

Síntesis y caracterización de zeolitas mesoporosas

Synthesis and characterization of mesoporous zeolites

ROSANA UZCÁTEGUI¹, NIEVES SEIJAS¹, VIRGINIA SAZO¹, MIGUEL RÍOS², STEFAN BUHMAN²,
CARMEN M. LÓPEZ^{1*}.

¹Facultad de Ciencias, Escuela de Química, ²Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química,
Universidad Central de Venezuela. Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.
E-mail: carmen.lopez@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se reporta la preparación de zeolitas con mesoporosidad empleando síntesis directa con ensamblaje de las meso-estructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas y síntesis indirecta mediante tratamiento alcalino seguido de tratamiento hidrotérmico en presencia de un surfactante, usando en este último método, zeolitas ZSM-5 y Mordenita obtenidas a partir de geles inorgánicos de naturaleza similar, como materiales de partida. Adicionalmente para la zeolita tipo Mordenita se usó una combinación de tratamiento ácido y básico. Los sólidos fueron caracterizados por varias técnicas con el propósito de determinar sus propiedades fisicoquímicas. Los sólidos en su forma ácida fueron evaluados en la transformación de 1-buteno a 470 °C usando un sistema de flujo continuo con un reactor de lecho fijo. Se logró obtener materiales combinados con micro y mesoporosidad por los métodos de síntesis directa e indirecta, mientras que la combinación de tratamiento ácido más básico no ocasionó modificaciones apreciables en la mordenita. La actividad, selectividad a iso-buteno y estabilidad catalítica en la transformación de 1-buteno fue variable: para ZSM-5 el craqueo fue predominante con una buena estabilidad y con MOR la conversión fue menor debido a una mayor desactivación. Los sólidos con mesoporosidad presentaron una menor actividad catalítica debida probablemente a menor acidez en cuanto a naturaleza y concentración de sitios ácidos.

Palabras clave: zeolitas, sólidos mesoporosos, mordenita, ZSM.5, transformación de 1-buteno

ABSTRACT

In this paper we report the preparation of zeolites with mesoporosity using direct synthesis of meso-structures from zeolite precursor solutions, and indirect synthesis by alkaline treatment followed by hydrothermal treatment in the presence of a surfactant. In the second method zeolites ZSM-5 and Mordenite obtained from inorganic gels similar nature, were used as starting materials. Additionally a combination of acidic and basic treatment was employed for zeolite type mordenite. The samples were characterized by various techniques with the aim of determine physicochemical properties. The acid forms of the solids were evaluated in the transformation of 1-butene at 470 °C using a continuous flow system, with a fixed bed reactor. Composite materials with micro and mesoporosity were obtained from direct and indirect synthesis, while the combination of acid and basic treatment does not cause appreciable changes in the mordenite. The activity, selectivity to iso-butene and stability exhibited in 1-butene transformation was variable: for ZSM-5 the reaction cracking was predominant with good stability. A lower conversion was achieved with Mordenite, probably due to a higher deactivation. Solids with mesoporosity showed a lower catalytic activity probably due to lower acidity in terms of type and concentration of acid sites.

Keywords: zeolites, mesoporous solids, mordenite, ZSM-5, 1-butene transformation

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que poseen una estructura tetraédrica de la forma TO_4 en donde ($T = Si$ ó Al). En la actualidad la definición incluye una variedad de átomos tales como: B, Ga, Ge, Fe, P, Co entre otros. Las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores, en la refinación de petróleo y en las industrias petroquímicas [1-2]; el sistema microporoso les confiere importantes propiedades de selectividad de forma y funcionalidad química. Sin embargo, en algunos casos las propiedades catalíticas de las zeolitas pueden estar limitadas por problemas de transporte debido a la lenta difusión de los reactivos y productos voluminosos en los microporos. La síntesis de tamices moleculares mesoporosos abrió las puertas a la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de los mesoporos (2-50 nm), potencialmente activos en aquellos procesos donde los materiales microporosos imponen limitaciones difusionales de los componentes, desarrollándose una importante actividad científica en el estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis de estos nuevos materiales, así como en la incorporación de especies activas a estos sólidos [3-7].

Los tamices moleculares mesoporosos presentan propiedades adecuadas para su uso como catalizadores por sus diámetros de poros mayores, pero poseen acidez y estabilidad térmica bajas. Por estas razones se han incrementado los esfuerzos por desarrollar materiales combinados que puedan exhibir las ventajas de las zeolitas junto con la de los tamices moleculares mesoporosos. Estos sistemas han recibido varios nombres: tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros 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 [8-9]. Se han reportado diferentes rutas de síntesis para tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad. Entre estos métodos, los de síntesis directa con ensamblaje de las mesoestructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas, y los indirectos a partir de tratamientos alcalinos en algunos casos combinados con tratamientos hidrotérmicos añadiendo agentes mesoestructurantes, parecen ser los más convenientes [10-11].

En el presente trabajo se utilizaron los métodos anteriores para la obtención de zeolitas ZSM-5 y Mordenita mesoporosas, con amplia aplicación en catálisis para la conversión de hidrocarburos [2]. Se reporta la síntesis de zeolita ZSM-5 microporosa con relación Si/Al 35 obtenida en un medio inorgánico, y las modificaciones realizadas en la mezcla de síntesis y en la zeolita microporosa para obtener el sólido combinado por síntesis directa e indirecta respectivamente. Para la zeolita tipo Mordenita, se estudiaron métodos de generación de mesoporosidad a partir de una mordenita sintética de relación Si/Al igual a 10 mediante tratamientos ácidos y básicos, y tratamiento alcalino combinado con el uso de un surfactante como agente estructurante común en la síntesis de sólidos MCM-41. La reacción de 1-buteno fue utilizada para evaluar las propiedades catalíticas de los sólidos preparados.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de las zeolitas ZSM-5(35) y Mordenita, MOR (10), se realizó siguiendo la metodología propuesta en trabajos anteriores [12]. La composición de la mezcla de síntesis y las condiciones de cristalización se muestran en la Tabla 1. Para la preparación, aluminato de sodio (49 % en peso de Al_2O_3) es disuelto en agua destilada que contiene NaOH (97% en peso de Aldrich). Esta solución es añadida de forma controlada a una solución de Ludox (40 %p de SiO_2 , de Aldrich), a temperatura ambiente y bajo agitación durante una hora para formar una mezcla homogénea, la cual es colocada en un reactor Parr para cristalización a presión autógena en las condiciones de temperatura y tiempo específicos para cada zeolita. Concluido el periodo de cristalización, el reactor es enfriado, el sólido recuperado por filtración, lavado a pH neutro con agua destilada y secado a 70 °C. Para la preparación de Al-MCM-41 con relación Si/Al 35, se partió de Tetraetilortosilicato, TEOS, como fuente de silicio empleando bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB, bajo las condiciones especificadas en la Tabla 1. Para la preparación, se disolvió el CTAB en agua agregando luego NaOH bajo agitación constante. Esta solución se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, para añadir la fuente de silicio TEOS de forma controlada dejando en agitación por 1 hora más, agregando finalmente aluminato de sodio previamente disuelto en agua destilada y ajustando el valor de pH con una solución de H_2SO_4 2M a 11. El sólido obtenido es separado por filtración, lavado a pH neutro y secado a 70 °C. La descomposición del surfactante se realizó en dos pasos: pasando un flujo de N_2 de 40 mL/min a 1 °C/min hasta llegar a 250 °C por 3 h y luego con flujo de aire de 1 °C/min hasta 540 °C por 8 horas.

La síntesis directa de ZSM-5 mesoporosa, denominada ZMesOD, se realizó siguiendo la metodología propuesta por Y. Liu y col [13]. Se partió del gel de síntesis inicial usado para la síntesis de ZSM-5 a 150 °C por 24 h, en este tiempo ocurre la formación incipiente de zeolita de acuerdo a la cinética de cristalización realizada. Al finalizar este período se interrumpió la cristalización y se adicionó la solución de CTAB al 20 % en peso y HCl 2M ajustando el pH a 8,5 y agitando por 1 h. Luego se introdujo la mezcla en un reactor Parr para completar la cristalización por 24 h más a 150 °C, tiempo necesario para llegar a 48 h de cristalización. Luego el sólido fue recuperado en forma similar a la descrita en los párrafos anteriores y el CTAB fue eliminado de la misma manera que para AlMCM-41.

Las zeolitas sintetizadas ZSM-5 y MOR(10) fueron sometidas a un tratamiento alcalino combinado con tratamiento hidrotérmico y uso de CTAB para la generación de mesoporosidad, siguiendo el procedimiento propuesto por S. Wang y col [14]. En primer lugar las zeolitas fueron tratadas con solución de NaOH 3.5 M a temperatura ambiente, empleando 6 mL de solución por gramo de zeolita durante 30 min. A esta dispersión se le añadió una solución de CTAB, 20 %p agitando por 30 minutos. La mezcla fue sometida a tratamiento hidrotérmico a 100°C por 24 h; transcurrido este tiempo la mezcla es enfriada y el pH ajustado a 8,5 con HCl 2M, y finalmente calentada a 100°C por 24 h a presión autógena. Los productos sólidos fueron recuperados y el CTAB eliminado por calcinación para obtener los sólidos ZMesOI y MMesOI, partiendo de ZSM-5 y MOR(10) respectivamente.

La mordenita sintetizada MOR (10) fue sometida a tratamiento ácido con solución 2 M de HCl a 100 °C por 4 h bajo reflujo, el sólido fue recuperado por filtración, secado y calcinado a 550 °C por 4 h para obtener la forma protónica HMOR(10). Luego HMOR(10) fue tratada con solución 0.2 M de NaOH (16 ml/gr de zeolita) a 65 °C por 30 min, siguiendo el procedimiento recomendado en [15] para obtener el sólido denominado HMOR(10TB).

Tabla 1: Condiciones de síntesis de los sólidos

Sólido	Composición de la mezcla de síntesis				Tc (°C)	tc (h)
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	CTAB/SiO ₂		
ZSM-5(35)	70	0.18	45	150	12 a 72 h
MOR(10)	20	0.30	45	190	24
AlMCM-41(35)	70	0.27	132	0.12	90	12
ZMesoD	70	0.18	45	0.12	150	24-48 h

Los sólidos fueron intercambiados con solución de acetato de amonio 3M a 60 °C por 4 h bajo agitación, empleando 20 ml de solución por gramo de sólido. Luego del tratamiento los sólidos son filtrados, lavados, secados a 70 °C y calcinados a 500 °C por 8 h bajo corriente de aire, a fin de obtener la forma protónica requerida para la prueba catalítica.

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) fueron obtenidos en un equipo Bruker AXS D-8, usando radiación Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Los patrones fueron medidos en un intervalo de bajo ángulo entre 1 y 10 °2 θ a 0.1 °2 θ /min, y en un intervalo de ángulos altos entre 4 y 40 °2 θ a °2 θ /min. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) fueron tomadas en un equipo Hitachi S-2400, operado a 20 keV y 50 mA. El análisis químico para Si y Al fue realizado usando un detector EDX acoplado al microscopio.

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. 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 BJH. 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, $V_{micro} = V_p - V_{meso}$.

La transformación de 1-buteno fue realizada a 470 °C en un sistema continuo con reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizó nitrógeno seco como gas de arrastre en una relación N₂/1-buteno de 5, empleando 0.3 g de catalizador. Antes de la reacción, el catalizador fue activado con un flujo de nitrógeno seco (30 ml/min) a 500 °C por 1 h. El análisis de la corriente de producto se realizó después de 30 min de uso del catalizador con intervalos de 30 min en un cromatografo de gases conectado en línea con el reactor. Para la separación de productos se utilizó una columna capilar de sílice fundida Al₂O₃/KCl. La conversión total (X) fue calculada mediante la Ec. (1), incluyendo los productos cis-2-buteno y trans-2-buteno como reactivos, ya que la reacción de isomerización de doble

enlace es muy rápida [16] y se asume que se forma rápidamente una mezcla en equilibrio de estos isómeros con 1-buteno.

$$\% X = \frac{A_{total} - (A_{1-buteno} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno})}{A_{total}} \times 100 \quad (1)$$

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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la zeolita ZSM-5 se realizó una cinética de cristalización analizando muestras obtenidas a 12, 24, 48 y 72 h de cristalización. A las 24 h de cristalización se obtuvo un sólido con un patrón de DRX donde se aprecian algunas pequeñas líneas de difracción características de ZSM-5 (Figura 1a), obteniendo un máximo de intensidad en los picos de difracción a 48 h (Figura 1b), después de este tiempo la intensidad de las líneas disminuye y aparece un ensanchamiento de la línea base ocasionado probablemente por material amorfo producto de la disolución de la zeolita a tiempos prolongados. A partir de estos resultados se tomó 24 h como el tiempo necesario para que se formara la solución precursora de zeolita y 48 h fue el tiempo requerido para lograr la ZSM-5 de mayor cristalinidad. La mordenita sintetizada MOR(10) mostró el patrón de DRX esperado para esta estructura (Figura 1d). Para AIMCM-4 se obtuvo el patrón de DRX típico (Figura 1c), con poca definición de los picos de difracción, indicando un bajo ordenamiento en el sólido. Las imágenes obtenidas por MEB de las zeolitas se muestran en la Figura 2, donde se puede observar que el material es cristalino y que el tamaño de agregado cristalino es mayor para MOR(10). La forma observada para los cristales es hexagonal con mejor definición para la ZSM-5.

Los sólidos combinados, ZMesoD, ZMesoI y MesoI, presentaron un patrón de DRX en la zona de bajos ángulos característico de la estructura MCM-4, con buena definición de los picos de difracción indicando un sólido con mejor ordenamiento en comparación a AIMCM-41 (Figuras 3a y 3c). En la zona de ángulos altos, ambos sólidos presentaron un patrón de DRX similar a la de un sólido amorfo con algunos picos pequeños característicos de la zeolita de partida (Figuras 3b y 3d). La mordenita sometida a tratamiento ácido y alcalino sucesivo, HMORTB, presentó un patrón de DRX prácticamente sin modificaciones comparado con el de MOR(10) (no mostrado). Las imágenes de MEB de los sólidos se muestran en la Figura 4. Para ZMesoD se pueden observar pequeños cristallitos con una forma hexagonal, posiblemente de ZSM-5, mientras que para ZMesoI el aumento usado no permite definir si aún quedan cristallitos de la mordenita de partida.

Vale notar que las zeolitas MOR(10) y ZSM-5 fueron obtenidas a partir de un gel similar con algunas variantes en cuanto a composición y temperatura de cristalización, usando Ludox como fuente de silicio. De este modo se pueden obtener los materiales mesoporosos ZMesoD, ZMesoI y MMesoI a partir de Ludox, mientras que la síntesis directa de MCM-41 a partir de este material ha sido infructuosa, al menos en nuestro Laboratorio.

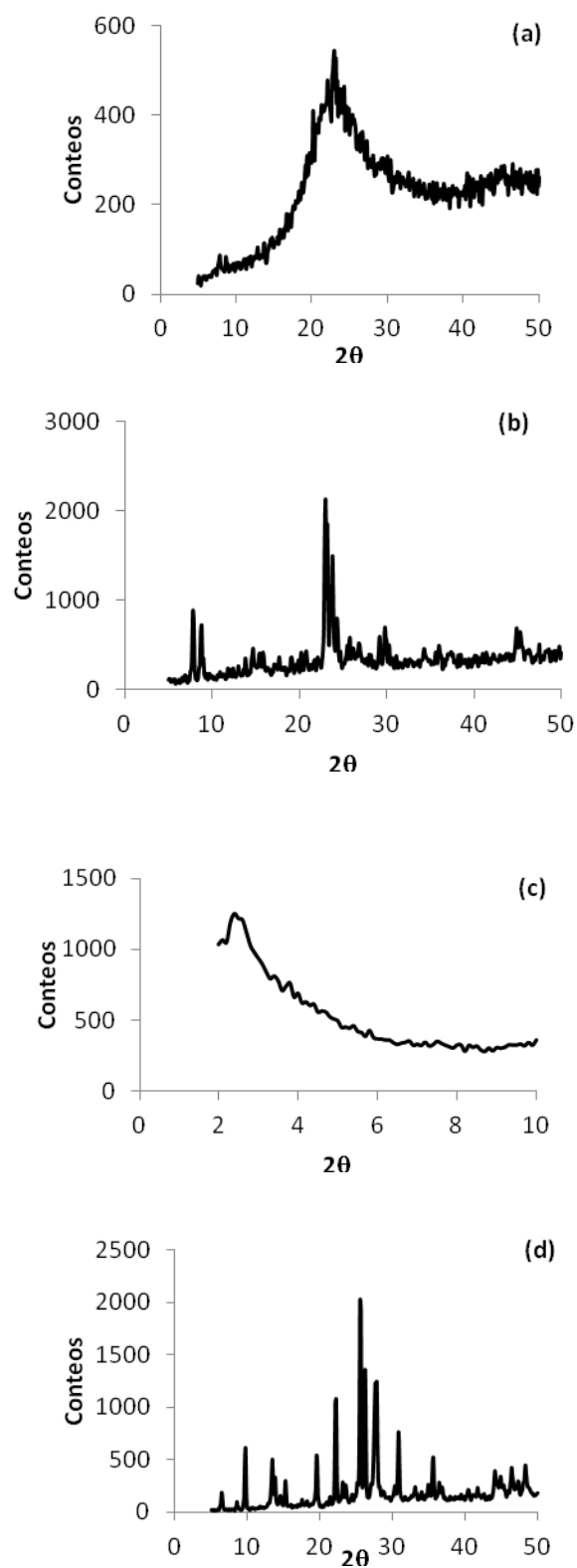


Figura 1: Patrones de DRX de (a) ZSM-5(24h); (b) ZSM-5(48h); (c) AlMCM-41; (d)MOR(10).

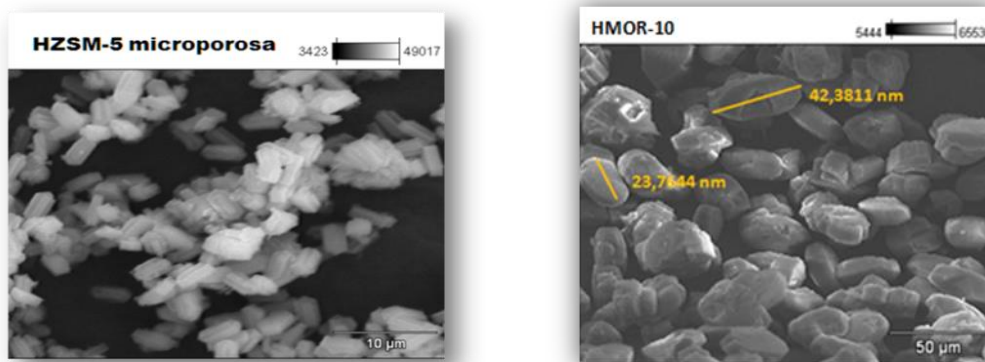


Figura 2 : Imágenes de MEB de las zeolitas.

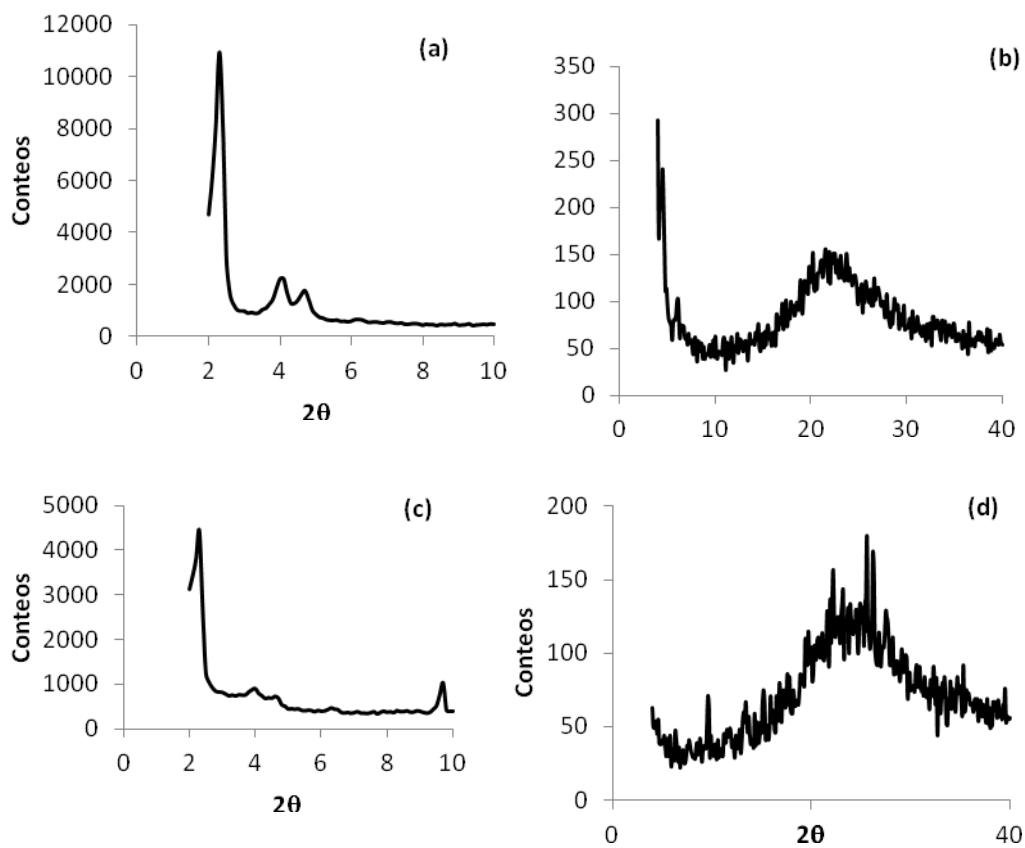


Figura 3: Patrones de DRX de los sólidos combinados: (a) MesoD ángulos bajos; (b) ZMesoD ángulos altos; (c) MMesoI ángulos bajos; (d) MMesoI ángulos altos.

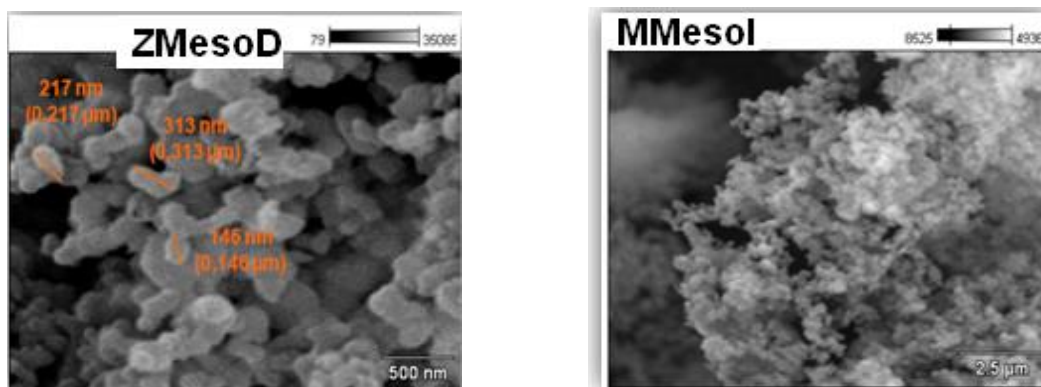


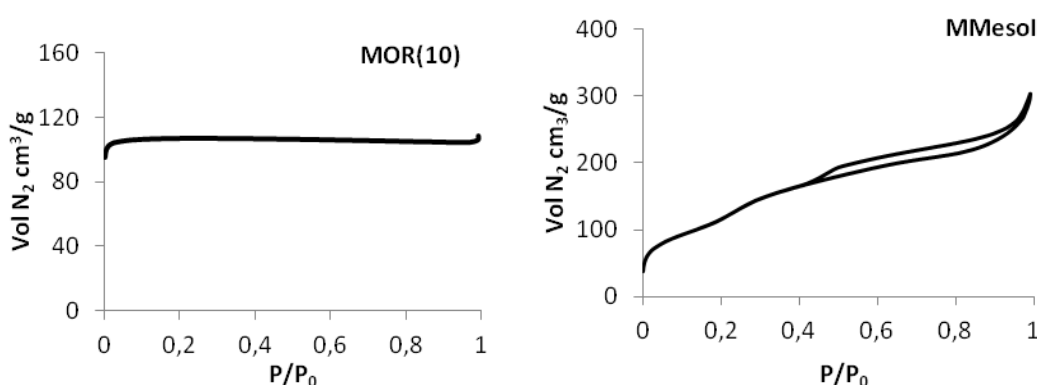
Figura 4: Imágenes de MEB de los sólidos combinados ZMesOD y MMesol

Las propiedades texturales de los sólidos se resumen en la Tabla 2. Para las zeolitas se obtuvieron isotermas tipo I características de sólidos microporosos. Para los sólidos mesoporosos obtenidos por tratamientos directos e indirectos se obtuvo una isoterma combinada tipo I + IV, en acuerdo con la micro y mesoporosidad presente en el sólido. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 5 las isotermas de MOR(10) y del sólido MMesol, donde se puede apreciar el cambio en la forma de las isotermas al pasar de mordenita microporosa MOR(10) al mismo sólido después del tratamiento realizado.

Los valores de relación Si/Al reportados en la Tabla 2 (determinados por EDX) indican que la relación determinada en los sólidos está bastante cercana a la usada en la mezcla de síntesis, excepto para los sólidos ZMesOD y ZMesol para los cuales este valor es mayor que la relación Si/Al de la mezcla de partida. Este comportamiento podría atribuirse en principio a pérdida de aluminio en las aguas de lavado. Los tratamientos realizados para generar mesoporosidad producen un aumento notable en el área específica (S_{BET}) y en el volumen poroso de los sólidos, principalmente por un aumento notable en el volumen de mesoporos. El sólido AIMCM-41 presentó una distribución de poros bimodal con máximos en 22 Å y 57.5 Å, es posible que este último valor sea debido a espacios interpartículas, ya que el valor relativamente alto de área externa (S_{ext}) obtenido para este sólido indica un pequeño tamaño de partícula. Para los sólidos combinados ZMesOD, ZMesol y MMesol, el valor de S_{ext} es mayor comparado al valor para las zeolitas indicando una reducción de tamaño de partícula ocasionada por los tratamientos llevados a cabo. De acuerdo a los patrones de DRX y a la distribución de poros se logra obtener sólidos en el límite inferior del intervalo definido para la clasificación de mesoporosos. El tratamiento ácido-básico realizado a MOR(10) no genera mesoporosidad apreciable, logrando una mayor área específica, de hecho se sigue obteniendo una isoterma tipo I muy similar a la obtenida para MOR(10).

Tabla 2: Resumen de propiedades texturales y relación Si/Al de los sólidos estudiados

Sólido	Si/Al EDX	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Dp (Å)
ZSM-5(48h)	31	240	4	0.142	0.039	0.103
MOR(10)	7.5	319	9	0.168	0.006	0.162
AlMCM- 41(35)	36	617	334	0.803	0.666	0.137	22 y 57.5
ZMesoD	59	416	50	0.368	0.279	0.089	18.5
ZMesoI	91	854	107	0.748	0.607	0.141	20.7
MMesoI	12	464	112	0.461	0.383	0.078	20
HMOR(TB)	7.0	423	4	0.179	0.031	0.031

**Figura 5:** Isotermas de adsorción de N₂ de MOR(10) y MMesol

Prueba catalítica

La transformación de 1-buteno fue realizada en pruebas de 3 h de tiempo de uso del catalizador. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla 3, donde se presentan los valores de conversión total y los rendimientos hacia isobuteno (R_{ib}), productos de craqueo menores de C₄ (R_c) y productos mayores de C₄ ($R_{>C_4}$), para el tiempo inicial y final de análisis de la corriente de salida del reactor (30 y 180 min respectivamente), expresados como % molares.

La transformación catalítica con 1-buteno sirve como una prueba indirecta para estimar la acidez de los sólidos. La zeolita ZSM-5(48h) presentó el mayor valor de conversión orientada principalmente a productos de craqueo (menores de C₄), debido a la mayor acidez en cuanto a fuerza y concentración de sitios esperada en este sólido. Los productos de craqueo pueden provenir del craqueo directo de 1-buteno, o del craqueo de productos de dimerización secundarios. La conversión y la distribución de productos se mantuvieron durante el tiempo de la prueba indicando una buena estabilidad catalítica. Con el sólido ZMesoD se obtuvo una baja conversión de 1-buteno con iso-buteno como producto principal. En una prueba sin catalizador (blanco) no se observó la producción de iso-buteno, indicando que este producto se origina al estar presente el catalizador. La baja conversión lograda con ZMesoD indica una baja acidez (cantidad y fuerza) en el sólido, sin embargo los sitios ácidos presentes pueden isomerizar esqueletalmente 1-buteno. Es

probable que ZMesoD dado su alto contenido de silicio este constituido por una fase silícica MCM-41 con cristales muy pequeños de zeolita. Para ZMesoI se obtuvo un nivel medio de conversión con mayor producción de iso-buteno y buena estabilidad catalítica. En este sólido también con mayor relación Si/Al que la zeolita de partida, es probable que ocurra una mezcla de fases MCM-41 y zeolita remanente del tratamiento básico, esta última podría ser responsable de la actividad catalítica observada.

Con el sólido AIMCM-41 se obtuvo una conversión similar a la lograda con ZMesoI con una desactivación algo mayor a los 180 min. La conversión inicialmente estuvo dividida casi en partes iguales entre iso-buteno y $>$ de C₄ principalmente C₆, manteniéndose en el tiempo la actividad hacia isomerización y disminuyendo notablemente hacia $>$ de C₄. Los productos $>$ de C₄ provienen principalmente de reacciones de dimerización de 1-buteno mediante reacciones bimoleculares. Al progresar la reacción parece disminuir la densidad de sitios, posiblemente por deposición de coque, disminuyendo así la dimerización. El iso-buteno formado podría originarse a partir de una reacción unimolecular ya que la producción de iso-buteno no se ve afectada, este ruta parece posible dada la temperatura de reacción relativamente alta usada.

Con la zeolita HMOR(TB) se obtuvo un valor de conversión similar al obtenido con ZMesoI pero con mayor desactivación ya que la conversión cae a 6% a 180 min, siendo esta disminución similar a la observada para los productos de craqueo e isomerización esquelética. La menor conversión a los 30 min puede ser ocasionada por una mayor desactivación inicial de la zeolita producida por formación de coque, posiblemente por oligomerización de 1-buteno, esta formación de coque puede obstruir los poros de la zeolita o depositarse sobre los sitios ácidos, disminuyendo así la actividad del sólido. El tratamiento para lograr mesoporosidad en MOR(10), ocasiona una disminución apreciable de acidez, ya que con el sólido MMesoI, se obtiene una conversión de 5% dirigida hacia la formación de iso-buteno, la cual se mantiene durante el tiempo de uso del catalizador. A partir de los resultados catalíticos se puede establecer el siguiente orden cualitativo en la acidez de los sólidos: ZSM-5(48) $>$ HMOR(TB) $>$ ZMesoI \sim AIMCM-41 $>$ ZMesoD \sim MMesoI.

Tabla 3: Resultados de la transformación de 1-buteno a 470 °C.

Sólido	X _t	X _t	R _i	R _{ib}	R _c	R _c	R _{>C4}	R _{>C4}
	(30 min)	(180min)	(30min)	(180 min)	(30 min)	(180 min)	(30min)	(180min)
ZSM-5(48h)	95	94	4	4	62	61	15	12
ZMesoD	3	3	2.6	2.4	0.13	0.07	0.2	0
ZMesoI	25	22	17.1	16.2	3.5	3.1	2.7	0.5
AIMCM41(35)	28	16	11.5	12.6	1.4	1.6	14.4	1.4
MMesoI	5	4.0	4.1	3.7	0.3	0.1	0.3	0
HMOR(TB)	23	6	9.3	3.2	7.1	1.4	1.1	1.0

CONCLUSIONES

- (i) Los procedimientos de síntesis directa e indirecta empleando un agente mesoestructurante para la obtención de tamices moleculares combinados fueron adecuados, generando meso y microporosidad en los sólidos obtenidos, los cuales parecen ser una mezcla de fases.
- (ii) Los métodos de síntesis empleados permiten obtener sólidos mesoporosos a partir de fuentes de silicio diferentes al TEOS.
- (iii) La combinación de tratamiento ácido y básico no originó mesoporosidad en la mordenita.
- (iv) La actividad, selectividad a iso-buteno y estabilidad catalítica en la transformación de 1-buteno fue variable: para ZSM-5 el craqueo fue predominante con una buena estabilidad y con MOR la conversión fue menor debido a una mayor desactivación. Los sólidos con mesoporosidad presentaron una menor actividad catalítica debida probablemente a menor acidez en cuanto a naturaleza y concentración de sitios ácidos.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

1. C. Martinez, A. Corma. *Coordination Chemistry Reviews* 225 (2011) 1558.
2. P. Borges, R. Ramos Pinto, P. Oliveira, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 60.
3. S. Habib, F. Launay, S. Laforge, J. Comparot, A. Faust, Y. Millot, T. Onfroy, V. Montouillout, P. Magnoux, J. Paillaud, A. Gédéon. *Appl. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 61.
4. K. Möller, B. Yilmaz, R. Jacubinas, U. Müller, T. Bein. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5284.
5. R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk. *ChemCatChem* 3 (2011) 67.
6. M. Hartmann. *Angew. Chem. Int.* 43 (2004) 5880.
7. C.H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C.H. Christensen. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2005) 13370.
8. C. López, V. Sazo, C. Urbina, M. García. *Avances en Química* 4 (2009) 113.
9. B. Louis, F. Ocampo, H.S. Yun, J.P. Tessonnier, M. Maciel Pereira. *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 397.
10. D. Serrano, R. García, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Čejka. *J. Catal.* 279 (2011) 366.
11. L. Zhao, J. Gao, C. Xu, B. Shen. *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 414.
12. F. Machado, C. López, M. Centeno, C. Urbina. *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 29.
13. Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8791.
14. S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan. *J. Solid St. Chem.* 177 (2004) 4800.
15. X. Li, R. Prins, J. A. van Bokhoven. *J.Catal.* 262 (2009) 257.
16. F. Sandelin, T. Salmi, D. Yu Murzin. *Chem. Eng. J.* 61 (4) (2006) 1157.