - V_{meso}$ , con  $V_{meso}$  determinado por el método BJH, siguiendo la rama de adsorción.

Todos los sólidos AIMCM-41 presentaron una distribución estrecha con un máximo indicado en la Tabla 3 tomado como el diámetro promedio de poro ( $D_p$ ). En la Figura 5 se muestra la isoterma obtenida para el sólido AIMCM-41(150,48) con el mayor valor de  $D_p$ , probablemente debido a un mayor espesor de pared. Para el resto de los sólidos se obtuvo una distribución de tamaños de poro similar a la de la Figura 5. Para los sólidos AIMCM-41 el  $V_{meso}$  representa más de 80% del  $V_{total}$ , con menos de 20% de volumen de poros menores de 17 nm. Esta microporosidad no parece deberse a la presencia de una fase zeolítica, ya que el patrón de DRX en la zona de altos ángulos (4 a 40 °2 $\theta$ ), fue típico de un sólido amorfo.



**Figura 5:** Distribución de diámetro de poro según BJH de AIMCM-41(150,48)

#### *Síntesis de los sólidos combinados ZSM-5/AIMCM-41*

Para la obtención de los sólidos combinados ZSM-5/AIMCM-41, se empleó el método de síntesis directa incorporando el surfactante CTABr en el gel de composición típica para la obtención de ZSM-5 a fin de formar la mesoestructura de MCM-41, y aumentando la temperatura de 150 a 190 °C en geles de composición típica para la obtención de AIMCM-41, además de incorporar un periodo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24 h previo al tratamiento hidrotérmico, para promover la cristalización de ZSM-5<sup>20</sup>.

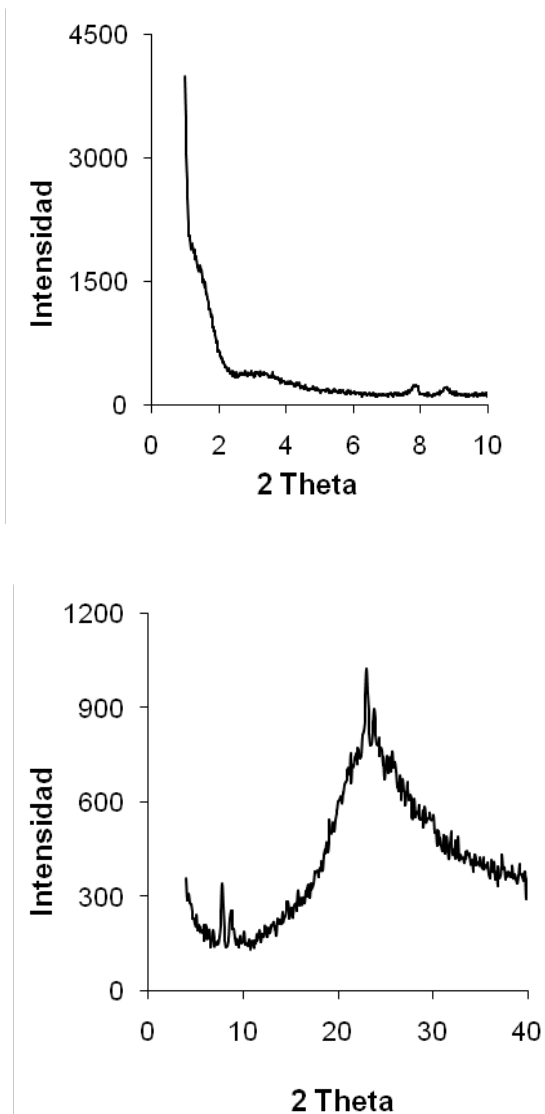
En base a los patrones de DRX de los sólidos obtenidos, la adición de surfactante al gel de síntesis con composición típica de ZSM-5 (a 190°C y 24h), conduce a la formación de zeolitas ZSM-5 con Ludox y sílice (Gomasil) como fuentes de silicio, mientras que con TEOS bajo estas condiciones se obtuvo la formación de Analcima, en ninguno de los casos se observó el patrón de DRX típico de la estructura MCM-41 a bajos ángulos 2 $\theta$ . Los valores de área específica BET para los sólidos con estructura ZSM-5 fueron típicos de esta zeolita con isothermas de adsorción tipo I característica de los sólidos microporosos, mientras que para el sólido con estructura de Analcima se obtuvo un área específica baja (36 m<sup>2</sup>/g), con una isoterma tipo 2 característica de sólidos de baja porosidad.

La incorporación de un periodo de envejecimiento de la mezcla de síntesis típica de MCM-41, previo al tratamiento hidrotérmico a 90 y 150 °C produce sólidos con propiedades texturales muy similares a las obtenidas sin envejecimiento con patrones de DRX típicos de la estructura MCM-41 a bajos ángulos, no detectando picos de alguna fase cristalina a altos ángulos. El comportamiento anterior sugiere que este proceso no parece promover la cristalización de la zeolita ZSM-5. Al aumentar la temperatura del tratamiento hidro-térmico a 190 °C, se observaron pequeños picos de difracción en la zona de altos ángulos, sugiriendo la formación incipiente de ZSM-5 o bien la presencia de cristales muy pequeños de esta zeolita. A 190 °C también se ensayó el periodo de envejecimiento, observando de nuevo poca influencia de este parámetro en el resultado de la síntesis.

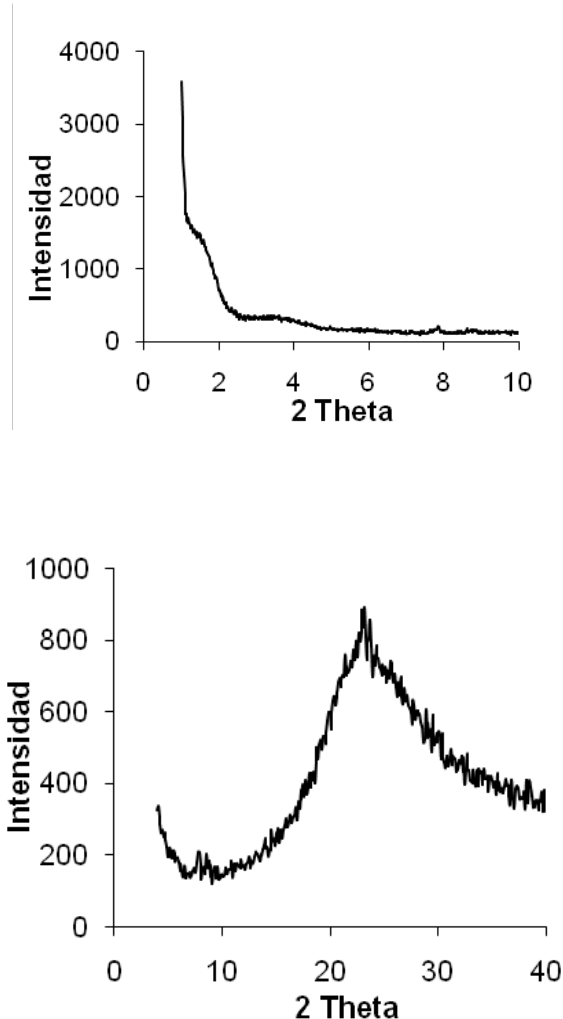
En las Figuras 6 y 7 se muestran los patrones de DRX de los dos sólidos combinados obtenidos a 190 °C por 24 h, sin y con periodo de envejecimiento, Z5/AIM41 y Z5/AIM41 (E) respectivamente, en la zona de ángulos bajos (2 a 10 °2 $\theta$ ) y en la zona de ángulos altos (4 a 40 °2 $\theta$ ). El patrón de DRX de los sólidos combinados a ángulos bajos, no es una clara evidencia de la formación de la estructura mesoporosa hexagonal de MCM-41, en tanto que el DRX a ángulos altos sugiere la formación incipiente de ZSM-5. Este hecho ha sido atribuido por Huiyong y col.<sup>28</sup> a la dificultad de

crecimiento de los cristales de ZSM-5 en las paredes del sólido MCM-41.

Prolongando el tiempo de tratamiento hidrotérmico a 190°C por 24 horas adicionales sin periodo de envejecimiento, se produce la completa cristalización a ZSM-5, obteniendo un sólido con DRX característico y una isoterma de adsorción tipo I.



**Fig. 6:** Patrón de DRX del sólido combinado Z5/AIM41 (TEOS, 190 °C, 24 h).



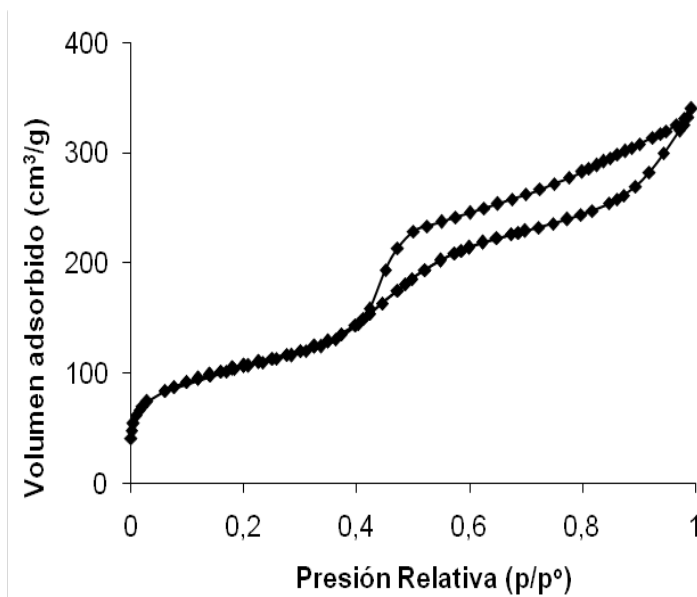
**Fig. 7:** Patrón de DRX del sólido combinado Z5/AIM41(E) (TEOS, 190 °C, 24h, con envejecimiento).

En la Tabla 4 se puede observar que las propiedades texturales de los dos sólidos combinados son muy similares, indicando el poco efecto del proceso de envejecimiento en la preparación. Los valores de área total resultan menores que la de los sólidos AIMCM-41, pero mayores que las obtenidas para ZSM-5. La microporosidad presente en estos sólidos puede en principio ser atribuida a la presencia de la fase zeolítica incipiente (según el DRX), además se puede observar en la Tabla 4 que los valores de  $V_{\text{micro}}$  son semejantes a los reportados para las zeolitas en la Tabla 2.

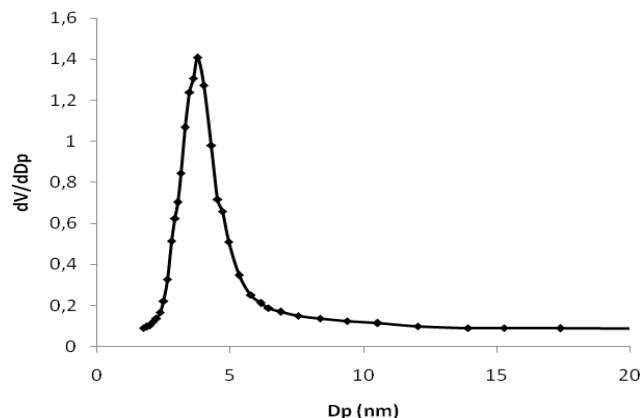
**Tabla 4:** Propiedades texturales de los sólidos combinados ZSM-5/AIMCM-41

Sólido	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{t-plot}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Dp (nm)
Z5/AIM41	368	69	0,331	0,420	0,105	0,525	3,36
Z5/AIM41(E)	399	130	0,260	0,415	0,099	0,514	2,78

La isoterma mostrada en la Figura 8 corresponde al material combinado Z5/AlM41, esta isoterma puede clasificarse entre tipo I y tipo IV, ya que el aumento de la cantidad de gas adsorbido a presiones relativas bajas es indicativo de la presencia de la fase cristalina ZSM-5 y el punto de inflexión a presiones relativas intermedias es característico de materiales mesoporosos. En la Figura 9 se muestra la distribución de tamaños de poro del sólido Z5/AlM41, un poco más ancha comparada con del sólido AlMCM-41(150,48) (Figura 5). El material combinado Z5/AlM41(E) presentó una isoterma y distribución similar.



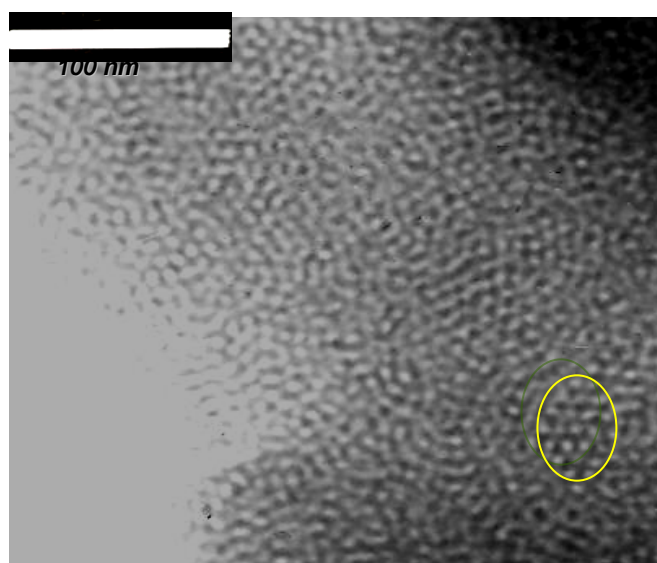
**Fig. 8:** Isoterma de adsorción de nitrógeno del sólido combinado Z5/AlM41.



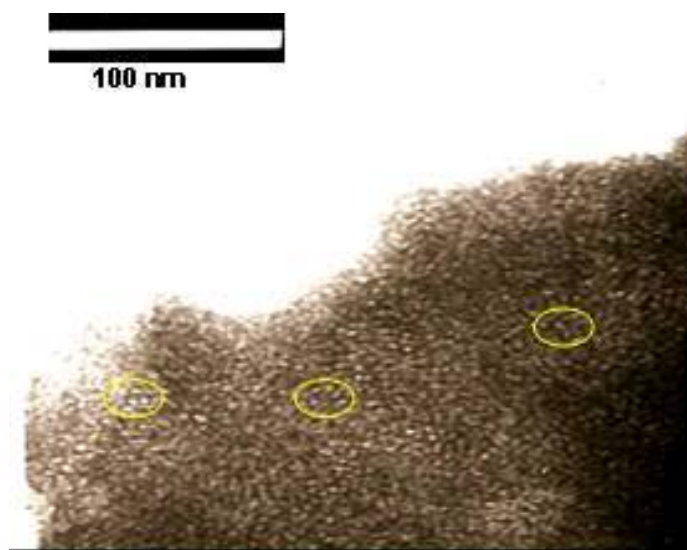
**Fig. 9:** Distribución de diámetro de poro según BJH de AlMCM-41(150,48)

En la Figura 10A se muestra la micrografía de transmisión para el sólido AlMCM-41(150,48), donde se puede observar el ordenamiento típico de materiales MCM-41, la marca sobre la fotografía revela el arreglo hexagonal de poros, lo que concuerda con los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X. La Figura 10B corresponde a la imagen por MET del sólido combinado Z5/AlM41, en la misma se puede observar una distribución de poros no ordenados con un tamaño similar.

Los valores de la relación Si/Al determinados en el análisis químico fueron cercanos al valor nominal de 35, con excepción del sólido AlMCM-41 (150°C, 12h) donde se obtuvo un valor de casi el doble del valor nominal. Este resultado indica que en las condiciones de síntesis empleadas se incorpora menos aluminio en el sólido.



A



B

**Fig. 10:** Imágenes obtenidas por MET para los sólidos (A) Al-MCM-41(150,48) (B) Z5/AlM41 (TEOS, 190 °C por 24 h).



## Conclusiones

La síntesis de las zeolitas ZSM-5 en las condiciones empleadas depende de la naturaleza de la fuente de silicio. Variando la composición de la mezcla de partida fue posible obtener ZSM-5 con las tres fuentes de silicio empleadas. En la cristalización de ZSM-5 en este sistema libre se agente orgánico, es posible obtener las fase mordenita y analcima, además de contaminación con cuarzo. Para todas las muestras de zeolitas incluso para las contaminadas con otras fases se obtuvieron isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> tipo I.

Los sólidos AlMCM-41 resultaron más selectivos a la fuente de silicio empleada, pudiendo obtenerse solo con TEOS. Al aumentar la temperatura de 90 a 150 °C y el tiempo de cristalización entre 12 y 24 h se obtiene una mejora del arreglo hexagonal típico de estos sólidos. Los valores de área superficial y las características de las isotermas de adsorción de estos sólidos son típicos de los sólidos tipo MCM-41.

En el caso de los materiales que combinan micro y mesoporosidad, aunque no se observó el patrón de DRX del material MCM-41, el patrón de DRX indica la formación incipiente de la fase ZSM-5. Además los resultados de fisisorción de nitrógeno y las micro-grafías obtenidas por MET apoyan la presencia de mesoporos no ordenados en la estructura de este tipo de materiales.

## Agradecimientos

Al CDCH de la UCV por el financiamiento a los proyectos 03-7312-2008/1-2; y complementos de investigación 03.019.2009 y 03.018.2009.

## Referencias

1. C Cundy. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chem. Rev.**, **103**(3), 663-702 (2003).
2. A Corma. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, **97**(6), 2373-2420 (1997).
3. A Corma. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **J. Catal.**, **216**(1-2), 298-312 (2003).
4. G Sastre, A Corma. The confinement effect in zeolites. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **305**(1-2), 3-7 (2009).
5. L Tosheva, V Valtchev. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. **Chem. Mater.**, **17**(10), 2494-2513 (2005).
6. J Coronas. Present and future synthesis challenges for zeolites. **Chem. Eng. J.**, **156**(2), 236-242 (2010).
7. J Smith. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry. **Chem. Rev.**, **88**(1), 149-182 (1988).
8. S van Donk, A Broersma, O Gijzeman, J van Bokhoven, J Bitter, K de Jong. Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of *n*-Hexane Hydroisomerization over Pt/H-Mordenite in an Oscillating Microbalance. **J. Catal.**, **204**(2), 272-280 (2001).
9. M Davis. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, **417**, 813-821 (2002).
10. A Taguchi, F Schüth. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous Mesoporous Mater.**, **77**(1), 1-45 (2005).
11. L Du, H Song, S Liao. Tuning the morphology of mesoporous silica by using various template combinations. **Appl. Surf. Sci.**, **255**(23), 9365-9370 (2009).
12. T Linssen, K Cassiers, P Cool, E Vansant. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. **Adv. Colloid Interface Sci.**, **103**(2), 121-147 (2003).
13. Y Tao, H Kanoh, L Abrams, K Kaneko. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. **Chem. Rev.**, **106**(3), 896-910 (2006).
14. Y Xia, R Mokaya. On the synthesis and characterization of ZSM-5/MCM-48 aluminosilicate composite materials. **J. Mater. Chem.**, **14**(5), 863-870 (2004).
15. A Hidrobo, J Retuert, P Araya, E Wolf. Stable Zeolite-Containing Mesoporous Aluminosilicates. **J. Porous Mater.**, **10**(4), 231-234 (2003).
16. R Caicedo-Realpe, J Pérez-Ramírez. Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments. **Microporous Mesoporous Mater.**, **128**(1-3), 91-100 (2010).
17. L Liu, G Xiong, X Wang, J Cai, Z Zhao. Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve. **Microporous Mesoporous Mater.**, **123**(1-3), 221-227 (2009).
18. F Machado, C López, M Centeno, C Urbina. Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites. **Appl. Catal. A**, **181**(1), 29-38 (1999).
19. M Ribeiro, F Conceição, J Lopes, P Carrott, C Bernardes, J Rocha, F Ribeiro. Comparative study of materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods. **Microporous Mesoporous Mater.**, **92**(1-3), 270-285 (2006).
20. M Gonçalves, L Dimitrov, M Jordão, M Wallau, E Urqueta-González. Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. **Catal. Today**, **133-135**, 69-79 (2008).

21. G Leofanti, M Padovan, G Tozzola, B Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. **Catal. Today**, **41(1-3)**, 207-219 (1998).
22. J Groen, L Peffer, J Pérez-Ramírez. Pore size determination in modified micro and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous Mesoporous Mater.**, **60(1-3)**, 1-17 (2003).
23. S Gregg, K Sing. "Adsorption surface area and porosity". Academic Press, London and New York. 121-194 (1967).
24. D Kim, H Chung. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine. **Appl. Clay Sci.**, **24(1-2)**, 69-77 (2003).
25. Y Cheng, R Liao, J Li, X Sun, L Wang. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **J. Mater. Process. Technol.**, **206(1-3)**, 445-452 (2008).
26. J Groen, L Peffer, J Moulijn, J Pérez-Ramírez. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, **241(1-3)**, 53-58 (2004).
27. J Beck, J Vartulli, W Roth, M Leonowicz, C Kresge, K Schmitt, C Chu, D Olson, E Seppard, S McCullen, J Higgins, J Schlenker, A new family of Mesoporous Molecular Sieves prepared with liquid crystals templates. **J. Am. Chem. Soc.**, **114 (27)**, 10834-10842 (1992).
28. C Huiyong, X Hongxia, C Xianying, Q Yu. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve. **Microporous Mesoporous Mater.**, **118(1-3)**, 396-402 (2009).