



Mesoestructuración de la Zeolita Y

Leonel Adrián Osorio Hernández

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2017

Mesoestructuración de la Zeolita Y

Leonel Adrián Osorio Hernández

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. Profesor Carlos Alexander Trujillo

Línea de Investigación:

Catálisis Heterogénea

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Catálisis Heterogénea (LCH)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2017

A María Eugenia Hernández C.

Dedico la presente Tesis de Maestría a mi tía María Eugenia Hernández por el indispensable apoyo que me brindó durante tantos años en mi niñez y en mi juventud, a mi madre Lida Cristina Hernández C. por todos sus consejos durante largas conversaciones telefónicas, a mi padre Miguel Alonso Osorio B. por todas sus enseñanzas, en especial por enseñarme el valor del trabajo. A mis hermanos Miguel Angel y Cristhian quienes se han convertido en mis mejores amigos. A mi sobrino Matias por estos 4 años de felicidad, a Nataly Rey por su apoyo moral e incondicional, y en general, a todos mis amigos y amigas, quienes siempre me han apoyado durante mi crecimiento personal y profesional. ¡Muchas gracias a todos! .

“Look deep into nature, and then you will understand everything better.”

Albert Einstein

Agradecimientos

Quiero agradecer enormemente a la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, por cambiar mi vida a través de la educación. A ECOPETROL y COLCIENCIAS por brindarme el apoyo económico para llevar a cabo este proyecto de investigación. Al Profesor Carlos Alexander Trujillo por abrirme un espacio en su grupo de investigación, por ser el mentor en mi formación académica durante más de 10 años y por confiar en mis capacidades como investigador. Al Profesor Jose Daniel Muñoz por fomentar el amor por esta rama del conocimiento que es la Ciencia. Quiero agradecer a todos mis compañeros del grupo de investigación de Catálisis Heterogénea en especial a mi amigo Luis Ernesto Sandoval por codirigir este trabajo de investigación y por todas sus enseñanzas a lo largo de estos años de amistad.

Contenido

Agradecimientos	v
Lista de símbolos	viii
1. Introducción	1
1.1. Zeolitas y Zeolitas jerárquicas	3
1.2. Materiales mesoporosos	5
1.3. Metodologías Top-down	7
1.4. Adsorción de gases	9
1.5. Fenómenos de <i>pore blocking</i> (percolación) y cavitación.	13
1.6. Teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT)	17
1.7. <i>Scanning Curve</i>	20
1.8. Dimensión fractal	21
1.9. <i>Test de cracking</i> de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB)	23
1.10. Bibliografía	27
2. Transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760	33
2.1. Parte experimental	34
2.1.1. Síntesis del material mesoporoso MCM41	35
2.1.2. Transformación pseudomórfica en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.	36
2.1.3. Transformación pseudomórfica en función de la temperatura del tratamiento.	36
2.1.4. Transformación pseudomórfica en función de los agentes de hinchado micelar.	36
2.1.5. Test catalítico	37
2.2. Resultados y discusión	37
2.2.1. Transformación pseudomórfica en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción. 37	
2.2.2. Transformación pseudomórfica en función de la temperatura del tratamiento.	43

2.2.3. Transformación pseudomórfica en función de los agentes de hinchado micelar.	47
2.3. Conclusiones	56
2.4. Bibliografía	57
3. Transformación pseudomórfica de la zeolita HY.	59
3.1. Parte experimental	60
3.2. Resultados y discusión	61
3.3. Conclusiones	71
3.4. Bibliografía	72
4. Mesoestructuración de zeolitas Y por tratamiento alcalino con NaOH.	75
4.1. Introducción	76
4.2. Procedimiento experimental	77
4.3. Resultados y discusión	78
4.4. Conclusiones	89
4.5. Bibliografía	90
5. Síntesis de materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.	93
5.1. Parte experimental	94
5.2. Resultados y discusión	95
5.3. Conclusiones	105
5.4. Bibliografía	106

Lista de símbolos

Símbolo	Término	Unidad SI
M	Molaridad	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
K	Unidad de temperatura Kelvin	K
kV	Kilovoltios	kV
A	Área	m^2
V_l	Volumen del líquido	m^3
mL	Mililitro	mL
cm	Centimetro	cm
nm	Nanometro	nm
m	Metro	m
Å	Ångström	Å
g	Gramo	g
ρ_l	Densidad del líquido	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_g	Densidad del gas	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\rho(r)$	Densidad local del fluido en el poro	1
P	Presión	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
P_0	Presión de la celda de referencia	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
P/P_0	Presión relativa	1
R	Constante de los gases ideales	$\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
r_p	Radio del poro	1
r_c	Radio de curvatura	1
θ	Ángulo del menisco líquido	1
t_c	Espesor de la multicapa	1
T	Temperatura	K
γ	Tensión superficial	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$

Símbolo	Término	Unidad SI
D_f	Dimensión fractal	1
D_t	Dimensión topológica	1
rpm	Revoluciones por minuto	1
K_α	Longitud de onda de la capa K del cobre	cm^{-1}
$\Omega[\rho(r)]$	Gran potencial	1
$F[\rho(r)]$	Funcional de la energía libre de Helmholtz	1
$V_{ext}(r)$	Potencial de las paredes de los poros	1
μ	Potencial químico	1
$f(W)$	Función de distribución de tamaño de poro	1
W	Ancho de poro	1
$S(r_c)$	Superficie inscrita de la interfaz	1
$\Delta\rho$	Cambio en la densidad	$\frac{N}{m^2}$
t	Tiempo	s
Cos	Coseno	1
V_{micro}	Volumen de los microporos	cm^3
V_{meso}	Volumen de los mesoporos	cm^3
A_{micro}	Área de los microporos	m^2
A_{meso}	Área de los mesoporos	m^2
2θ	Ángulo de giro en XRD	1

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>FCC</i>	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
<i>HC</i>	<i>Hydrocracking</i>
<i>USY</i>	<i>Ultra Stable Y zeolite</i>
<i>HY</i>	<i>Acid Y zeolite</i>
<i>XRD</i>	<i>X Ray Diffraction</i>
<i>SAXS</i>	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>

Abreviatura	Término
<i>SANS</i>	<i>Small Angle Neutron Scattering</i>
<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
<i>ADP</i>	Agente Director de Poro
<i>CTACl</i>	Cloruro de Cetiltrimetilamonio
<i>CTABr</i>	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
<i>TEOS</i>	Tetra-Etil-Orto-Silicato
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>NLDFT</i>	<i>Non Local Density Functional Theory</i>
<i>GCMC</i>	<i>Gran Canonical Monte Carlo</i>
<i>MD</i>	<i>Molecular Dynamics</i>
<i>GAI</i>	<i>General Adsorption Isotherm</i>
<i>CPV</i>	<i>Cumulative Pore Volume</i>
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>BJH</i>	<i>Barret, Joyner and Halenda method</i>
<i>TiPB</i>	TriisoPropilBenceno
<i>C.U.</i>	Celda Unitaria
<i>S.A.H.</i>	Sin Agente de Hinchado
<i>T.P.</i>	Transformación Pseudomórfica
<i>T.A.</i>	Tratamiento Ácido
<i>T.A.B.</i>	Tratamiento Ácido y Básico
<i>T.P.n – H.</i>	Transformación Pseudomórfica con n-hexano

1 Introducción

El desarrollo de materiales con porosidad controlada a múltiples escalas es importante para el avance de tecnologías clave para la humanidad como la catálisis, las celdas de combustión, las baterías, los adsorbentes, los sensores y biomateriales [1][2][3]. En particular, las redes de poros organizadas jerárquicamente, que integran dos o más sistemas de poros con distintos roles, pueden tener el producto químico deseado, electroquímico o función fisiológica con una transferencia de masa eficiente [4][5][6][7]. Gracias a los tremendos esfuerzos sintéticos, diferentes enfoques están ahora disponibles para preparar materiales nanoestructurados de diversa composición (por ejemplo: óxidos de metales, carbones, sílices) y con un espectro amplio de arquitecturas de poros que a menudo son muy intrincados. Entender cómo estos aspectos afectan el rendimiento, es clave en el diseño del material [8][9][10][11].

La catálisis heterogénea con frecuencia está limitada por el transporte de masa, por tanto gran parte de la investigación se dirige a la mejora de la accesibilidad y la selectividad. Esto es de gran relevancia en las zeolitas, las cuales ahora se desean jerárquicas (o mesoporosas) [1][2][3]. Las zeolitas hacen parte de los catalizadores más importantes en la industria química, con aplicaciones en la ruptura catalítica FCC (por sus siglas en inglés *Fluid Catalytic Cracking*), HC (*hydrocracking*), otras transformaciones de aromáticos, nanoestructuración, etc. [12][13].

La naturaleza de los crudos tratados a través de estos procesos industriales ha venido cambiando con el tiempo, ahora una de las necesidades más grandes es procesar cargas pesadas; cargas constituidas por moléculas tales como poliaromáticos y asfáltos de gran tamaño molecular (17). Para alcanzar este fin, se deben desarrollar alternativas que logren reducir los inconvenientes en la transformación química de estas cargas pesadas. Una de las maneras viables es modificar la porosidad de las zeolitas para que sean más selectivas a este tipo de cargas, sin que pierdan sus propiedades catalíticas [14][15][16][17]. De esta manera el rol de los mesoporos de las zeolitas faujasitas tipo Y y ultraestables (USY) es fundamental en el entendimiento del fenómeno de transporte de masa a través del catalizador [9][18][11][19].

El objetivo de esta investigación consiste en obtener materiales mesoporosos a partir de la zeolita Y por medio de metodologías *top-down*. Este es un reto tanto a nivel académico como industrial; a nivel académico es interesante entender las propiedades de los materiales mesoporosos y en específico la relación entre funcionamiento y estructura. A nivel industrial

es importante generar vías alternativas para atacar problemas relacionados al transporte de masa al interior de un catalizador.

La idea principal de este trabajo es simple: si las moléculas no caben en los poros, se deben utilizar catalizadores con poros más grandes. Por consiguiente, mediante la manipulación de la porosidad de la zeolita Y, por ejemplo, debe ser posible obtener un catalizador más selectivo a cargas pesadas de crudo. Para ello, se desarrollaron y adaptaron metodologías *top-down* con el propósito de insertar un sistema de mesoporos adicional a la microporosidad intrínseca de las zeolitas [1][5][20][21][22][23]. Se discute si la presencia de dicho sistema secundario sirve para aliviar las restricciones del transporte de masa molecular que se presentan durante el tratamiento de moléculas pesadas. Algunos de los materiales obtenidos por medio de estas metodologías, se evaluaron catalíticamente en un reactor diseñado para este fin.

En este trabajo de investigación se utilizaron 2 metodologías *top-down* para alcanzar las modificaciones en la estructura microporosa de la zeolita Y, las cuales se denominan a lo largo del documento como: transformación pseudomórfica y tratamiento alcalino. También se muestran las características de estas estrategias y se discute cuál es su impacto en la estructura de los materiales obtenidos.

Esta tesis de maestría está dividida en 5 capítulos, de los cuales los capítulos 2, 3, 4 y 5 se presentan en la modalidad de artículos individuales de investigación. El primer capítulo es una introducción general de los 4 frentes de trabajo, abarcando los conceptos fundamentales para el entendimiento e interpretación adecuada de toda la investigación. En este capítulo el lector encontrará una breve introducción al trabajo realizado, acompañada de los conceptos fundamentales en los cuales está soportada gran parte de la discusión de resultados de cada capítulo.

En el capítulo 2 se presentan los resultados de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760, la cual se llevó a cabo realizando algunas modificaciones a la metodología propuesta por García-Martínez et.al. [5] y Zhao et.al. [24]. A este estudio le sigue un capítulo dedicado a la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV100 la cual tiene una baja relación Si/Al. En este capítulo se tomó como referencia el estudio preliminar del capítulo 2 para establecer las condiciones del tratamiento.

El cuarto capítulo está basado en la reproducción del trabajo de investigación realizado por Pérez-Ramírez et.al. [11][25] en el cual se insertó una mesoporosidad adicional en 3 zeolitas comerciales (CBV712, CBV720 y CBV780) por medio de un tratamiento alcalino. La novedad de este trabajo de investigación fue evaluar los catalizadores obtenidos en el *test de cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno.

Finalmente en el capítulo 5 de este trabajo de maestría, se presentan los resultados de la síntesis de materiales mesoporosos compuestos Zeolita-MCM41 obtenidos a través de la metodología propuesta por Glaser et.al. [22] con algunas modificaciones.

1.1. Zeolitas y Zeolitas jerárquicas

Las zeolitas son silicoaluminatos formados por un arreglo tridimensional de tetraedros de sílice (SiO_4) y de alúmina (AlO_4) unidos entre sí a través de puentes de oxígeno (figura 1-1) [13]. Los átomos centrales de estos tetraedros, también conocidos como átomos T, suelen ser aluminio y silicio. Los tetraedros son muy regulares, pero el puente T-O-T puede adoptar ángulos en un rango amplio y así formar una cantidad considerable de estructuras [12][26].

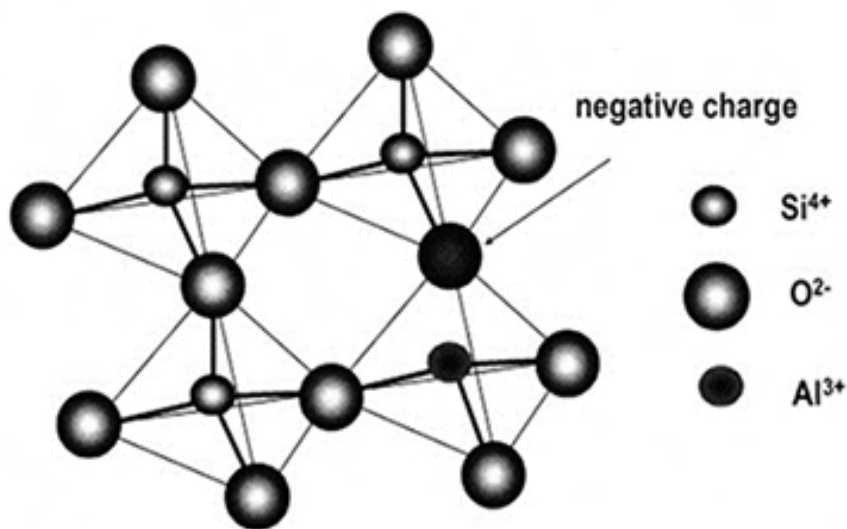


Figura 1-1: Tetraedros de silicio y aluminio que conforman las zeolitas [11].

Dos tetraedros cercanos pueden estar en distintas conformaciones, lo cual genera espacios como poros y canales. De hecho, la característica principal de las zeolitas es que a pesar de ser cristalinas, son porosas, lo que permite que sean usadas en diferentes áreas, tal como: tratamiento de aguas, adsorción, separación, y catálisis [27]. Los poros de las zeolitas tienen dimensiones específicas y además son regulares en el arreglo cristalino. Las dimensiones y formas de los poros varían entre las diferentes familias de zeolitas (se conocen más de 200 estructuras, ver ejemplos en la figura 1-2) lo que permite que cada tipo de zeolita sirva para un fin específico.

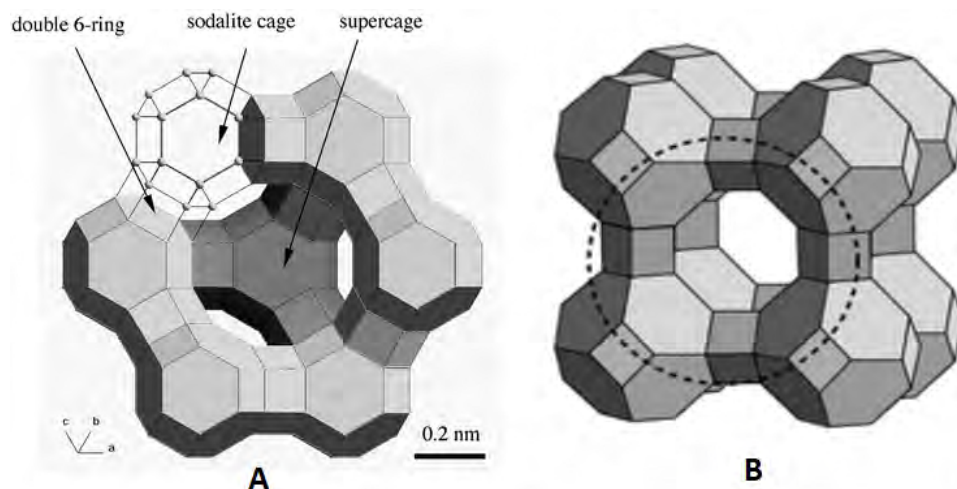


Figura 1-2: Ejemplos de estructuras de zeolitas, A) Zeolita Y (FAU), B) Zeolita A (LTA) [28]

Desde los años 1990 uno de los principales objetivos en este campo, es generar estrategias para mejorar el transporte de masa a través de las zeolitas [2]. En particular, los resultados con estructuras del tipo ZSM-5, BEA y MOR han sido exitosos, obteniéndose materiales de actividad y selectividad superiores cuando los reactivos usados en los *test* catalíticos son moléculas voluminosas. En este periodo se han sintetizado estructuras como MCM41, con una red de poros de mayor tamaño al de las zeolitas típicas [29]. La zeolita Y es el componente más importante de los catalizadores de FCC y de HC, por lo cual ha sido objeto de muchos estudios dirigidos al mejoramiento de sus propiedades catalíticas.

Una ruta para mejorar los problemas difusionales de moléculas pesadas a través de las zeolitas, consiste en la introducción controlada de mesoporos; esto debe lograrse sin destruir la microporosidad intrínseca del material ni los sitios catalíticamente activos [2][20]. Las zeolitas que tienen un sistema mesoporoso en una red microporosa reciben el nombre de zeolitas jerárquicas. En la literatura se le conoce a este proceso como “mesoestructuración” o “transformación pseudomórfica” [1]. El uso de este tipo de materiales parece tener el potencial de reducir los problemas relacionados con los catalizadores basados en zeolitas sólo microporosas, porque presentan una combinación de ventajas relacionadas con cada nivel de porosidad. Por ejemplo, los mesoporos facilitan el transporte físico de moléculas, mientras que los microporos actúan como nanoreactores que aportan sitios activos y selectividad de forma [14].

1.2. Materiales mesoporosos

La porosidad de un material se puede definir como la medida de los espacios vacíos que se encuentran en su estructura. La palabra “poro” proviene del término latino *porus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (*poros*), el cual significa paso-pasadizo-pasaje [30]. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido que permite el paso de sustancias en estado gaseoso o líquido. Los poros pueden tomar diferentes geometrías como esferas o cilindros y pueden dar forma a diferentes estructuras (figura 1-3).

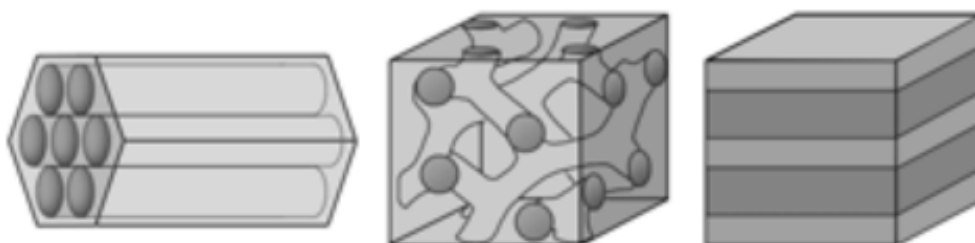


Figura 1-3: Diferentes estructuras de poro de materiales mesoporosos [30].

Los materiales porosos se clasifican según la IUPAC, en función del tamaño de poro, de la siguiente manera:

- Materiales microporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro inferior a 2 nm.
- Materiales mesoporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 2 nm y 50 nm.
- Materiales macroporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro superior a 50 nm.

En el campo de los materiales porosos, el control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los poros, son las características en las cuales está enfocada la investigación para mejorar las propiedades de estos materiales [31]. Esto permite que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una función deseada en una aplicación particular. Un ejemplo son las zeolitas con características específicas para ser usadas como catalizadores selectivos en varias reacciones. Su selectividad se basa en la distribución estrecha de tamaño de poro, la cual permite que sólo moléculas específicas, dependiendo de su tamaño y forma, entren en los poros (selectividad al reactivo) o abandonen los poros (selectividad al producto) [7].

Es evidente que no solo la forma o tamaño del poro desempeñan un papel importante, sino que también son los átomos y moléculas de la estructura del sólido los que son determinantes en muchos procesos [32]. Entre las más de 200 familias de zeolitas, la zeolita Y es la más utilizada en la formulación de los catalizadores de procesos de FCC y HC. La mayoría de zeolitas, incluida la zeolita Y tienen poros muy pequeños (0,3 nm - 1,5 nm de diámetro) lo cual genera una limitación para el transporte de masa de moléculas voluminosas.

Es importante obtener silicoaluminatos mesoporosos, debido a la importancia que estos materiales tienen a nivel industrial. Operacionalmente, se han identificado dos rutas para alcanzar este propósito, conocidas como constructivas “*bottom-up*” y destructivas “*top-down*” (figura 1-4) [1]. *Bottom-up* se refiere a la modificación del proceso de síntesis, por ejemplo añadiendo un segundo *template* (molécula plantilla) durante la cristalización hidrotérmica de la zeolita, para inducir un cambio específico en el producto final. *Top-down* se refiere a la modificación por diferentes estrategias de una zeolita previamente obtenida. En este proyecto, se utilizaron metodologías *top-down*, debido a que son más económicas que sintetizar una estructura particular desde cero [5][33]; así el objetivo principal de esta investigación consistió en preparar materiales mesoporosos obtenidos por la mesoestructuración de zeolitas Y con diferentes relaciones de Si/Al. Esta investigación se centró en una de las estrategias más utilizadas en la obtención de zeolitas micro/mesoporosas: la desilicación en medio alcalino en presencia de agentes directores de poro [1].



Figura 1-4: Metodologías “*bottom-up*” y “*top-down*” para la modificación de zeolitas [1].

1.3. Metodologías Top-down

Estrategias post-síntesis o top-down para la mesoestructuración de zeolitas

Entre las diferentes rutas para obtener zeolitas jerárquicas, la metodología *top-down* es probablemente la más usada. Algunas modificaciones como el tratamiento con vapor de agua (*steaming*) y el lavado ácido se usan tradicionalmente para preparar zeolitas ultraestables (USY) a partir de la zeolita Y. El mayor efecto de estos tratamientos es la estabilización de la estructura y no la introducción de mesoporos, porque se sabe que los pocos mesoporos que se forman existen preferencialmente como cavidades internas y no como canales que faciliten el transporte de moléculas a través de la estructura [28]. Las rutas *top-down* consisten en remover selectivamente partes de la estructura y generar de esta manera la aparición de mesoporos. Básicamente las metodologías *top-down* son destructivas. Algunos de los procedimientos *top-down* más conocidos consisten como ya se mencionó en el tratamiento con vapor de agua a alta temperatura, tratamiento ácido, tratamiento alcalino, tratamiento con agentes quelantes (EDTA), con fluorosilicatos, y otros métodos de reciente utilización como irradiación ionizante [34], ataque con agentes oxidantes fuertes y en algunos casos con agentes de hinchamiento [35].

Transformación pseudomórfica en medio alcalino usando agentes directores de poro (ADP) (mesoestructuración)

El tratamiento alcalino crea, como efecto secundario, especies de silicoalúmina (escombros de la estructura original) que se acumulan en las cavidades del material microporoso original, bloqueando el acceso a esta microporosidad [2]. En la mayoría de los casos es necesario remover estas especies para restaurar el acceso a los microporos, pero últimamente se ha mostrado que el material residual puede usarse como precursor para la síntesis *in-situ* de fases mesoporosas. El material resultante es un material con una fase microporosa que se encuentra en una fase mesoporosa. La fase microporosa aporta propiedades como, por ejemplo en las zeolitas, los sitios ácidos, mientras que la matriz mesoporosa acelera el transporte molecular intracristalino [36]. El procedimiento para obtener este tipo de materiales se conoce en la literatura como recristalización, si bien, lo que realmente ocurre no es más que la transformación del escombros amorfo en una fase mesoporosa con grado variable de cristalinidad. Wang et al. [37] fueron los primeros en efectuar una transformación controlada de este tipo; estos autores dispersaron muestras de mordenita en disoluciones de NaOH y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) a diferentes concentraciones y proporciones. El tratamiento alcalino en presencia de este ADP consistió en un reflujo a 423 K, luego se adicionó ácido para disminuir el pH y así favorecer la cristalización de la fase mesoporosa MCM41. Ivanova et al. [38] realizaron un estudio más profundo, haciendo hincapié en el efecto de la concentración de NaOH a niveles iguales del catión de tetraalquilamonio usado como ADP.

Sus resultados muestran que las propiedades del material final dependen fuertemente de la severidad del tratamiento alcalino: a bajas concentraciones de NaOH se forman mesoporos intracrystalinos, mientras que a altas concentraciones la estructura se transforma totalmente en material amorfo mesoporoso. A concentraciones intermedias se obtiene un material compuesto de zeolita y MCM41. García-Martínez et.al. [35] desarrollaron una metodología similar, con la intención de promover la ruptura controlada de enlaces específicos en lugar de disolver grandes porciones de la red y luego inducir la “recristalización” del escombros. La metodología consiste en usar amoníaco en lugar de hidróxidos de metales alcalinos, a un pH relativamente bajo (entre 9 y 11), y en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) como ADP, la figura 1-5 muestra un mecanismo propuesto por los autores para la explicación de la formación de los mesoporos. Con este pequeño cambio fue posible evitar la destrucción de la red, se redujo la cantidad de escombros y se desarrolló mesoporosidad en un rango de tamaños estrecho. Es interesante que la relación Si/Al no presenta grandes cambios al realizar este tratamiento.

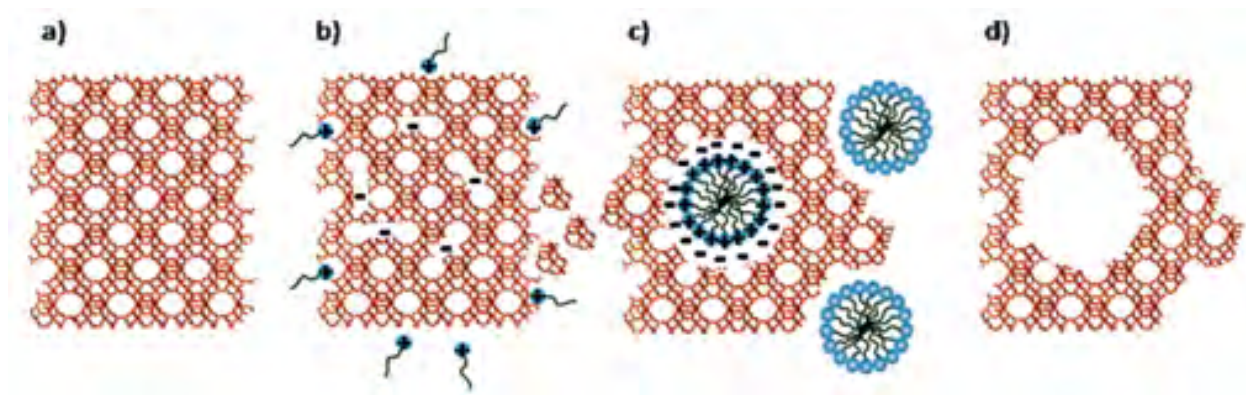


Figura 1-5: Representación esquemática del mecanismo propuesto para la formación del *template* del surfactante que da origen a los mesoporos en la zeolita: a) Zeolita original Y; b) reconstrucción/apertura del enlace Si-O-Si en medio básico; c) rearrreglo del cristal para acomodar las micelas del surfactante y d) eliminación del *template* para introducir la mesoporosidad [1].

Chal et al.[21] utilizaron hidróxido de tetrapropilamonio como medio básico y como ADP (es decir, en ausencia de NaOH) para tratar una muestra de zeolita Y, obteniendo un material mesoporoso con gran actividad hacia la isomerización de cumeno. Yoo et al. [17] efectuaron el ataque alcalino sobre ZSM-5 en presencia de CTABr, controlando estrictamente las concentraciones de base y de agente director. Sus resultados, comparados con la zeolita tratada sin el bromuro de CTA, muestran el papel crítico del agente director de poro en la conservación de la microporosidad, área superficial, rendimiento y distribución de tamaño de poro. Estos autores demostraron que la arquitectura jerárquica estaba formada por tres niveles de porosidad: microporos intrínsecos a la estructura, mesoporos de 3,4 nm inducidos por el ADP y poros de mayor tamaño en el rango 10 nm - 30 nm formados por el ataque básico en ausencia

de ADP. Verboekend y Pérez-Ramírez [8] investigaron sobre la adición de diferentes ADPs a la solución alcalina con la cual trataron muestras de silicalita-1 (MFI libre de aluminio), con la intención de elucidar el efecto de cada uno de ellos. Con la utilización de otros ADPs como sales de alquilamonio y galiato de sodio, se identificó el papel distintivo del aluminio en la formación de los mesoporos. Estos resultados muestran que este campo está en construcción; algunos aspectos permanecen inexplorados y que se puede aportar conocimiento nuevo.

1.4. Adsorción de gases

La adsorción de gases sobre superficies sólidas es un fenómeno natural, que ha sido estudiado desde finales del siglo XIX, el primero en hablar y estudiar el comportamiento de un gas sobre una superficie sólida fue Kaiser [39], quien discutió la condensación de gases sobre superficies libres [40]. Del estudio de este sistema surgió el método de caracterización de materiales porosos por medio de adsorción de gases, la cual se le conoce como “sorptometría” y es una de las aplicaciones más importantes. La fisisorción (adsorción física) ocurre cuando un gas (adsortivo) se pone en contacto con una superficie de un sólido (adsorbente) [41]. La materia en el estado adsorbido es lo que se le conoce como el adsorbato, que es diferente del adsortivo, el cual es el gas o vapor que será adsorbido. Las fuerzas involucradas en la fisisorción son las fuerzas de van der Waals y siempre incluyen una fuerza de dispersión de London a largo alcance y una repulsión intermolecular a corto alcance [39]; estas fuerzas también se pueden describir por medio de un potencial de interacción de Lenard-Jones [42][43].

El proceso de adsorción física en materiales porosos está gobernado por la fuerza de las interacciones fluido-pared y fluido-fluido, como también del efecto del espacio confinado del poro y de la estabilidad termodinámica del fluido confinado en el interior [44]. Esto se refleja en la forma o tipo de la isoterma de adsorción, de esta forma la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) propuso la clasificación de las isotermas en 6 tipos [39]. La cantidad adsorbida como función de la presión (o la presión relativa $[P/P_0]$ donde P_0 es la presión de saturación del adsortivo a una temperatura dada) puede medirse por métodos volumétricos (manométricos), métodos gravimétricos, técnicas calorimétricas, resonancia nuclear, o como una combinación de calorimetría con espectroscopía de impedancia [46][47]. Sin embargo, los métodos más usados son los volumétricos y gravimétricos, debido a la diferencia en costos con los otros métodos. Se recomienda usar los métodos gravimétricos cuando el estudio de la fase de vapor adsorbida, no está muy lejos de la temperatura ambiente, mientras que los métodos volumétricos tienen grandes ventajas para medir la adsorción de gases como nitrógeno, argón y kriptón a las temperaturas criogénicas (77,4 K y 87,3 K) usadas para el análisis de área superficial y caracterización de tamaño de poro [48][40]. El comportamiento de la adsorción en los microporos (ancho de poro menor de 2 nm), está dominado casi enteramente por las interacciones entre las moléculas de fluido y las paredes del poro. El llenado de estos microporos toma lugar a presiones relativas bajas ($P/P_0 \leq 0,01$). Este proceso se ha

denominado como llenado de microporos primarios. El llenado de los microporos más anchos puede ocurrir a presiones relativas entre 0,01 y 0,2. En este rango el incremento de la energía de adsorción es pequeño, debido a que las interacciones cooperativas adsorbato-adsorbato son las de mayor contribución [44].

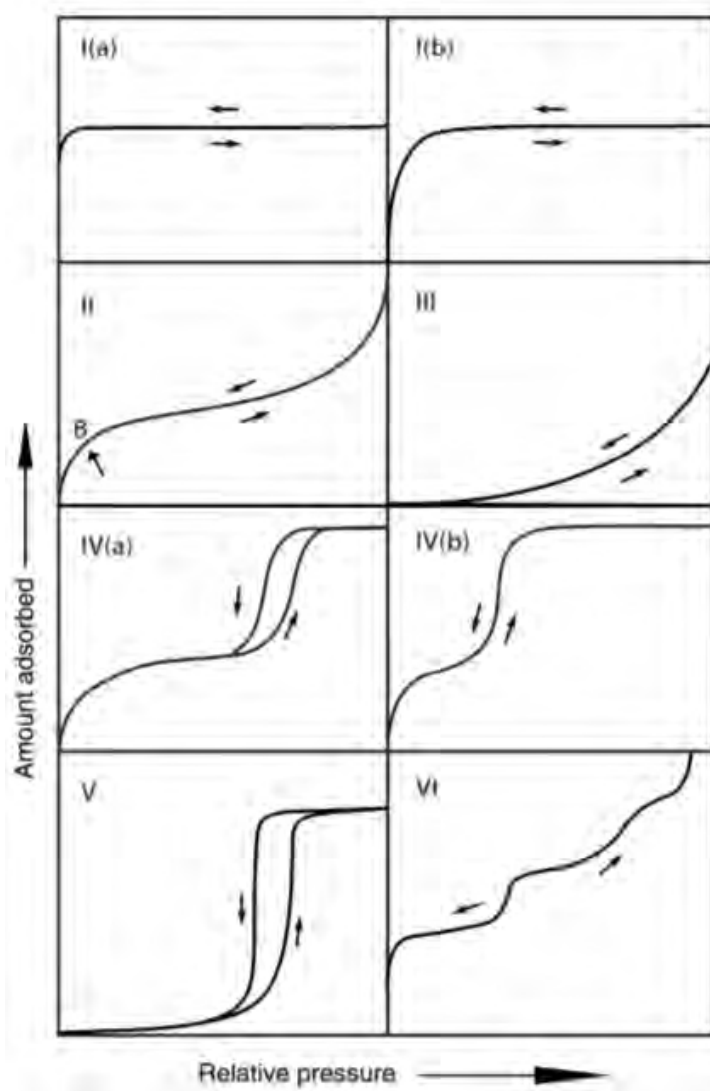


Figura 1-6: Clasificación de las isothermas de adsorción (fisisorción) según la IUPAC [45].

En los mesoporos el comportamiento de la adsorción no depende únicamente de la interacción fluido-pared, sino que también son muy importantes las interacciones atractivas entre el fluido. Estas interacciones generan una adsorción en multicapa y una posterior condensación capilar por arriba de presiones relativas de 0,2. La estabilidad de la multicapa adsorbida está determinada por las interacciones a largo alcance de van der Wals, por la tensión superficial y por la curvatura de la interfase líquido-vapor [49]. Para poros con forma y ancho

uniforme, la condensación puede describirse por la ecuación de Kelvin [50], en la cual el cambio de la transición de fase gas-líquido de un fluido confinado, se expresa en cantidades macroscópicas como la tensión superficial (γ), la densidad del líquido (ρ_l) y el gas (ρ_g) co-existentes ($\Delta\rho=\rho_l-\rho_g$), y el ángulo (θ) del menisco del líquido que se forma contra las paredes del poro. Para poros cilíndricos la ecuación de Kelvin está dada por la expresión 1-1, donde R es la constante universal de los gases, r_p el radio del poro y t_c el espesor de la multicapa adsorbida [49].

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma\cos\theta}{RT\Delta\rho(r_p-t_c)} \quad (1-1)$$

La ecuación de Kelvin proporciona una relación entre el diámetro del poro y la presión de condensación. La condensación capilar ocurre a mayores presiones relativas $[P/P_0]$ a medida que aumenta el radio del poro (r_p) [51]. Incluso modificaciones a la ecuación de Kelvin sirven como base para la aplicación de métodos de análisis de mesoporos, incluyendo el método ampliamente usado de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [45]. La condensación capilar viene a menudo acompañada por una histéresis, la cual proporciona información importante acerca de la red porosa, tal como su conectividad [44][52][53][54]. La histéresis puede aparecer en materiales con poros independientes, como también en materiales con redes de poros complejas, puede deberse a la formación de fases metaestables confinadas en la cavidad (espinodales), o a efectos cooperativos debido a las conectividades específicas de una red de poros, altamente desordenados [55].

La IUPAC también ha generado una clasificación empírica para los diferentes tipos de histéresis de adsorción (figura 1-7), en los cuales la forma del *loop* o bucle de histéresis (H1-H4) se relacionan con la textura del adsorbente. De acuerdo a esta clasificación, el tipo de histéresis H1, se asocia con materiales porosos que tienen un ancho de poro relativamente uniforme (como cilindros). Los materiales que presentan un tipo de histéresis H2, tienen una estructura más compleja en los cuales son importantes los efectos de la red, como *pore blocking*/(percolación) o cavitación [48][51]. Las histéresis H3 y H4 se observan generalmente en materiales con estructuras complejas que tienen micro y mesoporos.

Algunos autores explican la generación de la histéresis exponiendo que la condensación del gas en la superficie pasa por la formación de una fase metaestable, la cual genera un retraso que se observa en la isoterma. Por la misma analogía se dice que la transición vapor-líquido se ve retrasada por la existencia de películas adsorbidas metaestables. La aparición de la histéresis ha sido tratada desde diferentes modelos, yendo desde los básicos como van der

Waals, hasta modelos basados en la aplicación de la mecánica estadística y la mecánica cuántica.

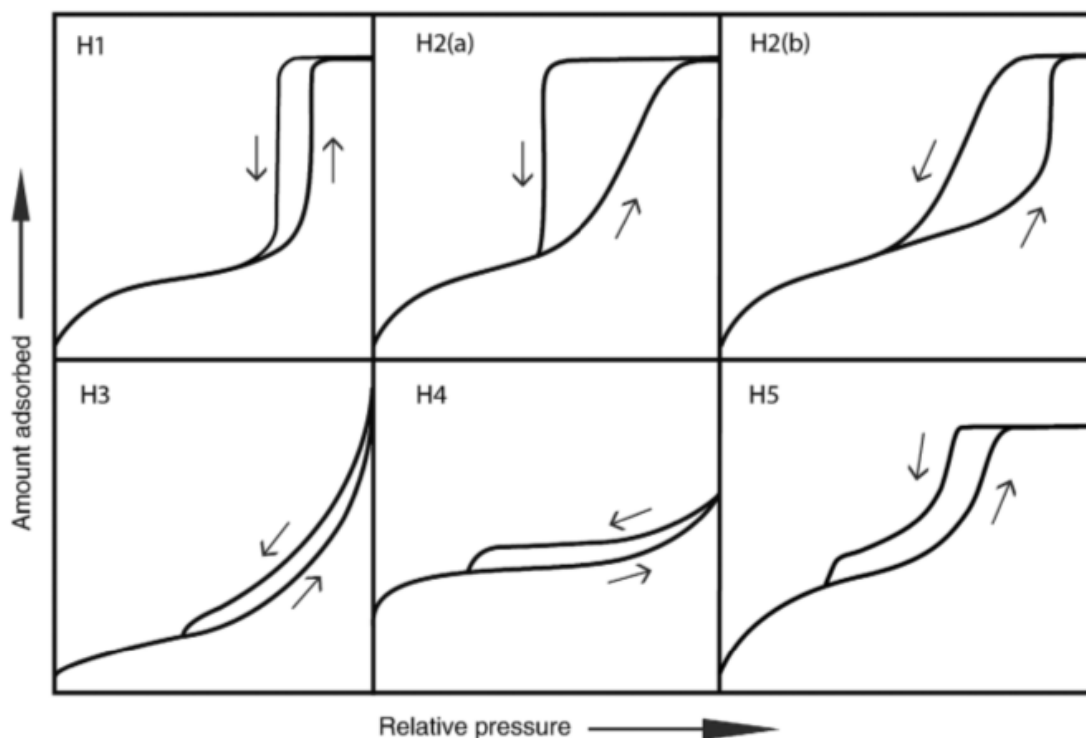


Figura 1-7: Tipos de bucles de histéresis según la clasificación de la IUPAC [45].

La información que se obtiene de la isoterma, depende del modelo que se utilice para analizar los datos experimentales. Durante los años de 1945-1970 se desarrollaron diferentes procedimientos matemáticos para la derivación del tamaño de poros a partir de isothermas de nitrógeno. Es correcto referirse a estos modelos como clásicos ya que todos están basados en la ecuación de Kelvin, la cual realiza un análisis macroscópico del sistema. Entre estos modelos clásicos el más usado según la literatura es el modelo BJH propuesto por Barret, Joyner y Halenda [51]. Estos modelos clásicos proporcionan información valiosa pero en algunos casos llevan a datos que pueden estar sobrevalorados, como demuestra J. Remy al evaluar el volumen de microporos. Remy demostró que el método de Dubinin-Radushkevich sobreestima este volumen, debido a que en ese modelo no se considera la adsorción de gas sobre la superficie externa [56]. Con el avance de la ciencia y en especial de la mecánica estadística y la mecánica cuántica, se han desarrollado nuevos conocimientos en diferentes áreas, una de éstas es el estudio del comportamiento de fluidos confinados en poros, en el cual la capa del gas adsorbido dentro del material se trata como un fluido confinado dentro de la estructura que contiene los poros [57]. En particular durante la última década, se han alcanzado progresos significativos en la caracterización de materiales con utilidades prácti-

cas; se han logrado importantes mejoras en el entendimiento del mecanismo fundamental de adsorción [55][58][59]. Ha surgido el desarrollo de enfoques microscópicos tales como la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT de sus siglas en inglés) y métodos basados en dinámica molecular con fundamentos de la mecánica estadística como lo es la simulación del Gran Canónico de Monte Carlo [60][61]. Se ha demostrado que la aplicación de estas nuevas teorías y simulaciones moleculares mejoran la precisión del análisis del tamaño de poro, además, son aplicables en el rango total de micro y mesoporos.

Estos avances son acompañados por el progreso de varias técnicas experimentales, tales como adsorción de gases, difracción de rayos X (XRD), dispersión de rayos X y neutrones en ángulo bajo (SAXS y SANS), porosimetría de mercurio, microscopía electrónica (tanto de barrido como de transmisión) y otros métodos [16][49]. Para explorar y estudiar más detalles del mecanismo de adsorción y el comportamiento de la fase fluida en sistemas porosos más complejos (por ejemplo, zeolitas, materiales micro-mesoporosos o materiales porosos con estructuras jerárquicas) es necesario acoplar técnicas experimentales como por ejemplo técnicas de adsorción de gases acopladas a SAXS o SANS (difracción *in-situ*) [40]. Sin embargo, entre todos estos métodos, la adsorción de gases es la más popular, porque permite evaluar un amplio rango de tamaños de poros, cubriendo esencialmente el rango completo de micro y mesoporos. Además, las técnicas de adsorción de gases son muy usadas debido a que son menos costosas que las demás, por lo cual un equipo de adsorción de gases es necesario en cualquier centro de investigación sobre síntesis y caracterización de materiales porosos.

1.5. Fenómenos de *pore blocking* (percolación) y cavitación.

Thommes et al. [40] utilizaron la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) para estudiar materiales porosos. Este estudio reveló que tanto en un proceso de condensación como en uno de evaporación hay estados metaestables del fluido dentro del poro. Esto es consistente con el modelo clásico de van der Waals, el cual predice que la adsorción termina en un límite en el cual se forma la fase metaestable y que la desorción tiene fin en el límite de la estabilidad del fluido condensado. La desorción se asocia con el equilibrio de la transición vapor-líquido. Cuando se tienen poros lo suficientemente anchos la barrera en el proceso de la formación de la fase líquida es muy alta y la condensación ocurre espontáneamente cerca del límite de la fase metaestable. Los autores plantean 2 tipos de mecanismos para la explicación de la aparición de la histéresis tipo H2. El primero de estos es *pore blocking* (percolación) y atribuye la histéresis al retraso -tanto en el llenado como en el vaciado de mesoporos-, a un bloqueo por poros de menor tamaño [63][64][59]. El segundo mecanismo es la cavitación, en el cual el proceso de vaciado, ocurre por la formación de una burbuja en el poro más grande, la cual se difunde a través del poro más pequeño.

La teoría NLDFT se ha utilizado para relacionar la ubicación de la fase metaestable, con el tamaño de poro del material de estudio y de esta forma obtener la distribución de tamaños. Los autores plantean que la presión de cavitación y respectivamente el punto de cierre de la histéresis puede depender de la forma del poro, es decir de la geometría y el tamaño de éste. Adicionalmente, ellos plantean que el diámetro del cuello del poro tipo botella de tinta, determina el mecanismo de evaporación del cuerpo del poro. En este caso el ancho del bucle de histéresis informa tanto del retraso de la condensación como de la evaporación.

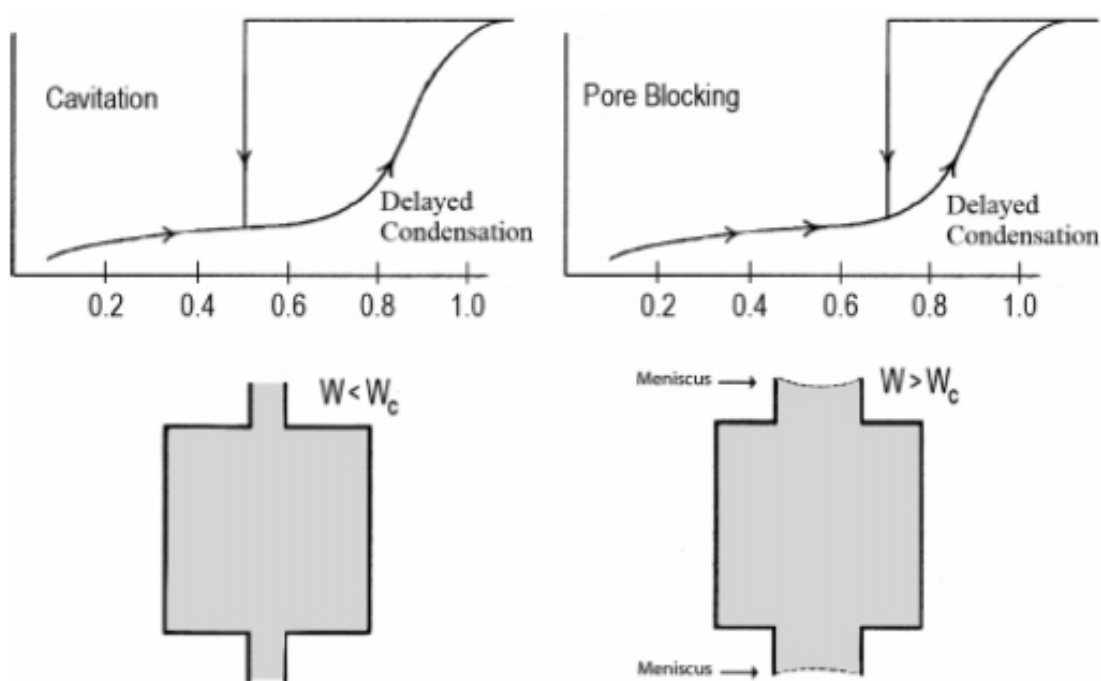


Figura 1-8: Ilustración de los fenómenos de *pore blocking* (percolación) y cavitación [40].

En el caso del mecanismo de *pore blocking*, la evaporación ocurre a la presión de equilibrio del menisco en el cuello de poro y se puede obtener información del tamaño de éste por el análisis de los datos experimentales. En el caso de la cavitación la presión de evaporación no se relaciona con el tamaño del cuello del poro en forma de botella de tinta, y no se puede obtener información acerca del tamaño de éste a partir del experimento.

En general el *loop* de histéresis observado en materiales con microporos y mesoporos, puede ser afectado por los mecanismos de percolación y cavitación. Se puede obtener información acerca del tamaño del cuello directamente del camino de la desorción, si la percolación es el mecanismo dominante de la evaporación del poro. Para esto es importante saber cuál de los dos mecanismos controla la posición de la isoterma de desorción. Se ha propuesto la medición

de diferentes isothermas cambiando el gas de adsorción (argón y nitrógeno), para detectar el mecanismo de evaporación del poro [40].

Si la percolación es el mecanismo dominante y la presión de evaporación está controlada por el tamaño del cuello (o la conectividad de los poros), incluso la distribución de tamaño de poro puede ser independiente del gas utilizado y de la temperatura. En contraste, si la evaporación ocurre por cavitación, la posición de la evaporación no está correlacionada con el tamaño del cuello, en este caso la distribución de tamaño de poro determinada dependerá de la elección del gas adsorbido, es decir, variará con el gas que se utilice [51].

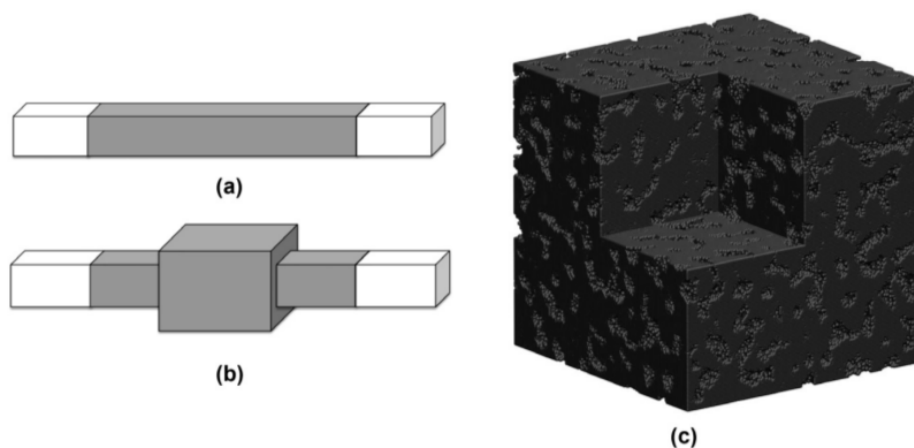


Figura 1-9: Representación de un poro cilíndrico (a), un poro tipo botella de tinta (b) y de un material mesoporoso (c) [44].

Muchas de las simulaciones realizadas por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizan la geometría tipo botella de tinta (figura 1-9) debido a que con esta geometría se realizaron las explicaciones originales de la aparición de la histéresis propuestas por Kraemer y McBain [44]. En este tipo de geometría, a medida que aumenta la presión relativa (P/P_0), el cuello del poro debe llenarse primero, seguido del llenado del cuerpo de la botella a una mayor presión (figura 1-10).

Originalmente se supuso que en la curva de desorción el cuerpo del poro tipo botella de tinta no puede vaciarse hasta que los cuellos se vacíen, debido a un fenómeno de *pore blocking*. A medida que la presión disminuye desde el estado completamente lleno, el líquido en la botella se estira progresivamente debido a la pérdida de densidad. Finalmente, su densidad es lo suficientemente baja como para que las fluctuaciones de densidad permitan la cavitación que conlleva a la aparición de una burbuja en el líquido. El comportamiento observado depende de los tamaños del cuello y los cuerpos del poro tipo botella de tinta, así como de la temperatura [44].

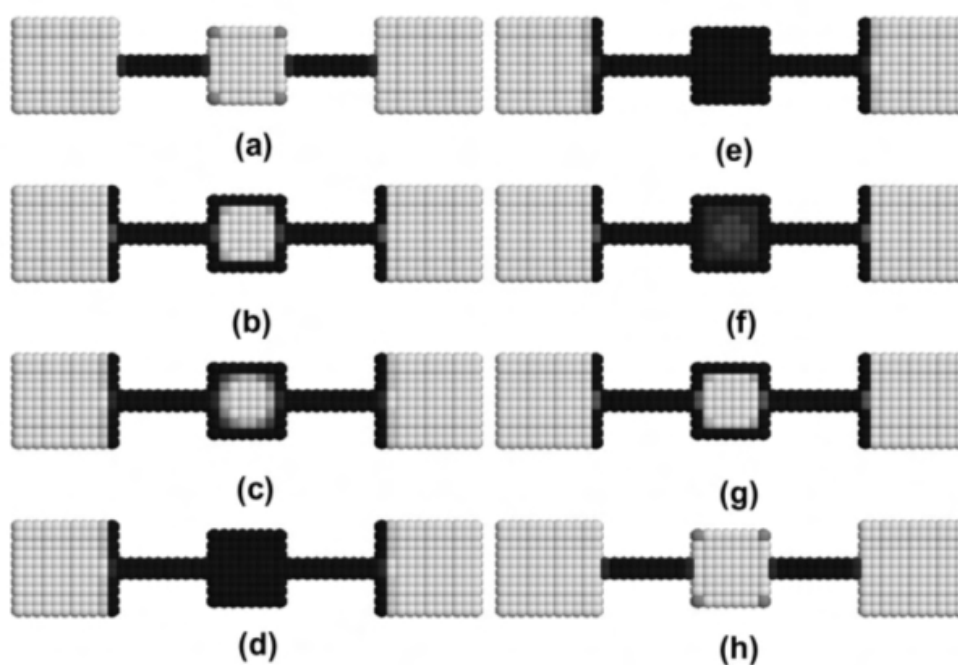


Figura 1-10: Simulación de la adsorción y la desorción de un poro tipo botella de tinta utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), las partes negras hacen referencia a las moléculas del gas en el poro. [44]

A nivel de un poro individual, o un modelo de poros independientes, la histéresis de adsorción se considera como una propiedad intrínseca de la transición de fase vapor-líquido en un sistema de volumen constante [44]. En un escenario clásico, la condensación capilar implica que la transición vapor-líquido en poros cilíndricos uniformes y abiertos esté retrasada por la formación de fases metaestables [49]; esta metaestabilidad se presenta sólo en el camino de adsorción. Los métodos modernos como DFT, GCMC (*Grand Canonical Monte Carlo*) y MD (*Molecular Dynamics*) tienen enfoques microscópicos del sistema, por lo cual son capaces de predecir cualitativa y cuantitativamente la condensación del poro y el comportamiento de la histéresis de los fluidos en materiales mesoporosos ordenados [42][60][65].

1.6. Teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT), es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica se minimiza con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica [66].

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. Este método está basado en el trabajo de Hohenberg y Kohn,[66].

En sistemas experimentales de adsorción de gases, el fluido adsorbido en el poro, está en equilibrio con el *bulk* de la fase gaseosa. La densidad local $\rho(r)$ del fluido en el poro está determinada por la minimización del gran potencial. Una vez que se conoce $\rho(r)$, se pueden calcular otras propiedades termodinámicas, como la isoterma de adsorción, el calor de adsorción, la energía libre, transiciones de fase, etc. La función del gran potencial, se expresa como:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r)(\mu - V_{ext}(r)) \quad (1-2)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es el funcional de la energía libre de Helmholtz, en la ausencia de algún campo externo, y $V_{ext}(r)$ es el potencial impuesto por las paredes del poro. De esta forma, depende de todas las interacciones [51]. La teoría del funcional de la densidad ha sido bastante utilizada en la investigación de la adsorción de gases, ya que con el uso de ésta, se ha logrado estudiar el sistema a un nivel microscópico y ha permitido la simulación del fenómeno [46][58][67][68].

DFT ha demostrado ser especialmente útil para entender la estructura y la termodinámica de fluidos confinados en una estructura porosa [44]. Los resultados de DFT son ahora comúnmente incluidos en softwares de análisis de datos que acompañan al equipo comercial con el cual se realiza el experimento. Esta teoría está formulada de tal manera, que en principio es capaz de tratar la termodinámica de fluidos confinados en materiales porosos de geometrías complejas. Con las simulaciones del fenómeno de adsorción realizadas por medio

de DFT, se ha demostrado que la isoterma de adsorción es esencialmente un promedio de todas las isotermas de los poros individuales [44]. La clave de DFT es que es una teoría termodinámica construida a partir de la densidad de la distribución molecular.

Las teorías macroscópicas clásicas como por ejemplo el enfoque de Dubinin-Radushkevich, el método BJH, y tratamientos semiempíricos tales como Horvath-Kawazoe (HK) y Saito-Foley no dan una descripción realista del llenado de los microporos e incluso del llenado de los mesoporos estrechos. Esto conduce a una sobreestimación del tamaño de los poros.

Tratamientos como la teoría del funcional de la densidad (DFT) o métodos de dinámica molecular (simulación de Monte Carlo (MC)), proporcionan un enfoque más preciso del análisis de tamaño de poro. Por lo tanto, estos métodos son el puente que une el nivel molecular con los enfoques macroscópicos [8]. La teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) describe correctamente la estructura local del fluido cerca de la curvatura de la paredes sólidas; las isotermas de adsorción en los modelos de poros son determinadas con base en los potenciales intermoleculares del fluido-fluido y las interacciones sólido-fluido [44][65]. La relación entre las isotermas determinadas por los enfoques microscópicos y la isoterma experimental de un sólido poroso puede ser interpretada en términos de la ecuación general de la isoterma de adsorción (GAI):

$$N(P/P_0) = \int_{W_{Min}}^{W_{Max}} N(P/P_0, W) f(W) \cdot dW \quad (1-3)$$

Donde:

- $N(P/P_0, W)$ = isoterma en un poro individual de ancho W .
- $f(W)$ = función de distribución de tamaño de poro.

La ecuación GAI refleja la suposición de que la isoterma consiste de un número de isotermas de “poros individuales” multiplicadas por su distribución relativa, $f(W)$, sobre un rango de tamaño de poros. El conjunto de isotermas $N(P/P_0, W)$ (*kernel*) para un sistema (adsorbato/adsorbente) puede ser obtenido, como se indico antes, por simulaciones computacionales de DFT. La distribución de tamaño de poro es entonces derivada por la solución numérica de la ecuación GAI mediante un algoritmo rápido de mínimos cuadrados no negativos. Los métodos de simulación DFT y MC han sido ampliamente aplicados a la caracterización de carbones [65], sílices y zeolitas [63][64].

En este trabajo de maestría la distribución de tamaño de poro, el área total, y el volumen de micro/mesoporos se determinaron a través de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) con un *kernel* de adsorción en poros cilíndricos y esféricos, haciendo uso únicamente de los datos de adsorción. Estos parámetros se calcularon únicamente con los datos de adsorción porque es donde NLDFT demuestra una mayor precisión en la simulación de la isoterma de adsorción experimental. En la figura 1-11 se muestra la simulación de la curva de adsorción de un material mesoporoso; es evidente que los resultados de NLDFT son muy aproximados a los datos experimentales de adsorción. Los datos de la curva de desorción no se usan en estos cálculos debido a que se presentan fenómenos de *pore blocking* y cavitación, lo cual aleja los resultados de la simulación por NLDFT de los valores experimentales reales.

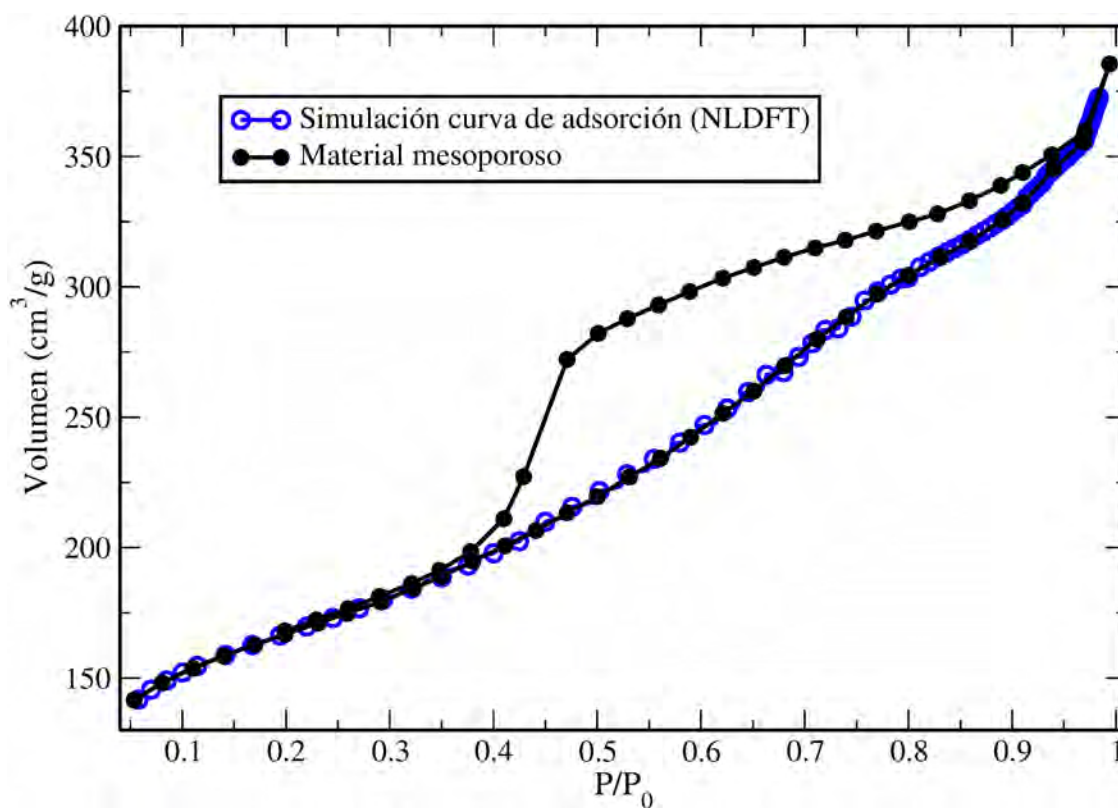


Figura 1-11: Simulación de la curva de adsorción de un material mesoporoso, obtenida por medio de NLDFT.

1.7. Scanning Curve

En el fenómeno de adsorción de gases, además de determinar los tipos de isothermas de adsorción y los bucles de histéresis, también es útil estudiar las llamadas curvas de escaneo “*scanning curves*” [62][18]. Los puntos en los que coinciden las curvas de adsorción y desorción de los bucles de histéresis se denominan puntos de cierre superior (alta densidad) e inferior (baja densidad). Las *scanning curves* se obtienen tomando un punto en la curva límite de adsorción y usando éste como punto de partida para una serie de mediciones de desorción (escaneo de desorción), o, alternativamente, tomando un punto en la curva límite de desorción y usándolo como punto de partida para una serie de mediciones de adsorción (escaneo de adsorción). Estas curvas de exploración pueden proporcionar información adicional acerca de la relación entre la histéresis y la estructura de poros subyacente.

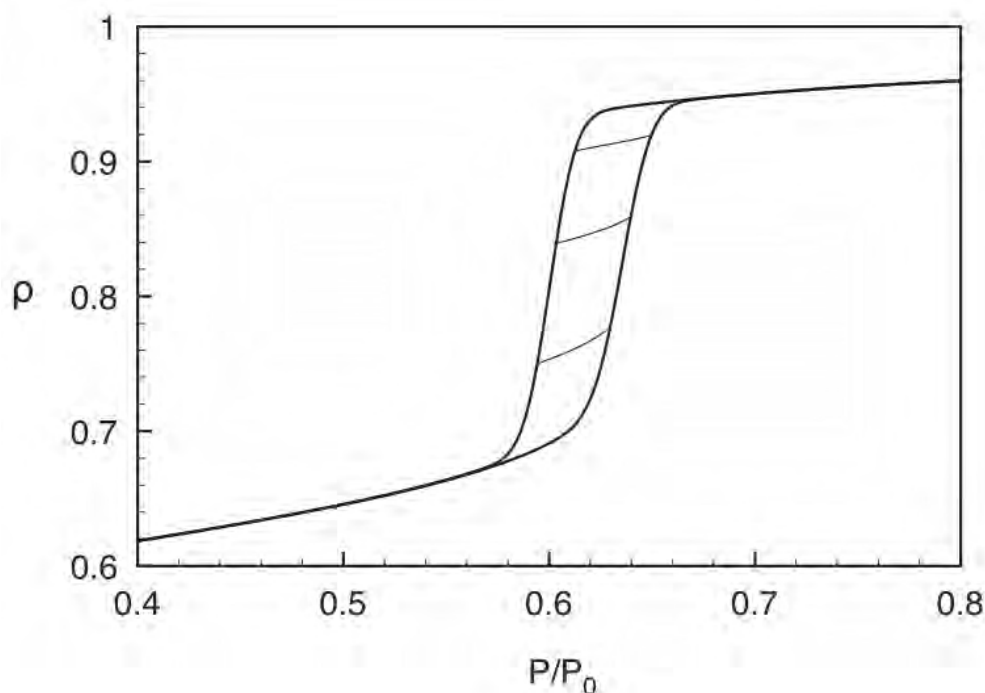


Figura 1-12: Simulación de curvas de escaneo utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [44].

En la figura 1-12 se muestran ejemplos de curvas de escaneo simuladas por Monson et.al. [44] en las cuales se observa que las curvas simplemente cruzan el ciclo de histéresis que une los límites de adsorción y desorción, lo cual evidencia la interconectividad entre los poros del material que se llenan o desocupan en ese rango de presiones. Esto también se conoce como un escaneo de cruce. Cualquier punto en una curva límite se asocia de manera única con la condensación (curva de adsorción) o la evaporación (curva de desorción) para un tamaño de poro dado en la distribución. Para un punto particular de la curva límite de desorción,

sabemos que todos los poros con un tamaño mayor que el asociado con ese punto están en su estado evaporado. Por el contrario, para un punto particular en la curva de límite de adsorción, sabemos que todos los poros con tamaños más pequeños que el tamaño asociado con ese punto están en su estado condensado [44]. A lo largo de cualquier curva de barrido no hay cambios desde estados condensados a estados evaporados o viceversa para ninguno de los poros en el sistema. Dichos cambios solo pueden ocurrir para las rutas a lo largo de la curva límite.

Si se diera el caso de que los poros involucrados en las presiones en donde se encuentra la histéresis de adsorción no estuvieran interconectados, al realizar una curva de escaneo, la histéresis no se vería cortada, y las curvas de adsorción y desorción serían iguales en este caso.

El escaneo del bucle de histéresis es una herramienta poderosa para evaluar la interconectividad de los poros en materiales con una estructura micro/mesoporosa. En este trabajo de investigación se utilizó esta metodología para evaluar la conectividad de los materiales obtenidos por medio de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760 utilizando diferentes moléculas orgánicas como agentes de hinchado (capítulo 2).

1.8. Dimensión fractal

Varios patrones comúnmente encontrados en la naturaleza tales como las formas de las nubes, los árboles, la iluminación, la ramificación en un delta del río, son reconocibles por sus formas segmentadas [69]. Estos objetos irregulares presentan una complejidad muy superior a la descrita por la geometría euclidiana, por lo que las relaciones geométricas clásicas generalmente fallan en la descripción de estas morfologías. El análisis fractal es una poderosa herramienta diseñada para superar estas limitaciones y cuantificar objetivamente las características geométricas de tales patrones irregulares. Al menos desde criterios empíricos, los términos fractalidad y dimensión fractal se originan directamente de la acción de medir.

Cuando la magnitud del interés varía con la resolución del experimento en una ley de potencias, el objeto obedece al principio de escalado único de los fractales establecido en la ecuación 1-4 [69].

$$(\text{Magnitud de la propiedad medida a una resolución empírica})^{D_t - D_f} \quad (1-4)$$

Esto aplica incluso para objetos que presentan autosimilaridad. Por lo tanto, varios sistemas pueden analizarse mediante el enfoque fractal, incluidos muchos medios porosos y polvos [70][71]. La ley de potencias anterior tiene el exponente $D_t - D_f$, siendo D_t la dimensión topológica del elemento utilizado para las mediciones, con el mismo significado de las

dimensiones euclidianas. D_t es 1 para curvas, 2 para superficies y 3 para cuerpos sólidos, pero D_f (la dimensión fractal) puede tomar en principio cualquier valor, no solo números enteros. El término “fractal” implica que D_f suele ser una “fracción”, en contraste con las dimensiones enteras de Euclides. La dimensión fractal es una medida de cuán irregular es un patrón particular. La irregularidad alta o baja de un objeto se caracteriza cuantitativamente por su valor D_f . El significado de la irregularidad está en estrecha relación con el llenado del espacio.

Se pueden aplicar diversos métodos para la determinación de la D_f de sistemas porosos y de tamices moleculares en particular. Las técnicas van desde la adsorción de gases [39][53] y la porosimetría de mercurio [72] hasta el análisis de imágenes de microscopía electrónica y patrones de dispersión de diferentes tipos de radiación, como la luz, los rayos X y los neutrones [73][74].

El método para evaluar la D_f en un tamiz molecular por adsorción de gas consiste en determinar la monocapa en una serie de adsorbatos análogos con tamaños crecientes [5], una ruta también conocida como mosaico molecular. El área de la superficie se determina para cada sonda, y la dimensión fractal se calcula a partir del área medida y el tamaño del azulejo. Aunque esta estrategia es simple y conceptualmente se relaciona muy bien con la ecuación 1-4, introduce varios inconvenientes empíricos en la determinación de la D_f , especialmente para sistemas mesoestructurados o jerárquicos, como lo señala Neimark [76]. En primer lugar, la capacidad de la monocapa debe determinarse con varias sondas, una tarea que requiere bastante tiempo.

Aunque varios autores [71][75], desarrollaron diferentes formas de estimar la D_f de sistemas porosos a partir de una sola isoterma en un intento de superar las limitaciones del mosaico molecular, fue Neimark [76] el primero que desarrolló un análisis fractal de la porosidad basado en consideraciones verdaderamente termodinámicas. En esta estrategia, el área y la curvatura de la interfaz de equilibrio gas-líquido se determinan a partir de la isoterma experimental y luego se combinan con la ecuación 1-4 para calcular la D_f . Neimark construyó la relación de escalado entre la superficie inscrita de esta interfaz a una presión relativa particular y su radio de curvatura media r_c , donde cada punto de datos de la isoterma refleja la variación de la propiedad medida (superficie) con la medida operativa r_c . En esta aproximación, r_c se iguala al radio de Kelvin del menisco de retroceso/aumento del líquido confinado en la mesoporosidad.

Reescribiendo la ecuación 1-4, la ecuación de escala se convierte en :

$$S(r_c) \propto r_c^{(2-D_f)} \quad (1-5)$$

Donde D_f es la dimensión fractal de la superficie del adsorbente, y la dimensión topológica D_t es 2. Esta aproximación, sin embargo, no tiene en cuenta que, tras la adsorción/desorción, cambia no solo el radio de Kelvin, sino también el espesor estadístico, t_c , de las capas adsorbidas, de modo que una descripción más realista es:

$$r_c = r_k + t_c = \left(\frac{-2\sigma V_l}{RT \ln(P/P_0)} \right) + \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad (1-6)$$

Sandoval et.al. [69] realizaron una corrección adicional de este método de análisis en el cual el valor de la dimensión fractal no sobrepasa el valor de una dimensión topológica de 3, lo cual no tendría sentido físico. En este trabajo de investigación se utilizó este último método para hallar los valores de la dimensión fractal de los materiales obtenidos por las metodologías *top-down*.

1.9. Test de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB)

En este trabajo de maestría los catalizadores obtenidos en las investigaciones realizadas de mesoestructuración de la zeolita Y, fueron evaluados en el *test* de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB), el cual ha sido usado ampliamente en la literatura [19][77][78]. Este *test* correlaciona la actividad con la accesibilidad del material. Zeolitas con diferentes áreas superficiales y con un rango de poros variables, han sido evaluadas con esta reacción. Sin embargo, recientes estudios están enfocados en la correlación de la acidez del catalizador con el área de los mesoporos y la superficie externa. La reacción depende tanto de la acidez como de la accesibilidad.

Las reacciones de *cracking* de TiPB se llevaron a cabo en un reactor diseñado para el proceso, en la figura 1-13 se presenta un diagrama esquemático del montaje. El TiPB fue suministrado en el reactor en fase de vapor, generado en un saturador lleno con TiPB en estado líquido a través del cual pasaba un flujo controlado de nitrógeno gaseoso. Un segundo controlador de flujo másico fue usado para permitir el paso de otra línea de nitrógeno con el fin de diluir el TiPB en la fase gaseosa. El flujo total fue 100 cm³/min.

Los *test* de *cracking* se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 66 mm. La presión del experimento fue la atmosférica (556 torr) y la temperatura de la muestra se controló por medio de un horno eléctrico con controles electrónicos. El reactor fue cargado con 10.00 mg de la zeolita en polvo sin tratamientos adicionales, poniendo la masa entre dos capas de carburo de silicio inerte. La activación del catalizador se llevó a cabo *in situ* a 623 K durante 30 minutos con un flujo de nitrógeno

constante. Todo el sistema, es decir, el saturador, el reactor y las líneas de conexión, se colocó dentro de un horno a 373 K con el fin de evitar la condensación no deseada de reactivos y productos dentro de las tuberías del sistema.

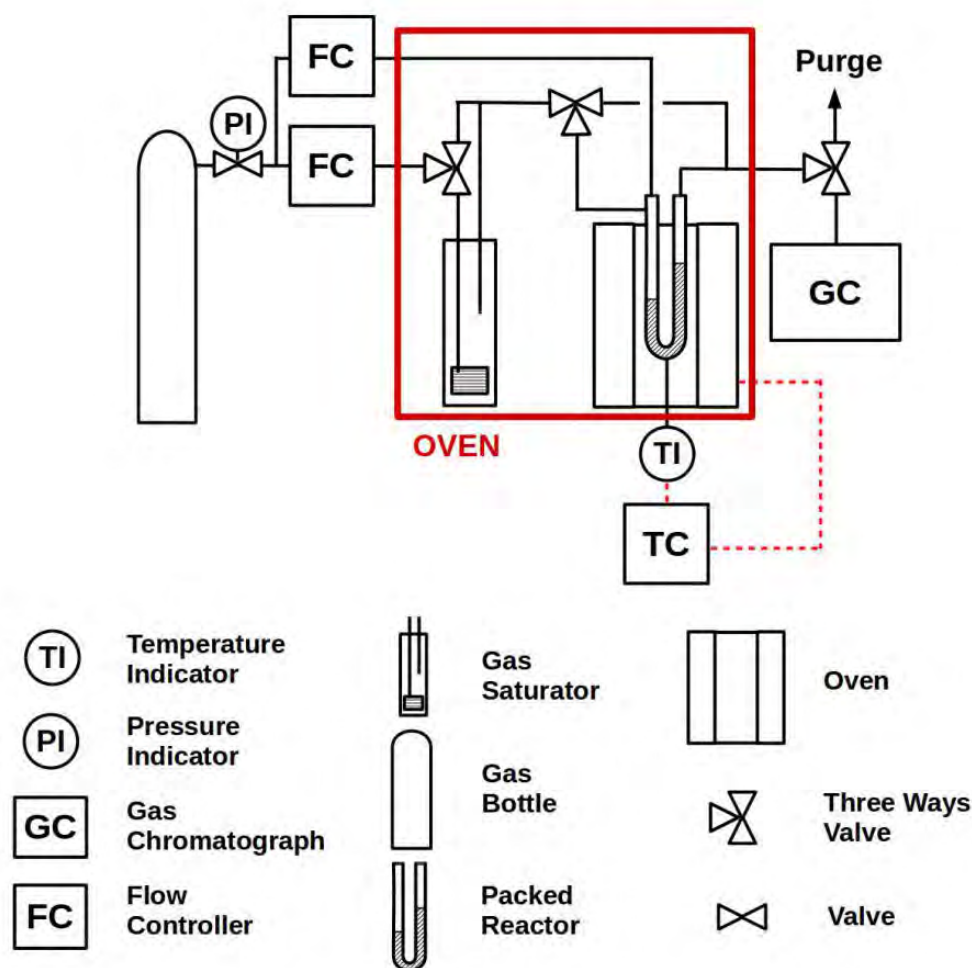


Figura 1-13: Representación esquemática del montaje experimental del *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno.

El TiPB y sus productos de *cracking* se monitorearon en tiempo real a la salida del reactor por medio de un cromatógrafo de gases HP5890 con un detector FID. El muestreo se realizó cada 11 minutos con 10 datos por reacción. Se realizó una curva de calibración de propileno inyectando en el cromatógrafo pulsos de propileno de composición conocida.

Las reacciones involucradas en el *cracking* de TiPB son numerosas y dependen del catalizador que se utilice. En la mayoría de la reacciones el camino de transformación sigue

tres pasos de dealquilación, como sugiere Al-Khattaf et.al. [79] y se muestra en una representación esquemática en la figura 1-14. El 1,3,5-triisopropilbenceno se dealquila para dar como producto el 1,3-diisopropilbenceno el cual puede isomerizar en el 1,4-diisopropilbenceno (selectividad de forma de la zeolita). Los diisopropilbencenos formados, sucesivamente, dealquilan dando como producto el cumeno, que dealquiliza para formar el benceno. En cada evento de *cracking*, se libera una molécula de propileno como un producto no aromático.

En la figura 1-14 se observa que el número de moléculas de propileno es proporcional al número de eventos de *cracking* que ocurren durante la reacción en un tiempo dado. El pequeño tamaño del propileno y el bajo punto de ebullición, permiten la fácil y la rápida detección de éste, previniendo además la acumulación del gas en las líneas del sistema y en el catalizador. Por estas razones fue razonable escoger el propileno como una medición de la actividad del catalizador en el avance de la reacción.

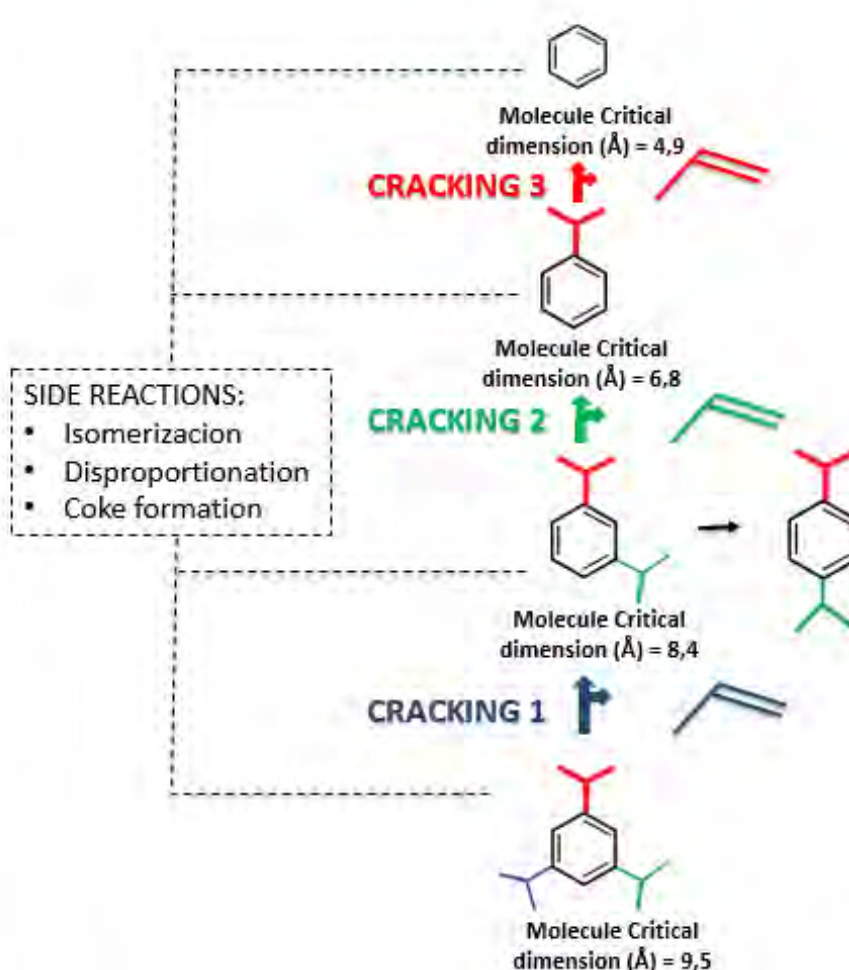


Figura 1-14: Principales pasos de la reacción de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno [79].

En el experimento se midieron las áreas de los picos cromatográficos de los principales productos de la reacción. Los eventos de *cracking* en cada paso de la reacción se pueden definir como se muestra en las ecuaciones 1-7, 1-8 y 1-9. En este estudio se le llamará a estas ecuaciones; funciones aromáticas, las cuales permiten hallar la cantidad total del propileno producido en cada paso de *cracking*.

$$\text{Eventos de } \textit{cracking} \ 1 = \left(\frac{A_{DiPB} + A_{Cumeno} + A_{Benceno}}{A_{DiPB} + 2 * (A_{Cumeno}) + 3 * (A_{Benceno})} \right) * \textit{Propileno}_{(Total)} \quad (1-7)$$

$$\text{Eventos de } \textit{cracking} \ 2 = \left(\frac{A_{Cumeno} + A_{Benceno}}{A_{DiPB} + 2 * (A_{Cumeno}) + 3 * (A_{Benceno})} \right) * \textit{Propileno}_{(Total)} \quad (1-8)$$

$$\text{Eventos de } \textit{cracking} \ 3 = \left(\frac{A_{Benceno}}{A_{DiPB} + 2 * (A_{Cumeno}) + 3 * (A_{Benceno})} \right) * \textit{Propileno}_{(Total)} \quad (1-9)$$

La cantidad total producido de propileno en toda la reacción, se calculó realizando la integral bajo la curva de la producción de propileno en todo el tiempo de reacción.

1.10. Bibliografía

- [1] K. Li, J. Valla, and J. García-Martínez, “Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites New Opportunities in Catalytic Cracking,” pp. 46-66, 2014.
- [2] D. Verboekend et al., “Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, 2015.
- [3] T. C. Keller, J. Arras, S. Wershofen, and J. Pe, “Design of Hierarchical Zeolite Catalysts for the Manufacture of Polyurethane Intermediates,” 2015.
- [4] R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gérardin, W. Makowski, and M. Man, “Microporous and Mesoporous Materials Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation,” vol. 170, pp. 243-250, 2013.
- [5] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, and J. Garcia Martinez, “Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41,” *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 8900-8911, 2015.
- [6] J. M. Morales et al., “Low-Cost Synthesis of Bimodal Mesoporous Silica-Based Materials by Pseudomorphic Transformation,” *Chempluschem*, vol. 80, no. 6, pp. 1014-1028, 2015.
- [7] T. F. Degnan, “The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1-2, pp. 32-46, 2003.
- [8] D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez, “Desilication mechanism revisited: Highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 4, pp. 1137-1147, 2011.
- [9] W. Lutz, “Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1-20, 2014.
- [10] A. N. C. van laak, R. W. Gosselink, S. L. Sagala, J. D. Meeldijk, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, “Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 382, no. 1, pp. 65-72, 2010.
- [11] J. Kenvin et al., “Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 31, pp. 5621-5630, 2016.
- [12] C. Trujillo, “Microporous and Mesoporous Materials Amorphization of USY zeolite induced by sodium chloride and high temperature steaming,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 168-175, 2016.
- [13] C. Trujillo and J. Gonz, “Microporous and Mesoporous Materials General aspects of zeolite acidity characterization,” vol. 215, 2015.
- [14] S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Karger, and J. P-Ramírez, “Structural analysis of hierarchically organized zeolites,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8633, 2015.
- [15] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, and R. Ryoo, “Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 718-723,

2006.

- [16] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, and G. J. Millar, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41," *Zeolites*, vol. 5885, no. 95, pp. 2075-2090, 1996.
- [17] W. C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, and A. Stein, "Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 149, no. 1, pp. 147-157, 2012.
- [18] C. Jin, J. Wang, Y. Wang, H. Tang, and T. Lu, "Fabrication of hierarchically porous silica nanospheres through sol-gel process and pseudomorphic transformation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 53-61, 2014.
- [19] Z. Qin et al., "A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite y for high-performance catalytic cracking," *J. Catal.*, vol. 298, pp. 102-111, 2013.
- [20] J. Garcia-Martinez et al., "Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction," *ChemCatChem*, vol. 6, no. 11, pp. 3110-3115, 2014.
- [21] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. van Donk, and C. Gérardin, "Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 46, no. 41, pp. 7840-2, 2010.
- [22] W.-D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Glaser, C. Reichenbach, and S. G. Ebbinghaus, "Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 108-112, Nov. 2013.
- [23] J. C. Groen, "On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium," vol. 69, pp. 29-34, 2004.
- [24] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024-6036, 1998.
- [25] D. Verboekend, G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez, "Hierarchical y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 916-928, 2012. [26] J. K. L. Garcia-martinez, *Mesoporous Zeolites*. 2014.
- [27] R. Gounder and E. Iglesia, "The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 49, no. 34, pp. 3491-509, 2013.
- [28] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis," *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1, pp. 175-188, 2000.
- [29] J. S. Beck et al., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [30] M. Emmanuelli, "Introduction to mesoporous materials," *Le Carnet PSY*, vol. 169, no. 2, p. 24, 2013.
- [31] M. Maretto et al., "Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced

by petrochemical activities,” *J. Clean. Prod.*, vol. 77, pp. 22-34, 2014.

[32] S. Budhi, C.-M. Wu, D. Zhao, and R. Koodali, “Investigation of Room Temperature Synthesis of Titanium Dioxide Nanoclusters Dispersed on Cubic MCM-48 Mesoporous Materials,” *Catalysts*, vol. 5, no. 3, pp. 1603-1621, 2015.

[33] S. Kotrel, M. P. Rosynek, and J. H. Lunsford, “Intrinsic Catalytic Cracking Activity of Hexane over H-ZSM-5, H β and H-Y Zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 5, pp. 818-824, 1999.

[34] H. J. Son et al., “Synthesis of fluorinated polythienothiophene-co-benzodithiophenes and effect of fluorination on the photovoltaic properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 6, pp. 1885-1894, 2011.

[35] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, and J. Y. Ying, “Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, p. 987, 2012.

[36] W. C. Yoo and A. Stein, “Solvent effects on morphologies of mesoporous silica spheres prepared by pseudomorphic transformations,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1761-1767, 2011.

[37] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, and Z. Yan, “A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 1, pp. 87-91, 2005.

[38] I. I. Ivanova, A. S. Kuznetsov, V. V. Yuschenko, and E. E. Knyazeva, “Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 9, pp. 1647-1657, 2004.

[39] J. Keller and R. Staudt, *Gas adsorption equilibria - Experimental methods and adsorption isotherms*. 2005.

[40] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V Neimark, “Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas,” no. c, pp. 756-764, 2006.

[41] G. M. Lawrence J. Dunne, *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*. Springer, 2010.

[42] A. J. Ramírez-Pastor, D. Stacchiola, M. S. Nazzarro, J. L. Riccardo, and G. Zgrablich, “Adsorption of a Lennard-Jones gas on random bivariate surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 449, no. 1-3, pp. 43-49, 2000.

[43] H. J.-I. E.O. Castrejón-Gonzalez, V.E. Márquez Baños, J.F. Javier Alvarado, V. Rico-Ramírez, J. Castillo-Tejas, “Rheological model for micelles in solution from molecular dynamics,” *J. Mol. Liq.*, vol. 198, pp. 84-93, 2014.

[44] P. A. Monson, “Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.

[45] M. Thommes et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.

- [46] K. Miyasaka, A. V Neimark, O. Terasaki, K. Miyasaka, A. V Neimark, and O. Terasaki, "Density Functional Theory of in Situ Synchrotron Powder X-ray Diffraction on Mesoporous Crystals: Argon Adsorption on MCM-41 Density Functional Theory of in Situ Synchrotron Powder X-ray Diffraction on Mesoporous Crystals: Argon Adsorption on MCM-41," 2009.
- [47] P. R. E, "Erratum: Multifractal analysis of the atomic spectral line series," vol. 60, no. 4, p. 9804034, 1999.
- [48] H. Wu, C. G. Thibault, H. Wang, K. A. Cychosz, M. Thommes, and J. Li, "Effect of temperature on hydrogen and carbon dioxide adsorption hysteresis in an ultramicroporous MOF," *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016.
- [49] M. Thommes, "Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 82, no. 7, 2010.
- [50] O. Ridge, "COMMENTS ON $\hat{\sim}$ EFFECT OF MOBILE INTERSTITIALS ON THE NUCLEATION OF VOIDS," vol. 5, pp. 841-843, 1971.
- [51] M. T. S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer Heidelberg," 2004.
- [52] N. Klomkliang, D. D. Do, and D. Nicholson, "Hysteresis Loop and Scanning Curves for Argon Adsorbed in Mesopore Arrays Composed of Two Cavities and Three Necks," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9355-9363, 2015.
- [53] P. C. Ball and R. Evans, "On the Mechanism for Hysteresis of Gas-Adsorption on Mesoporous Substrates," *Europhysics.Letters.*, vol. 4, no. 6, pp. 715-721, 1987.
- [54] P. C. Ball and R. Evans, "Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid: capillary criticality and hysteresis," *Langmuir*, vol. 5, no. 3, pp. 714-723, 1989.
- [55] E. S. Kikkinides, M. E. Kainourgiakis, and A. K. Stubos, "Origin of Hysteresis of Gas Adsorption in Disordered Porous Media: Lattice Gas Model versus Percolation," no. 16, pp. 3338-3344, 2003.
- [56] M. J. Remy and G. Poncelet, "A New Approach to the Determination of the External Surface and Micropore Volume of Zeolites from the Nitrogen Adsorption Isotherm at 77 K," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 2, pp. 773-779, 1995.
- [57] H. L. Frisch, R. Simha, and F. R. Eirich, "Statistical Mechanics of Polymer Adsorption," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 2, p. 365, 1953.
- [58] D. Cao, X. Zhang, Z. Shen, J. Chen, and J. Yun, "Density functional theory of adsorption and phase behavior of the Lennard-Jones fluids confined in MCM-41 with a finite thickness," vol. 247, pp. 91-98, 2004.
- [59] C. Fan, Y. Zeng, D. D. Do, and D. Nicholson, "A molecular simulation study of adsorption and desorption in closed end slit pores: Is there a hysteresis loop?," *Chem. Eng. Sci.*, 2015.
- [60] M. Rahmati and H. Modarress, "Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4773-

4778, 2009.

[61] T. J. Hou, L. L. Zhu, and X. J. Xu, "Adsorption and Diffusion of Benzene in ITQ-1 Type Zeolite: Grand Canonical Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation Study," pp. 9356-9364, 2000.

[62] Y. Zeng, S. J. Tan, D. D. Do, and D. Nicholson, "Hysteresis and scanning curves in linear arrays of mesopores with two cavities and three necks. Classification of the scanning curves," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 496, pp. 52-62, 2016.

[63] R. Cimino, K. A. Cychoz, M. Thommes, and A. V. Neimark, "Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 76-89, 2013.

[64] A. Galarneau et al., "Probing interconnectivity in hierarchical microporous/mesoporous materials using adsorption and nuclear magnetic resonance diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1562-1569, 2016.

[65] J. Jagiello and M. Thommes, "Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions," vol. 42, pp. 1227-1232, 2004.

[66] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*. Springer, 2011.

[67] P. Li, T. Ding, L. Liu, and G. Xiong, "Investigation on phase transformation mechanism of zeolite NaY under alkaline hydrothermal conditions," *Mater. Charact.*, vol. 86, pp. 221-231, Dec. 2013.

[68] T. Le, A. Striolo, and D. R. Cole, "Propane simulated in silica pores: Adsorption isotherms, molecular structure, and mobility," *Chem. Eng. Sci.*, 2015.

[69] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. Aragon-Quiroz, Y. S. Ruíz-Cardona, A. R. Domínguez-Monterroza, and C. A. Trujillo, "Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 260-267, 2017.

[70] A. J. Katz and A. H. Thompson, "Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 12, pp. 1325-1328, 1985.

[71] D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, "Chemistry in noninteger dimensions between two and three. II. Fractal surfaces of adsorbents," *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 7, pp. 3566-3571, 1983.

[72] F. Wang and S. Li, "Determination of the Surface Fractal Dimension for Porous Media by Capillary Condensation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1598-1602, 1997.

[73] P. G. Weidler, G. Degovics, and P. Laggner, "Surface Roughness Created by Acidic Dissolution of Synthetic Goethite Monitored with SAXS and N₂-Adsorption Isotherms," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 197, no. 1, pp. 1-8, 1998.

[74] H. Qi, J. Ma, and P. zen Wong, "Adsorption isotherms of fractal surfaces," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1-3, pp. 401-407, 2002.

[75] X. Kuang, Z. Zhu, G. Carotenuto, and L. Nicolais, "Fractal Analysis and Simulation of Surface Rough-

ness of Ceramic Particles for Composite Materials,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 69-81, 1997.

[76] A. Neimark, “A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 191, no. 1-4, pp. 258-262, 1992.

[77] S. F. Zaman, K. F. Loughlin, and S. A. Al-khattaf, “Sharif F. Zaman, Kevin F. Loughlin and Sulaiman A. Al-Khattaf” 2015.

[78] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazyari, and A. A. Khodadadi, “Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 171-179, 2009.

[79] S. Al-Khattaf, J. A. Atias, K. Jarosch, and H. De Lasa, “Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 triisopropylbenzene in FCC catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22-23, pp. 4909-4920, 2002.

2 Transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760

Abstract

In this chapter we will present the results of the pseudomorphic transformation of commercial zeolite CBV760, which were obtained through three experimental methodologies (top-down) ; I) study based on ammonia concentration in the reaction medium, II) study based on treatment temperature and III) assessing of four organic molecules (n-hexane, cyclohexane, benzene and 1,3,5-triisopropylbenzene) which were used like micellar swelling agent. The results obtained by methodologies I and II showed that the optimal ranges to obtain materials with improved mesoporosity are between 0.10-0.20 M with regard to ammonia concentration and between 333 K y 353 K with respect to temperature. Using methodology II we synthesized materials that present a better mesoporosity than the starting zeolite, in which material obtained with benzene present the highest value. X ray diffraction showed that the crystallinity of starting zeolite was affected after to do the experimental procedures of each methodology. The aluminum content remained more or less constant after to the pseudomorphic transformation, with the exception of the sample treated with benzene which showed a significant increase. Electron microscopy images show the formation of a mesoporous phase type MCM41 after to do a pseudomorphic transformation. All catalysts obtained by the treatments were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic test of cracking of 1,3,5 triisopropylbenzene was used to evaluate the yield of the catalysts that were modified with the organic molecules in the reaction medium. Propylene was followed like main reaction product using gas chromatography.

Resumen

En este capítulo se presentarán los resultados de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760, los cuales fueron obtenidos por medio de 3 metodologías experimentales (*top-down*); I) estudio en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción, II) estudio en función de la temperatura del tratamiento y III) evaluación de cuatro moléculas orgánicas (n-hexano, ciclohexano, benceno y 1,3,5,-triisopropilbenceno) usadas como agente de hinchado micelar. Los resultados obtenidos por medio de las metodologías

I y II mostraron que los rangos óptimos para obtener materiales con mayor mesoporosidad están entre 0.10 M y 0.20 M con respecto a la concentración de amoníaco y entre 333 K y 353 K con respecto a la temperatura. Por medio de la metodología III se sintetizaron materiales que presentaron una mayor mesoporosidad que la zeolita de partida, en donde el material obtenido con benceno presentó el mayor valor. El análisis por difracción de rayos X mostró que la cristalinidad de la zeolita de partida se ve afectada después de realizar los procedimientos experimentales de cada metodología. El contenido de aluminio en la estructura del catalizador se mantuvo más o menos constante después de someter la zeolita CBV760 a la transformación, a excepción de la muestra tratada con benceno la cual presentó un aumento considerable. Las imágenes de microscopía electrónica evidenciaron la formación de una fase mesoporosa tipo MCM41 después realizar la transformación pseudomórfica. Todos los catalizadores obtenidos se caracterizaron por medio de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. El *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB) se utilizó para evaluar el desempeño de los catalizadores que fueron modificados con las moléculas orgánicas en el medio de reacción. El propileno se siguió como principal producto de la reacción por medio de cromatografía de gases.

2.1. Parte experimental

La transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760 se llevó a cabo por medio de los procedimientos experimentales propuestos por García Martínez et. Al. [1] y Zhao et.al. [2]. A este tratamiento se le realizaron cambios con respecto a la concentración de amoníaco en el medio de reacción, y en la temperatura. Otra de las modificaciones fue agregar moléculas orgánicas para que funcionaran como agentes de hinchado y así aumentar el tamaño de poro del material transformado. Con el fin de comprender las propiedades de los materiales obtenidos, se llevó a cabo paralelamente la síntesis del material mesoporoso MCM41, en la cual se adaptó lo reportado por Beck et al. [3] y Zhao et al. [4] hasta obtener buenos rendimientos (≥ 95 %) en medio alcalino.

La morfología de los catalizadores se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), para ello se usó un microscopio Tecnai F30 FEG FEI (200 kV). Las isoterms de adsorción de nitrógeno se tomaron en un Autosorb-1C de Quantachrome a 77 K, la desgasificación de las muestras se llevó a cabo durante 10 horas a 623 K en vacío. La distribución de tamaño de poro, el área total, y el volumen de micro/mesoporos se determinaron a través de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) [5][6] con un *kernel* de adsorción en poros cilíndricos y esféricos, haciendo uso únicamente de los datos de adsorción.

La dimensión fractal se determinó por medio del método propuesto por Sandoval et.al. [7] con los datos de adsorción, como los de desorción. Los difractogramas de rayos X se tomaron

en un difractómetro X/pert PRO MPD de la casa Panalytical con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ y una configuración Bragg-Brentano. La cristalinidad de los catalizadores se calculó por medio de la norma ASTM D-3906-03 y el tamaño de unidad de celda con la norma ASTM D-3942-03. Los difractogramas se tomaron de 5° a 50° (2θ) para evaluar la estructura de la zeolita comercial CBV760 y de los catalizadores resultantes de la transformación pseudomórfica de ésta.

2.1.1. Síntesis del material mesoporoso MCM41

En un balón de 500.0 mL se mezclaron 50.0 mL de amoníaco (0.5 M), 250.0 mL de agua y 3.00 g de cloruro de cetiltrimetilamonio al 30 % (p/v) (CTACl), esta mezcla permaneció bajo agitación constante (500 rpm) y temperatura ambiente (293 K) durante 15 minutos. Sobre esta disolución se agregaron gota a gota 9.0 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y se dejó envejecer 1 hora con agitación constante (500 rpm) y temperatura ambiente (293 K). Después de 1 hora se aumentó la temperatura hasta 353 K y se mantuvo allí durante 1 hora más con la misma agitación, en este paso la mezcla tomó un color lechoso. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta 373 K y se puso toda la mezcla en un sistema de reflujo con agitación constante (500 rpm) durante 1 hora. Luego de estar 1 hora en el sistema de reflujo, se detuvo la síntesis, se recolectó el producto final por filtración al vacío, se lavó con abundante agua hasta alcanzar pH neutro en los filtrados y después se secó a 323 K durante 12 horas en una estufa con ventilación mecánica. Finalmente se calcinó el producto durante 18 horas a 823 K en atmósfera de aire. La figura 2-1 presenta una ilustración esquemática de la síntesis del material mesoporoso MCM41 [8]. La fuente de silicio fue el reactivo tetraetilortosilicato (TEOS) obtenido de *Aldrich*, el *template* utilizado fue CTACl al 30 % comercial.

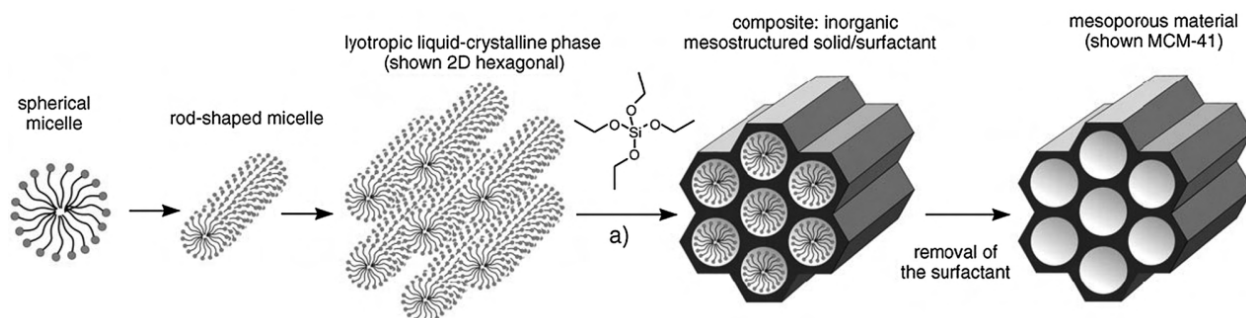


Figura 2-1: Ilustración esquemática de la síntesis de MCM41 [8].

2.1.2. Transformación pseudomórfica en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.

En un recipiente de teflón, se mezclaron 2,00 g de la zeolita comercial CBV760, 2.81 g de CTACl al 30 % y 44.0 mL de amoníaco en agua. La solución se agitó durante 10 minutos con agitación constante (500 rpm) hasta obtener un *slurry* en el recipiente, el cual se puso en un reactor de acero con tapa roscada. La mezcla se trató a 373 K por 16 horas a la presión interna autogenerada. Luego de dejar enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido blanco por filtración al vacío y se procedió a lavarlo con agua repetidamente hasta alcanzar pH neutro en los filtrados. El residuo se secó a 353 K y finalmente se calcinó a 823 K durante 6 horas. La concentración de amoníaco se varió desde 0.01 M hasta 0.35 M con valores intermediarios de 0.06 M, 0.10 M, 0.14 M y 0.20 M. La zeolita comercial CBV760 se obtuvo de *Zeolyst International* y el CTACl utilizado fue de uso comercial.

2.1.3. Transformación pseudomórfica en función de la temperatura del tratamiento.

En esta transformación se utilizaron las mismas cantidades de zeolita CBV760 (2.00 g), surfactante (CTACl 2.81 g) y base en todas las muestras (44.0 mL de amoníaco 0.35 M), y se siguieron los mismos pasos de mezclado, envejecimiento, tratamiento hidrotérmico, recolección y calcinación. Antes de sellar el reactor para efectuar el tratamiento, se adicionaron 1.86 g de n-hexano (0.021 moles) con el fin de agrandar el tamaño de la micela formada por las moléculas del surfactante. A partir de este punto el procedimiento siguió una transformación pseudomórfica convencional como en el caso del estudio de la concentración de amoníaco en el medio de reacción. La temperatura de la transformación se varió desde 293 K hasta 373 K con las temperaturas intermediarias 313 K, 333 K y 353 K.

2.1.4. Transformación pseudomórfica en función de los agentes de hinchado micelar.

En esta transformación se utilizaron las mismas cantidades de zeolita CBV760 (2.00 g), surfactante (CTACl 2.81 g) y base en todas las muestras (44.0 mL de amoníaco 0.20 M), y se siguieron los mismos pasos de mezclado, envejecimiento, tratamiento hidrotérmico, recolección y calcinación. Antes de sellar el reactor para efectuar el tratamiento, se adicionaron 0.021 moles de 4 agentes de hinchado diferentes con el fin de agrandar el tamaño de la micela. A partir de este punto el procedimiento siguió una transformación pseudomórfica convencional a una temperatura de 333 K. Las moléculas utilizadas como agentes de hinchado fueron n-hexano, ciclohexano, benceno y 1,3,5-triisopropilbenceno.

2.1.5. Test catalítico

Los catalizadores resultantes de la transformación pseudomórfica con diferentes agentes de hinchado se evaluaron en el *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB). El TiPB se alimentó por medio de un saturador con flujo de nitrógeno gaseoso, ubicado dentro de un horno el cual se encontraba a temperatura constante (373 K). La reacción se llevó a cabo a 723 K con condiciones de exceso de TiPB a través de los catalizadores. El propileno se siguió como principal producto de *cracking* del TiPB por medio de cromatografía de gases. En la figura 1-13 del capítulo 1 se muestra la descripción gráfica del montaje experimental y la introducción a este *test* catalítico.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Transformación pseudomórfica en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.

En la figura 2-2 se observan las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV760 y del resultado de la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción. El catalizador comercial CBV760 mostró una isoterma de adsorción tipo I con una histéresis tipo H4, esta combinación de isoterma-histéresis es típica de un sistema microporoso acoplado a un sistema con algunos mesoporosos [9]. La adsorción de gases a bajas presiones relativas (P/P_0), es el resultado de la presencia de una red microporosa, en donde el potencial de adsorción es tan alto que incluso en valores muy pequeños como 10^{-6} se verifica la retención del nitrógeno gaseoso [4]. A medida que se lleva a cabo el tratamiento de mesoestructuración, se observa como aumenta la pendiente de la isoterma en presiones relativas (P/P_0) ≤ 0.30 , lo cual evidencia la pérdida de microporosidad con respecto al material de partida. Después de la transformación pseudomórfica en función de la concentración, se observó una transición en el tipo de isoterma de adsorción, las cuales se convirtieron en isotermas tipo IVb a excepción del tratamiento con concentración de amoníaco 0.01 M, el cual mantuvo el mismo tipo de isoterma de la zeolita CBV760 pero presentó una disminución en el volumen total adsorbido de $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ y en el área total de $248 \text{ m}^2/\text{g}$ (tabla 2-1). La isoterma de adsorción tipo IVb se presenta en materiales mesoporos como el MCM41 [10] en donde las formas que predominan en los poros son la cilíndrica y la esférica [9]. En la figura 2-3 se encuentra la isoterma de adsorción del MCM41 el cual se sintetizó con el fin de entender mejor las propiedades de los materiales transformados. Es evidente que la forma de la isoterma de los materiales transformados es muy parecida a la forma de la isoterma del material MCM41. Esta similitud se debe a la formación de una fase mesoporosa en la estructura del catalizador de partida, la cual fue introducida por medio de la transformación pseudomórfica [11][12][13][14][15].

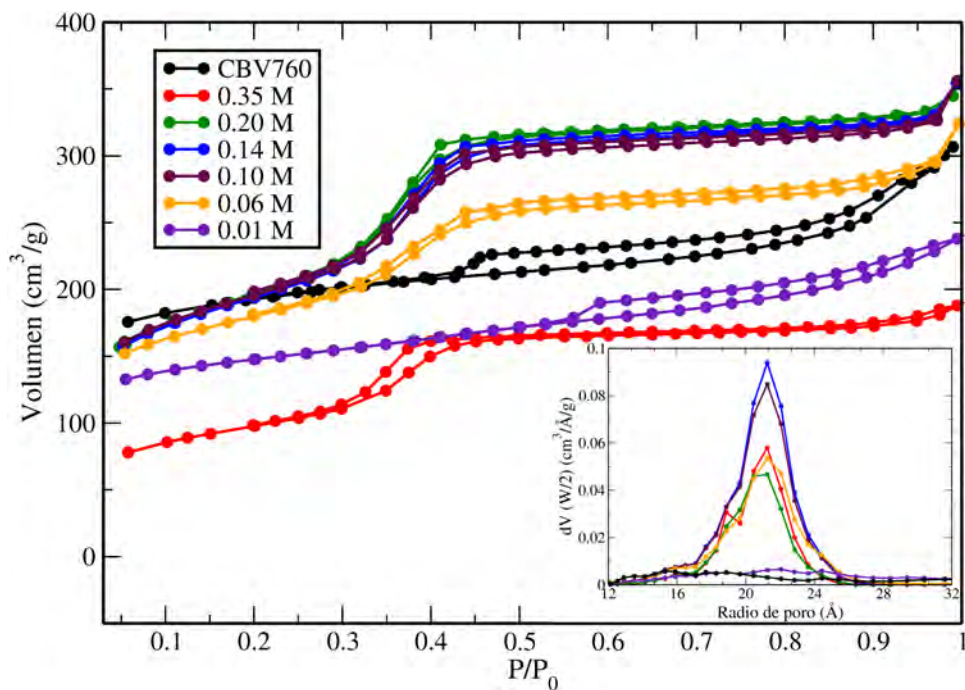


Figura 2-2: Isotermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.

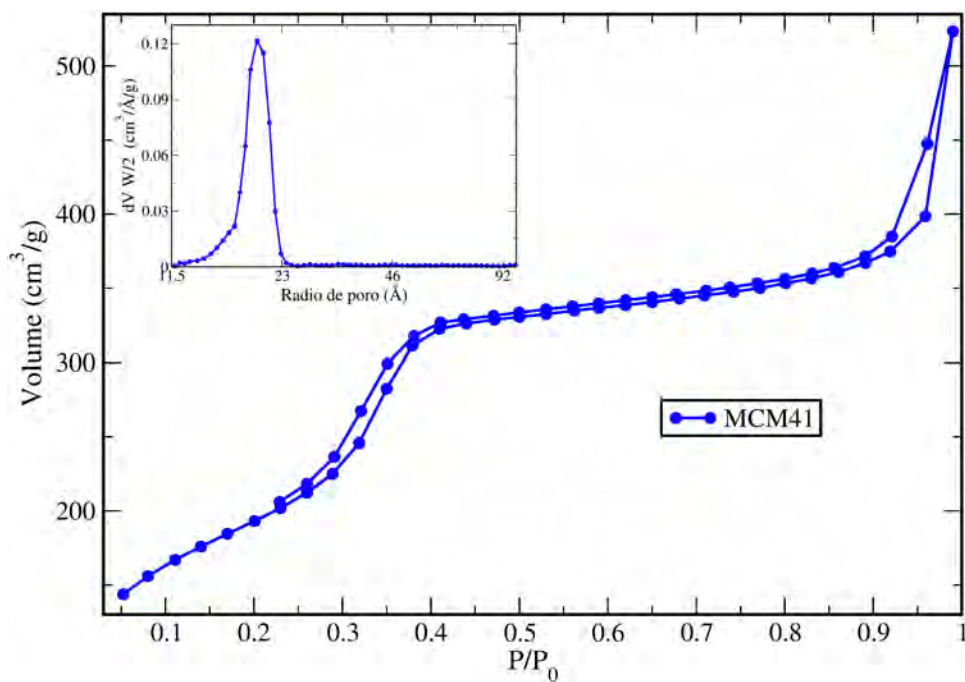


Figura 2-3: Isoterma de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del material mesoporoso MCM41.

La distribución de tamaño de poro de los materiales transformados creció en todos los casos entre 18 Å y 24 Å, a excepción de la muestra tratada con una concentración de amoníaco 0.01 M, la cual presentó una distribución muy parecida a la distribución de la zeolita de partida. Los materiales que fueron transformados con las concentraciones 0.10 M, 0.14 M y 0.20 M, presentaron isoterma de adsorción muy similares, además de tener los volúmenes de adsorción más altos, lo cual indica que en este rango de concentraciones se encuentra el valor óptimo para realizar el tratamiento de mesoestructuración de la zeolita CBV760.

La figura 2-4 muestra el volumen acumulado de poro de todos los catalizadores, hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT). Es evidente como el tratamiento en el que se usó una concentración de amoníaco de 0.35 M es excesivo y destruye gran parte de la microporosidad del material, ya que el volumen de microporo disminuyó desde 0.25 cm³/g hasta 0.03 cm³/g. Los mayores volúmenes de mesoporos se obtuvieron con concentraciones de amoníaco entre 0.10 M y 0.20 M, los cuales presentaron valores en el intervalo de 0.39 cm³/g - 0.41 cm³/g. La transformación realizada con una baja concentración de amoníaco (0.01 M) fue el único tratamiento que no logró introducir un volumen de mesoporos adicional con respecto a la zeolita de partida, pues el valor original disminuyó en 0.04 cm³/g.

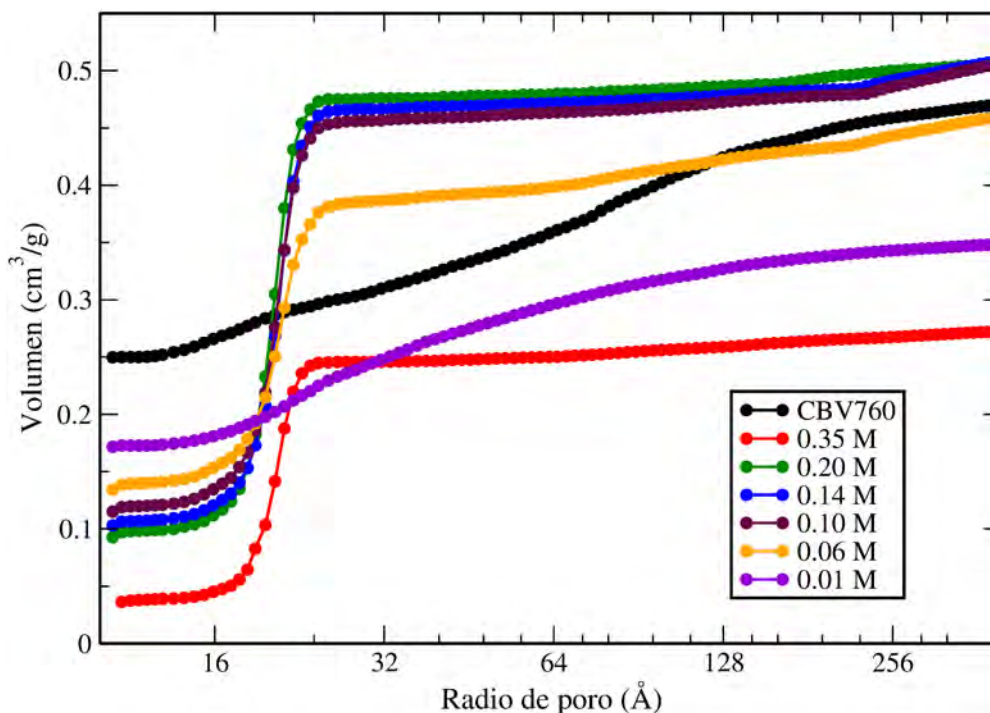


Figura 2-4: Volumen acumulado de poro de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción, hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

En la figura 2-5 es evidente el aumento en el área de los mesoporos de todos los catalizadores tratados con diferente concentración de amoníaco, a excepción del tratamiento con 0.01 M en el cual el área disminuyó desde 106 m²/g hasta 96 m²/g. En todas las muestras disminuyó el área de los microporos, lo que evidencia la pérdida de la naturaleza zeolítica del material con el tratamiento de la transformación pseudomórfica [16]. La figura 2-5 muestra que el procedimiento de transformación en donde se usó una concentración de amoníaco de 0.35 M fue excesivo y disminuyó la naturaleza de los microporos desde 774 m²/g hasta 108 m²/g.

En la tabla 2-1 se encuentran los valores de la dimensión fractal hallados con el método propuesto por Sandoval et.al. [7]. Como se discutió en el capítulo 1, el valor de la dimensión fractal hallado con los datos de adsorción, es diferente al valor hallado con los valores de la desorción. Esta diferencia se debe a que las isotermas de adsorción de gases de los catalizadores presentan una histéresis producto de fenómenos como cavitación o *pore blocking* [5][17][18][19]. En los valores de dimensión fractal, tanto de adsorción como de desorción, se observa que ningún valor es mayor que 3, lo cual indica que los valores están en el rango esperado, es decir, entre las dimensiones topológicas 2 y 3 [7]. En todos los casos el valor de la dimensión fractal aumentó, lo cual indica que el nitrógeno adsorbido en la estructura de los catalizadores ocupó el espacio tridimensional de una manera más eficiente [7].

Tabla 2-1: Propiedades cristalinas y texturales de la zeolita comercial CBV760 y de los materiales obtenidos de la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.

Muestra	Cristalinidad (%)	Tamaño de C.U. (Å)	Átomos de aluminio por C.U.	V_{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ ·g ⁻¹)	A_{micro} (m ² ·g ⁻¹)	A_{meso} (m ² ·g ⁻¹)	D_f ads.	D_f des.
CBV760	100	24.2264	1.41	0.25	0.22	774	106	2.50	2.58
0.35	20.97	24.2136	1.13	0.03	0.24	108	211	2.81	2.89
0.20	44.57	24.2297	1.74	0.09	0.41	286	389	2.79	2.79
0.14	47.69	24.2248	1.24	0.10	0.40	317	364	2.79	2.81
0.10	42.60	24.2243	1.20	0.11	0.39	358	344	2.78	2.92
0.06	44.37	24.2249	1.26	0.13	0.33	415	260	2.74	2.85
0.01	69.40	24.2227	1.03	0.17	0.18	535	97	2.51	2.78
MCM41	—	—	—	0.07	0.53	220	383	2.71	2.74

La cristalinidad de los materiales se calculó tomando el valor de la zeolita comercial CBV760 como el 100 %. En la figura 2-6 se muestra el difractograma de esta zeolita y los difractogramas de los materiales transformados en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción. En todos los tratamientos la cristalinidad del material disminuyó, siendo el tratamiento en donde se usó una concentración de amoníaco de 0.35 M el que presentó la mayor disminución de la cristalinidad (20.97 %). La cristalinidad de los materiales obtenidos después del tratamiento con concentraciones entre 0.06 M y 0.20 M se encuentran en un valor

muy cercano al 45 %, estos materiales, con excepción del tratado con una concentración de 0.06 M, son los mismos que presentaron los mayores volúmenes de adsorción. La cantidad de átomos de aluminio en la celda unitaria no se vio afectada con los tratamientos de mesoestructuración de la zeolita CBV760, pues el promedio de estos valores se encuentra en 1.27 átomos de aluminio por celda unitaria (tabla 2-1). En los difractogramas no se notaron cambios significativos en la posición de las señales características de una estructura zeolítica [20], por lo cual hay pocas variaciones en la composición de la zeolita remanente.

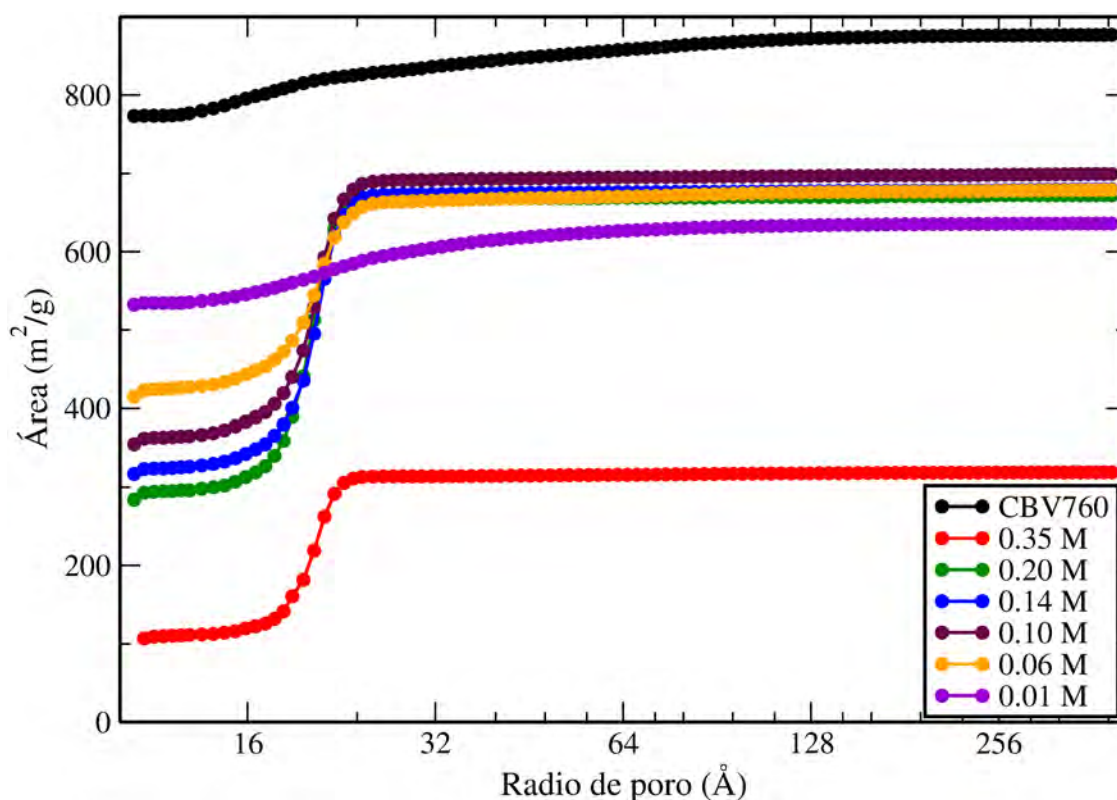


Figura 2-5: Área acumulativa de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas de la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción, hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

Las imágenes de microscopía electrónica (figura 2-7) muestran los cambios morfológicos en la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 con diferentes concentraciones de amoníaco en el medio de reacción. Como contraste blanco al haz de electrones, en las imágenes se observa la formación de una fase mesoporosa alrededor de los cristales de la zeolita con una forma muy parecida a la estructura del material mesoporoso MCM41 el cual está formado por canales cilíndricos paralelos, en un empaquetamiento hexagonal [10]. En las micrografías también se observa como los materiales después de la transformación, preservan la forma macroscópica de la zeolita original, aunque con los bordes mucho más

deteriorados debido al ataque en medio alcalino [12][11]. A medida que la concentración de amoníaco es mayor, se observa como la fase mesoporosa formada se adentra más prominentemente hacia los cristales, lo cual demuestra que la reacción ocurre por el consumo de la partículas desde su superficie. Estas imágenes concuerdan con los resultados de adsorción de gases y de difracción de rayos X, los cuales evidencian que el rango óptimo de concentración de amoníaco está entre 0.10 M y 0.20 M. Debajo de este rango de concentraciones hay una formación más leve de la fase mesoporosa, y por encima de él la fase microporosa del material de partida se ve muy comprometida.

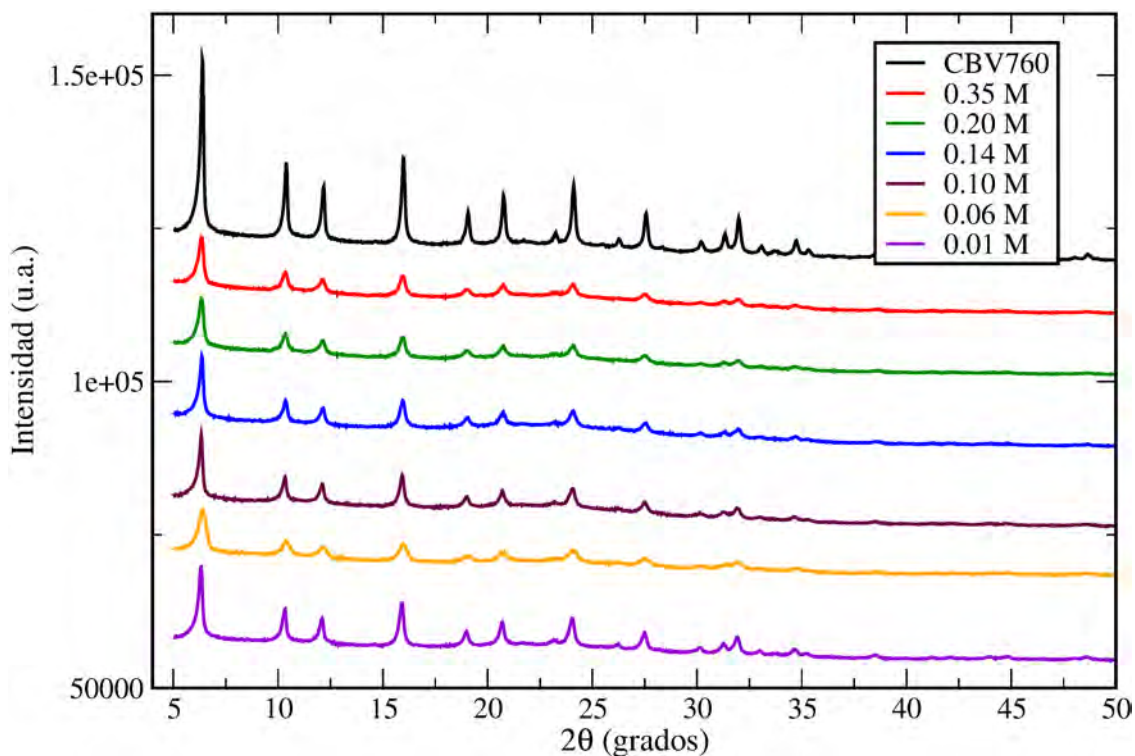


Figura 2-6: Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción.

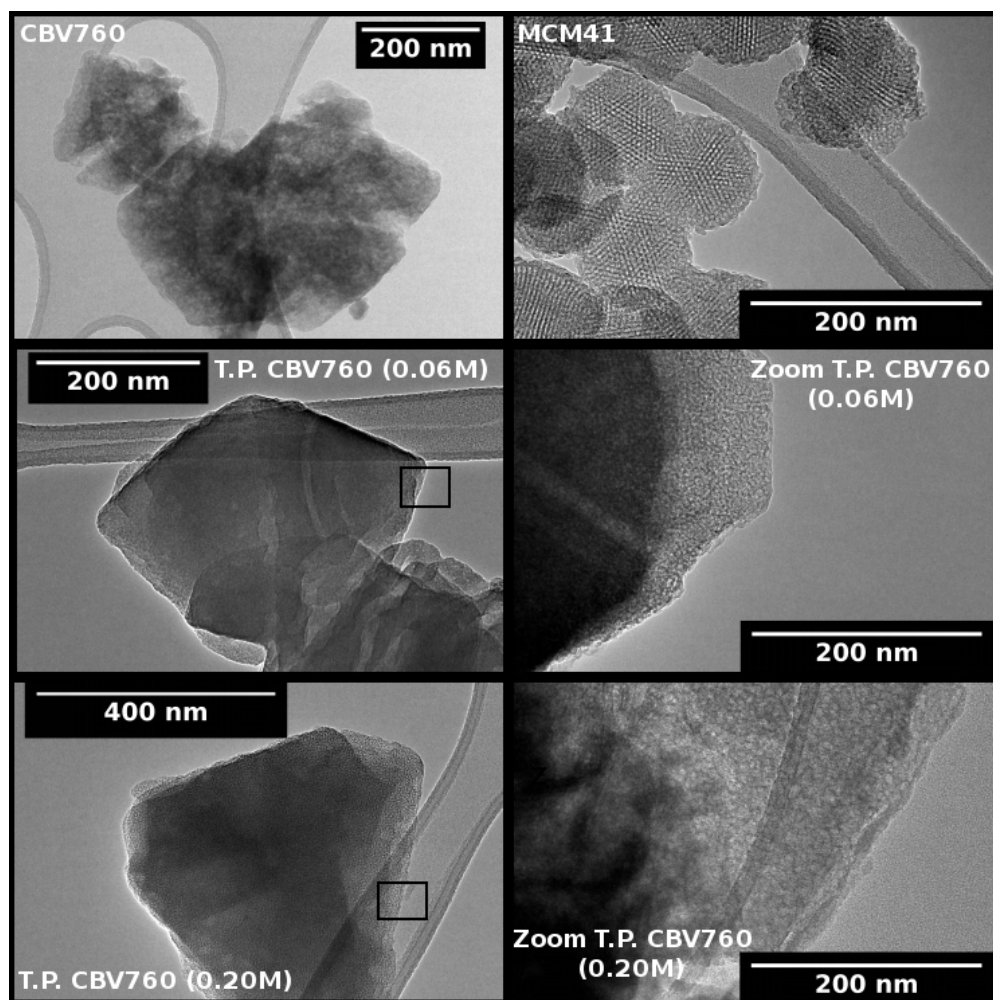


Figura 2-7: Imágenes de microscopía electrónica de trasmisión de las zeolitas comercial CBV760, del material mesoporoso MCM41 y de los catalizadores resultantes de la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 en función de la concentración de amoníaco (0.06 M y 0.20 M).

2.2.2. Transformación pseudomórfica en función de la temperatura del tratamiento.

En la figura 2-8 se muestran las isoterms de adsorción de la zeolita CBV760 y de los materiales obtenidos después de realizar la transformación pseudomórfica en función de la temperatura del tratamiento. En el procedimiento experimental de esta transformación se agregaron 1.86 g de n-hexano con el fin de generar el hinchamiento de la micela directora de poro, en este caso la micela formada por las moléculas del surfactante CTACl. La cantidad adecuada de n-hexano, se determinó en estudios previos, en donde se pusieron entre 0.00 g y 2.50 g de n-hexano en el medio de reacción con el fin de observar el crecimiento de la histéresis de adsorción. Como ya se discutió en el tratamiento con diferentes concentraciones, en este

caso también se observó una transición en el tipo de isoterma (I→ IVb) lo que evidencia la formación de la fase mesoporosa tipo MCM41. Lo nuevo en este estudio en función de la temperatura de la transformación, es la transición también en el tipo de histéresis, la cual se convirtió de una H4 a una H2b. La histéresis H4 es típica de materiales con un sistema integrado de micro-mesoporos definido, como es el caso de la zeolita CBV760. El bucle de histéresis H2b se presenta en redes de poros complejas en las que los efectos de la estructura son importantes [9]. La parte más empinada de la desorción (entre 0.4 P/P_0 y 0.6 P/P_0 en el caso del tratamiento a 353K), es un rango característico de este tipo de histéresis y se puede atribuir a un fenómeno de *pore-blocking*/percolación en un rango estrecho de cuellos de poro o a un fenómeno de cavitación inducida por la evaporación [9][17]. Estos bucles de histéresis se presentan regularmente en materiales como geles de sílice, vidrios porosos y en materiales mesoporosos como la sílice SBA-16. En la figura 2-8 se observa que las isotermas de adsorción de los materiales resultantes del tratamiento a 353 K y 333 K, presentan el mayor volumen de adsorción y también presentan una distribución de tamaño de poro más pronunciada entre los 16 Å y los 64 Å junto con el material tratado a 373 K, con la diferencia que en este último la estructura microporosa se vio afectada en gran medida.

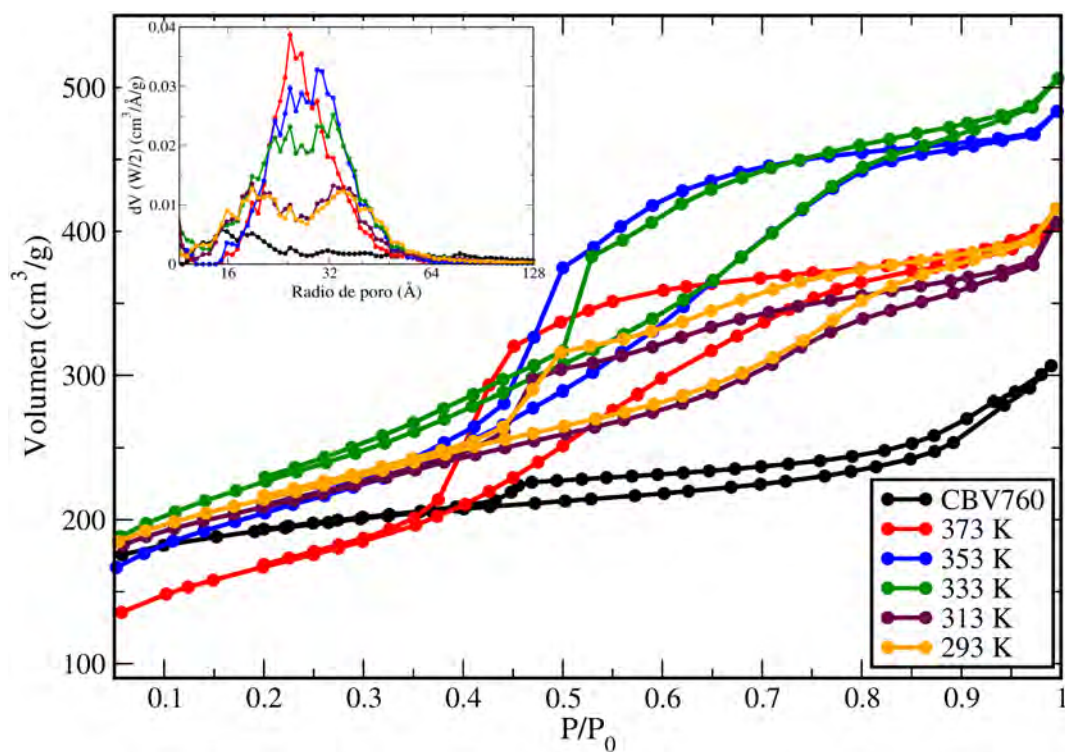


Figura 2-8: Isotermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la temperatura del tratamiento.

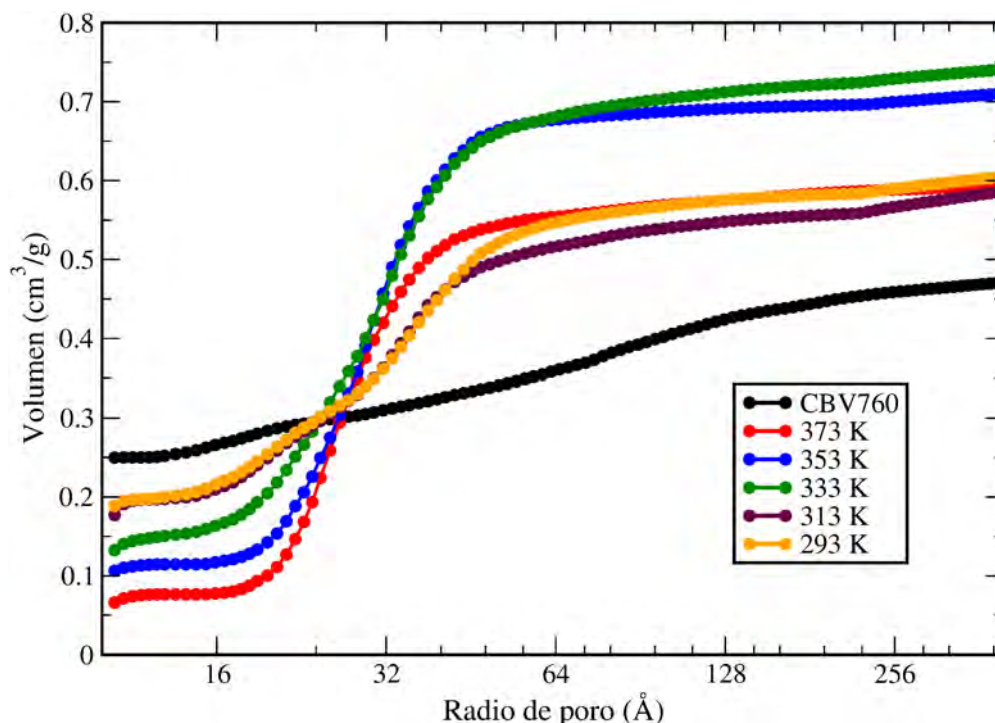


Figura 2-9: Volumen acumulado de poro de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta, en función de la temperatura del tratamiento, hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFIT).

En la figura 2-9 se presenta el volumen acumulado de poros de los catalizadores obtenidos luego de someter la zeolita CBV760 a la transformación pseudomórfica en un función de la temperatura del tratamiento. El tratamiento a 373 K comprometió de una forma más evidente la red microporosa del material, ya que el volumen de microporos disminuyó desde 0.25 cm³/g hasta 0.07 cm³/g. La disminución de la microporosidad del material de partida se observó en todos los tratamientos al igual que el aumento en el volumen de mesoporos, en donde la muestras tratadas a 353 K y 333 K evidenciaron los mayores volúmenes de mesoporo (0.60 cm³/g y 0.61 cm³/g respectivamente).

La disminución del volumen de los microporos conlleva a la disminución en el área de éstos como se observa en la figura 2-10. Del mismo modo todos los tratamientos disminuyen el área de los microporos, siendo el procedimiento realizado a 373 K el que disminuyó esta propiedad de una forma más agresiva (774 m²/g → 205 m²/g). Los tratamientos realizados a baja temperatura (293 K y 333 K) conservaron mejor la red microporosa del material de partida, pues estos valores disminuyeron sólo hasta 584 m²/g y 542 m²/g respectivamente. La figura 2-11 muestra los difractogramas del material de partida y de los materiales obtenidos después de la transformación. Los materiales obtenidos a baja temperatura (293 K y 333 K) presentaron la menor modificación de la estructura cristalina, ya que sus valores de cristalinidad están entre el 94 % y el 98 %.

Tabla 2-2: Propiedades cristalinas y texturales de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760 y la transformación pseudomórfica de ésta en función de la temperatura del tratamiento.

Muestra	Cristalinidad (%)	Tamaño de C.U. (Å)	Átomos de aluminio por C.U.	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_f ads.	D_f des.
CBV760	100	24.2264	1.41	0.25	0.22	774	106	2.50	2.58
373 K	47.85	24.2228	1.06	0.07	0.53	205	367	2.67	2.96
353 K	53.08	24.2233	1.09	0.11	0.60	330	403	2.60	2.99
333 K	68.31	24.2240	1.16	0.13	0.61	407	414	2.56	2.92
313 K	94.06	24.2245	1.21	0.18	0.41	542	279	2.52	2.89
293 K	98.01	24.2250	1.26	0.19	0.41	584	266	2.49	2.90

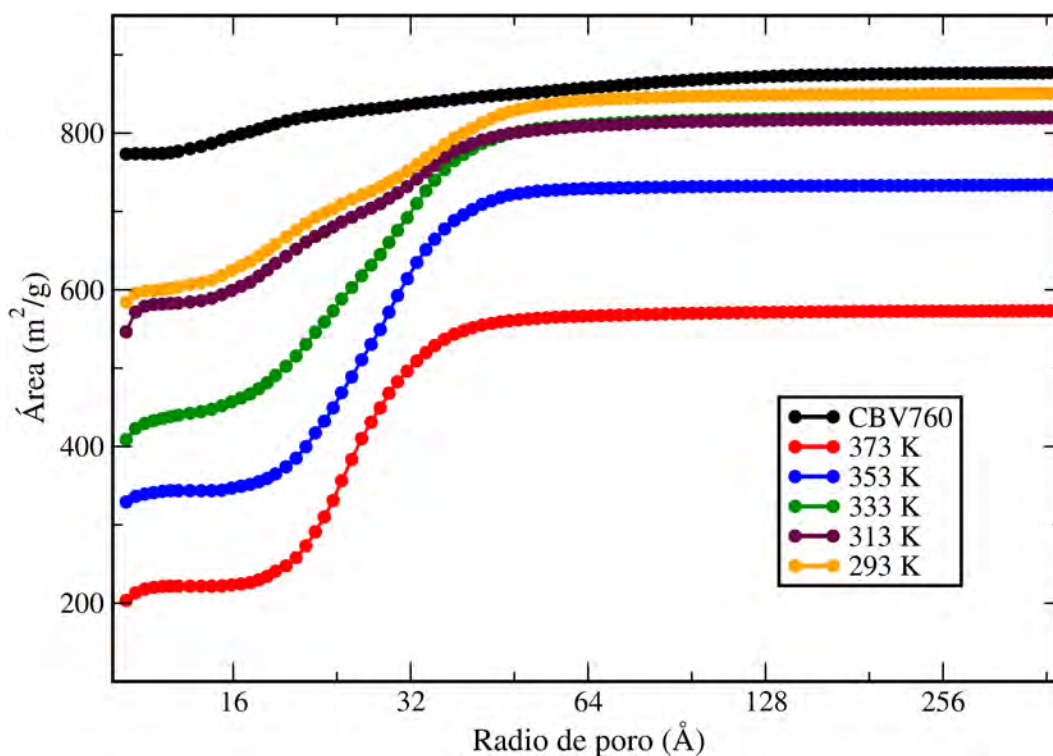


Figura 2-10: Área acumulativa de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la temperatura del tratamiento, hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

El tratamiento a 373 K fue el que más comprometió la cristalinidad del material, pues disminuyó hasta el 47.85 %. Como en el caso del tratamiento en función de la concentración de amoníaco, la cantidad de átomos de aluminio en la celda unitaria no se vio afectada con la temperatura, pues el promedio se mantuvo en 1.16 átomos por unidad de celda.

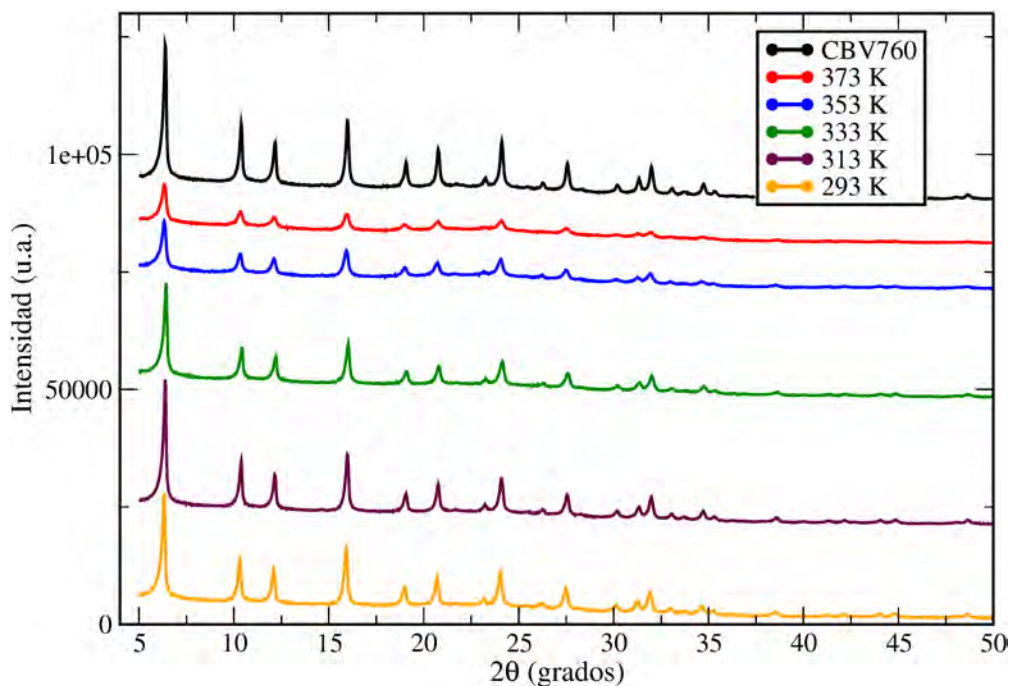


Figura 2-11: Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de la temperatura del tratamiento.

2.2.3. Transformación pseudomórfica en función de los agentes de hinchado micelar.

Con base en los resultados preliminares del estudio de la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 en función de la concentración de amoníaco en el medio de reacción y en función de la temperatura del tratamiento, se seleccionaron las condiciones para realizar el estudio en el cual se evaluaron diferentes moléculas orgánicas usadas como agentes de hinchado micelar. Al adicionar las moléculas de naturaleza hidrofóbica, éstas deberían acumularse preferencialmente al interior de las micelas, hinchándolas desde adentro [21]. En la figura 2-12 se muestran las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 en donde se adicionaron diferentes moléculas para aumentar la distribución de tamaño de poro.

Cuando el procedimiento se llevó a cabo sin agente de hinchado, se logró una distribución de poros más estrecha entre los 16 Å y los 24 Å, además de evidenciarse la ausencia de un bucle de histéresis en la isoterma de adsorción. En todos los casos en los cuales se utilizó un agente de hinchado, se presentó un bucle de histéresis tipo H2b, el mismo que se observó en el estudio en función de la temperatura. El material obtenido cuando se usó benceno como agente de hinchado, fue el que presentó un mayor volumen de adsorción de nitrógeno. Las

distribuciones de tamaño de poro que se alcanzaron con los agentes de hinchado son más amplias, lo cual quiere decir que el material abarca poros entre los 16 Å y los 64 Å.

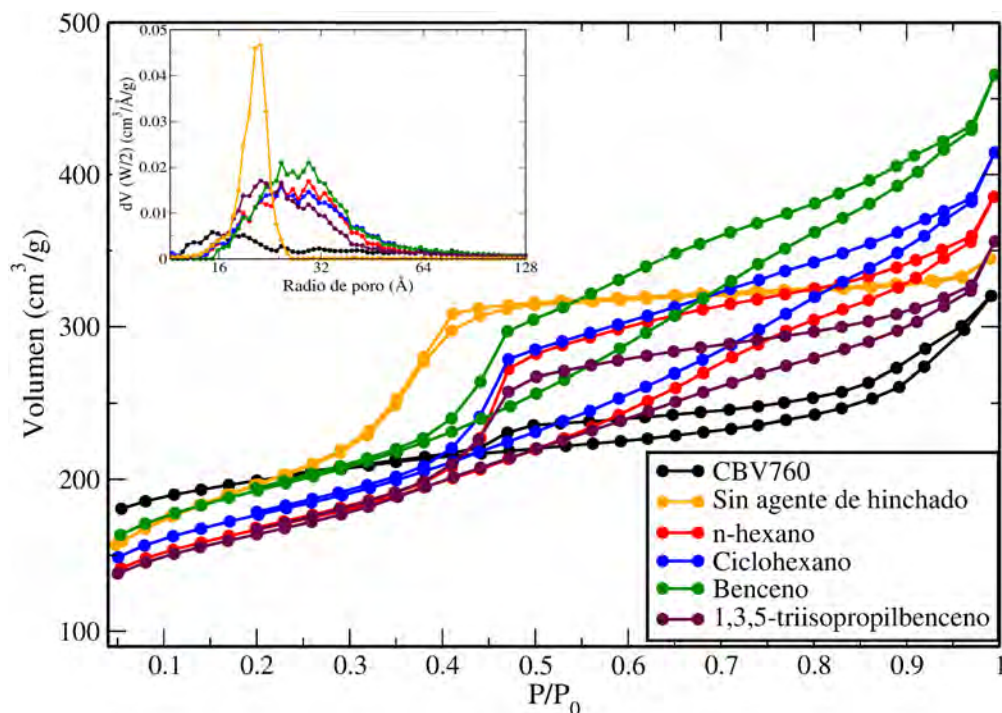


Figura 2-12: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado.

El volumen acumulativo de poro de todos los materiales se presenta en la figura 2-13. En todos los casos la mesoporosidad del material aumentó con respecto al catalizador de partida, siendo el tratamiento con benceno el que presentó el mayor volumen de mesoporos ($0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$). La isoterma muestra que además en esta muestra la distribución de poros es más amplia. La estructura microporosa del catalizador de partida se vio afectada en todas las muestras obtenidas, disminuyendo el volumen de microporos hasta $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ en promedio.

Los materiales obtenidos en el estudio en función de la temperatura, como los obtenidos utilizando los agentes de hinchado, presentan un bucle de histéresis H2b. Durante la adsorción, la acumulación de la fase condensada ocurre inicialmente en los poros más pequeños y luego en los de mayor tamaño [9]. Durante la desorción, en cambio, el gas previamente adsorbido en los poros más grandes no puede evaporarse a la presión de equilibrio, porque los poros más pequeños aún están llenos de nitrógeno condensado, bloqueando el tránsito de nitrógeno a la fase gaseosa [17]. Por esta razón, sólo hasta que la presión relativa es lo suficientemente baja como para que se desocupen los poros más pequeños, se logra la desorción de todo el

nitrógeno condensado. Esto corresponde al paso descendente que se observa en estas series durante la curva de desorción, el cual concluye con el cierre del bucle de histéresis y el vaciado repentino del nitrógeno contenido tanto en los poros grandes como en los pequeños [18].

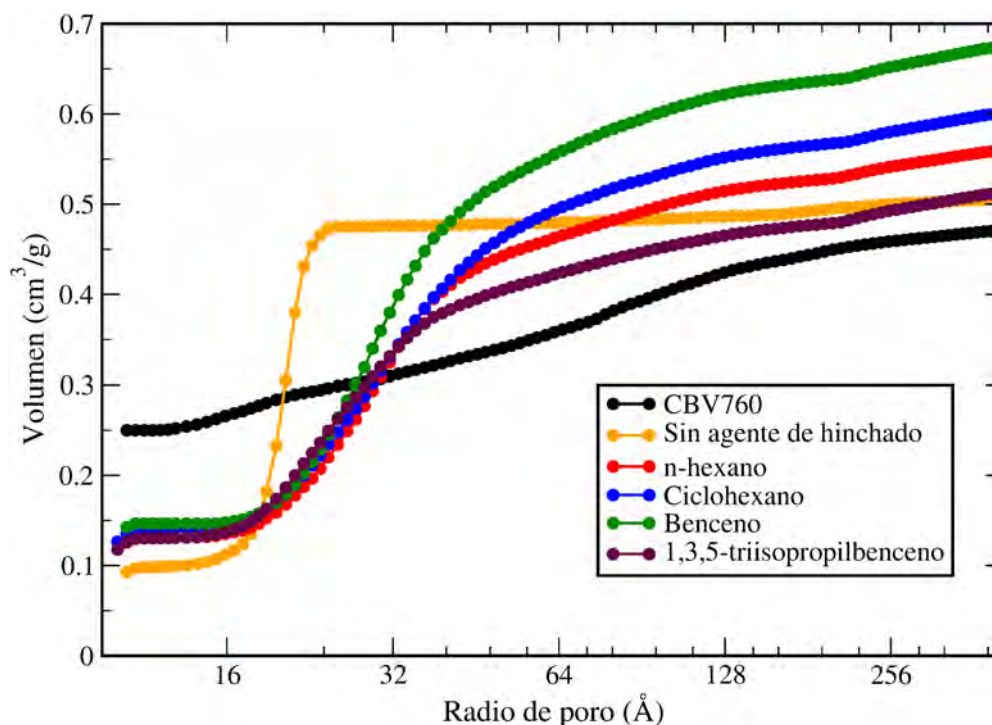


Figura 2-13: Volumen acumulado de poro de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado, hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

Debido a la introducción adicional de mesoporos, la red microporosa del material se vio afectada después de realizar el tratamiento con diferentes moléculas usadas como agente de hinchado. En la mayoría de los casos el área de los microporos disminuyó en promedio hasta los 402 m²/g, a excepción de la muestra obtenida sin agente de hinchado en el medio, la cual disminuyó el área hasta los 284 m²/g. Este resultado indica de alguna forma que las moléculas utilizadas como agente de hinchado ayudan a preservar la naturaleza zeolítica del material, conservando la red microporosa del catalizador de partida.

La dimensión fractal hallada con los datos de la curva de desorción aumentó en todos los casos, contrario a la dimensión fractal de la curva de adsorción la cual disminuyó (2.50 → 2.48) para el tratamiento donde se usó ciclohexano como agente de hinchado. En el tratamiento con benceno la dimensión fractal calculada fue la misma que la del catalizador de partida (2.50). Estos valores tan cercanos indican que el fenómeno de adsorción es muy similar en los 3 materiales, pero presentan un mecanismo de desorción diferente, por lo cual

a pesar de tener valores de dimensión fractal cercanos en el caso de la adsorción (2.50, 2.48 y 2.50), presentan una diferencia en los valores hallados con los datos de desorción (2.58, 284 y 2.83). Las diferencias en estos valores indican que probablemente existen fenómenos de *pore-blocking*/percolación o de cavitación (capítulo 1).

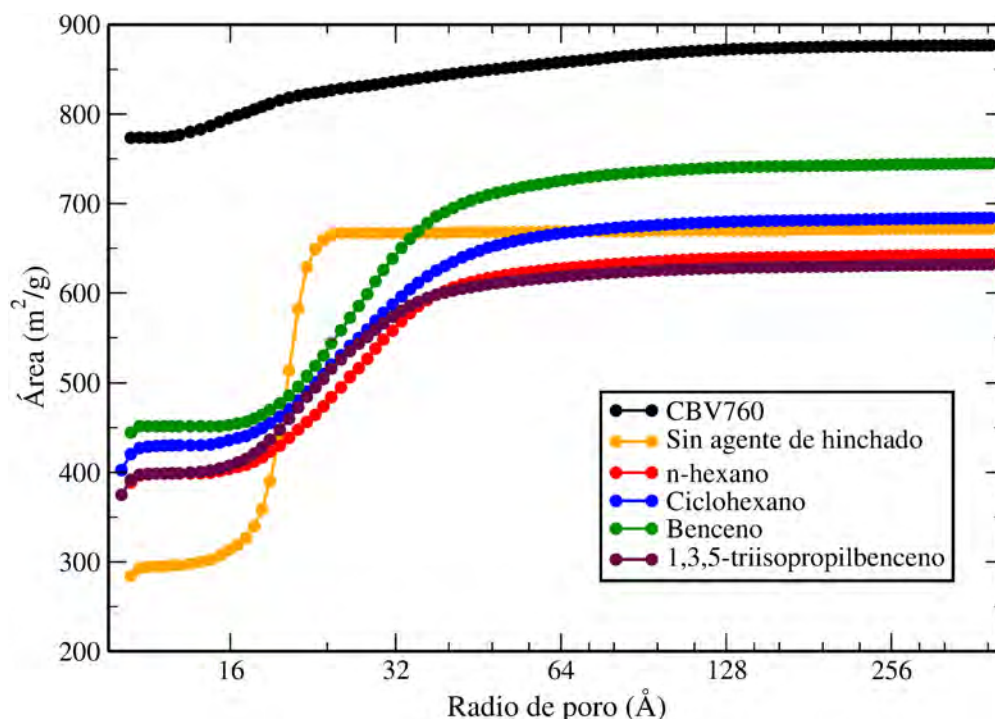


Figura 2-14: Área acumulativa de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado, hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

La interconectividad de los poros de los materiales obtenidos se evaluó por medio de la metodología propuesta por Thommes et.al. [22][23] (capítulo 1), en la cual se escaneó el bucle de histéresis (*Scanning curve*) en diferentes valores de presión relativa (P/P_0) con el fin de observar el comportamiento del fenómeno. En la figura 2-15 se observa la *Scanning Curve* del material obtenido con n-hexano como agente de hinchado. Los barridos sobre el bucle de histéresis se hicieron en las presiones relativas (P/P_0) de 0.80, 0.68 y 0.59. Cuando se cortó el bucle de histéresis en forma paralela a la parte superior de la isoterma, se evidenció la interconectividad de los poros debido a que sigue presentando una histéresis en la isoterma de adsorción (capítulo 1). En el caso de haber poros que no estén conectados en el material, se observaría que al tomar la isoterma hasta cierta presión relativa, no habría un corte sobre el bucle de histéresis, por lo cual en este caso los datos de adsorción y de desorción serían los mismos. La interconectividad se evaluó en todos los catalizadores, a excepción del obtenido del tratamiento sin agente de hinchado y del material de partida. En todos los casos se presentó interconectividad en los poros generados por la transformación pseudomórfica.

Tabla 2-3: Propiedades cristalinas y texturales de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760 con diferentes agentes de hinchado.

Muestra	Cristalinidad (%)	Tamaño de C.U. (Å)	Átomos de aluminio por C.U.	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_f ads.	D_f des.
CBV760	100	24.2264	1.41	0.25	0.22	774	106	2.50	2.58
Sin agente	22.45	24.2297	1.74	0.09	0.42	284	388	2.79	2.79
n-hexano	36.08	24.2136	0.11	0.13	0.43	389	252	2.52	2.87
Ciclohexano	40.14	24.2237	1.13	0.13	0.47	402	282	2.48	2.84
Benceno	44.90	24.3392	12.81	0.14	0.53	443	303	2.50	2.83
1,3,5-TiPB	27.18	24.2138	0.13	0.12	0.39	375	259	2.56	2.86

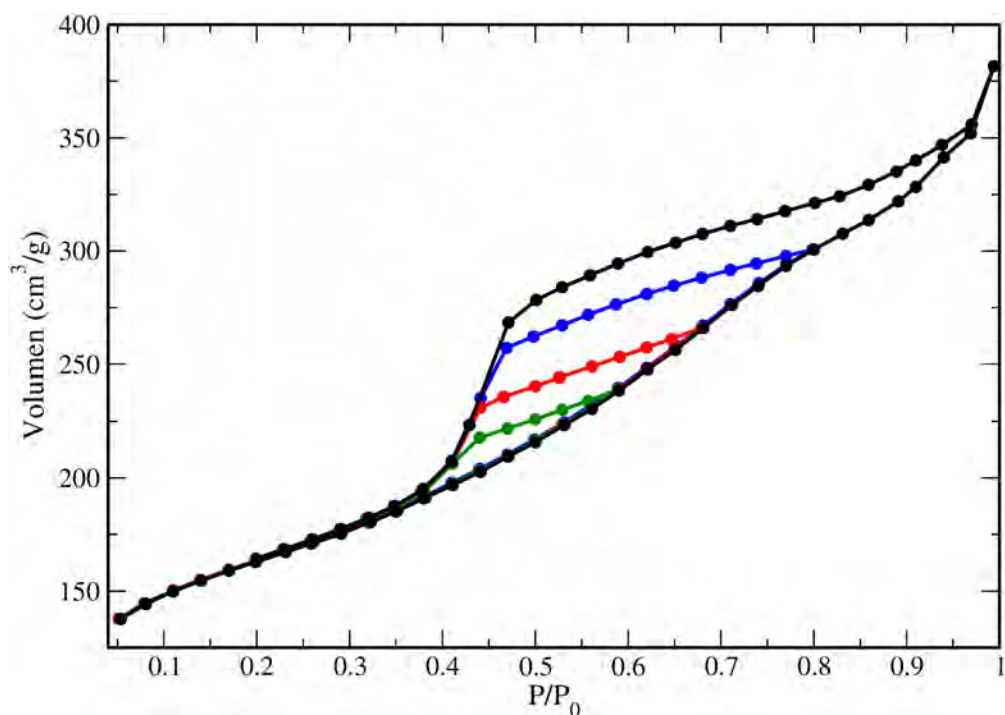


Figura 2-15: *Scanning Curve* de la isoterma de adsorción de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760 con n-hexano como agente de hinchado.

En la figura 2-16 se observa que la cristalinidad disminuyó por debajo del 50 % en todos los materiales obtenidos después del tratamiento con diferentes agentes de hinchado. Los catalizadores obtenidos sin agente de hinchado y con TiPB presentaron una estructura cristalina más deteriorada (22.45 % y 27.18 % respectivamente). La cantidad de átomos de aluminio en la red cristalina se mantuvo más o menos constante después de los tratamientos, a excepción de la muestra obtenida con n-hexano que presentó un valor de 0.11 átomos de aluminio por celda unitaria y del extraño caso de la muestra obtenida en la que se usó benceno como agente de hinchado, en la cual aumentó este valor hasta los 12.8 átomos de aluminio por cel-

da unitaria. Hasta el momento no se tiene una explicación clara del incremento de aluminio en la red cuando se usó el benceno en la transformación.

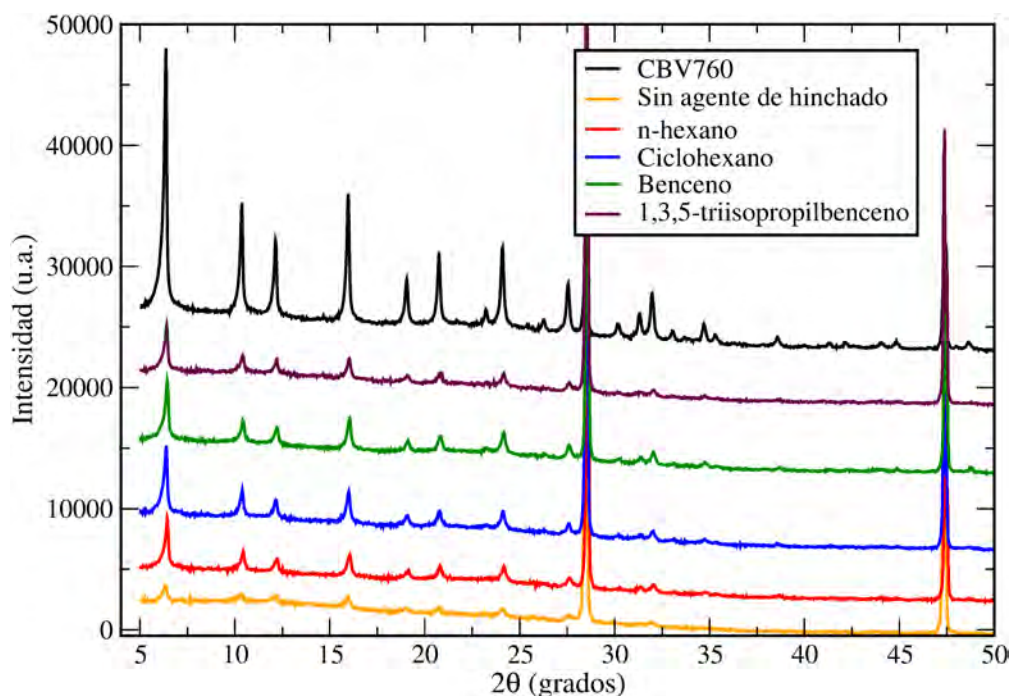


Figura 2-16: Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado.

En la figura 2-17 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas sin agente de hinchado, con n-hexano y con benceno. En las 3 muestras se observa la formación de una fase mesoporosa alrededor de los cristales de zeolita, a diferencia que en la muestras tratadas con n-hexano y con benceno, la fase mesoporosa formada es más pronunciada y evidente al contraste blanco con el haz de electrones. En la muestra que fue transformada con benceno se observa que la distribución de tamaños de poro es mucho más amplia como lo indica la histéresis. También se observa que con n-hexano los poros son más amplios que sin n-hexano. De la misma forma que en el tratamiento en función de la concentración de amoníaco, se observa como los materiales después del tratamiento alcalino, preservan la forma microscópica de la zeolita original, aunque con los bordes mucho más deteriorados [1].

Hay una clara diferencia entre la fase mesoporosa formada cuando se usó n-hexano y benceno como agentes de hinchado; en el caso del n-hexano esta fase es más homogénea que en el caso donde se usó benceno, la cual tiende a formar agregados tubulares desordenados. La diferencia en estas dos fases mesoporosas formadas, probablemente se debe a la naturaleza geométrica de las moléculas, pues en un caso el agente de hinchado es lineal (n-hexano) y en

el otro es un anillo aromático (benceno).

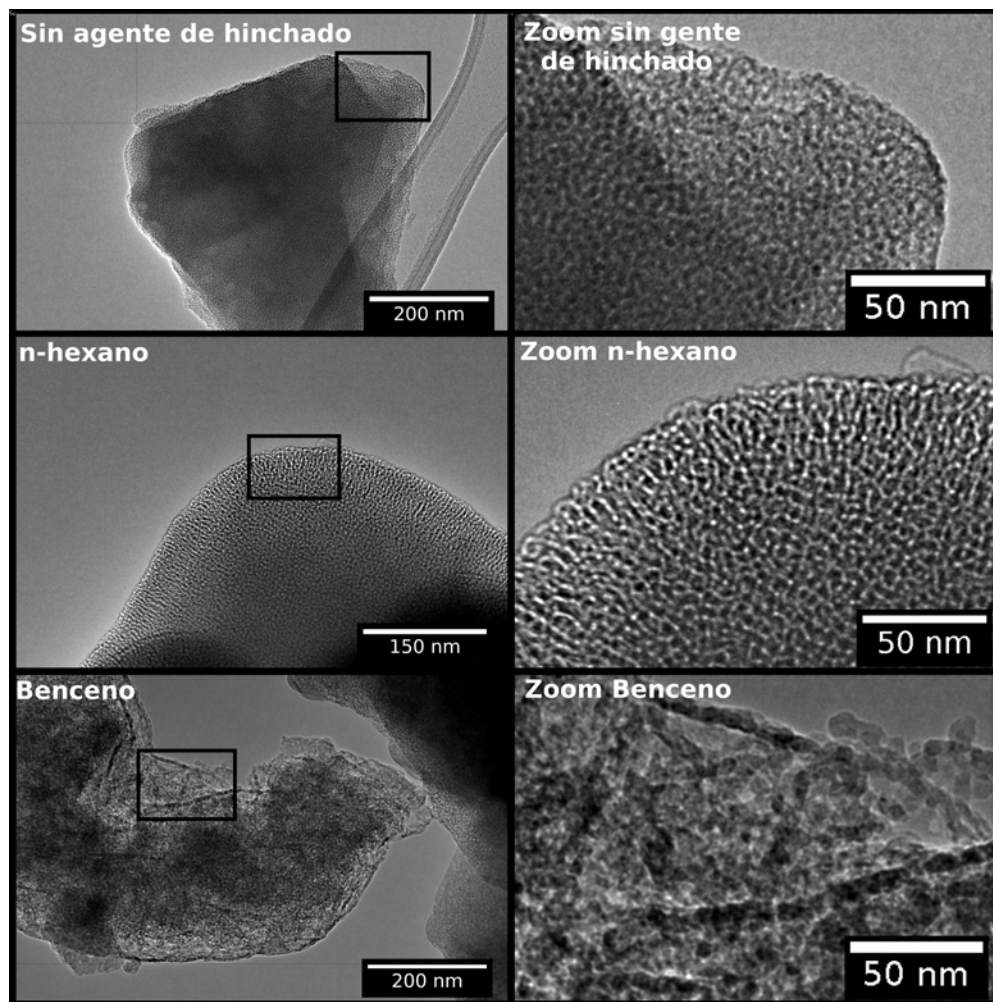


Figura 2-17: Imágenes de microscopía electrónica de los catalizadores resultantes de la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 con diferentes agentes de hinchado (n-hexano y benceno).

Los resultados para la transformación pseudomórfica, en todos los casos estudiados; concentración, temperatura y agentes de hinchado, se pueden interpretar por analogía a lo que se sabe de la síntesis de MCM41 [3][4]. A los niveles de aluminio de la zeolita de partida, el tratamiento alcalino es efectivo porque la densidad de carga negativa en el material es lo suficientemente baja para permitir el ataque de los iones hidróxido, un proceso que ocurre de forma similar a la disolución de sílice en medio básico [20]. Esto explica la disminución del volumen de microporos y de las intensidades en los difractogramas de rayos X.

La actividad catalítica de todos los catalizadores obtenidos a partir de la transformación pseudomórfica de la zeolita CBV760 se llevó a cabo en el *test* de *cracking* de 1,3,5-triisopropil

benceno (figura 2-18) [24][25][26]. El principal producto de la reacción fue el propileno, por lo cual se escogió para seguir la reacción como ya se discutió en el capítulo 1.

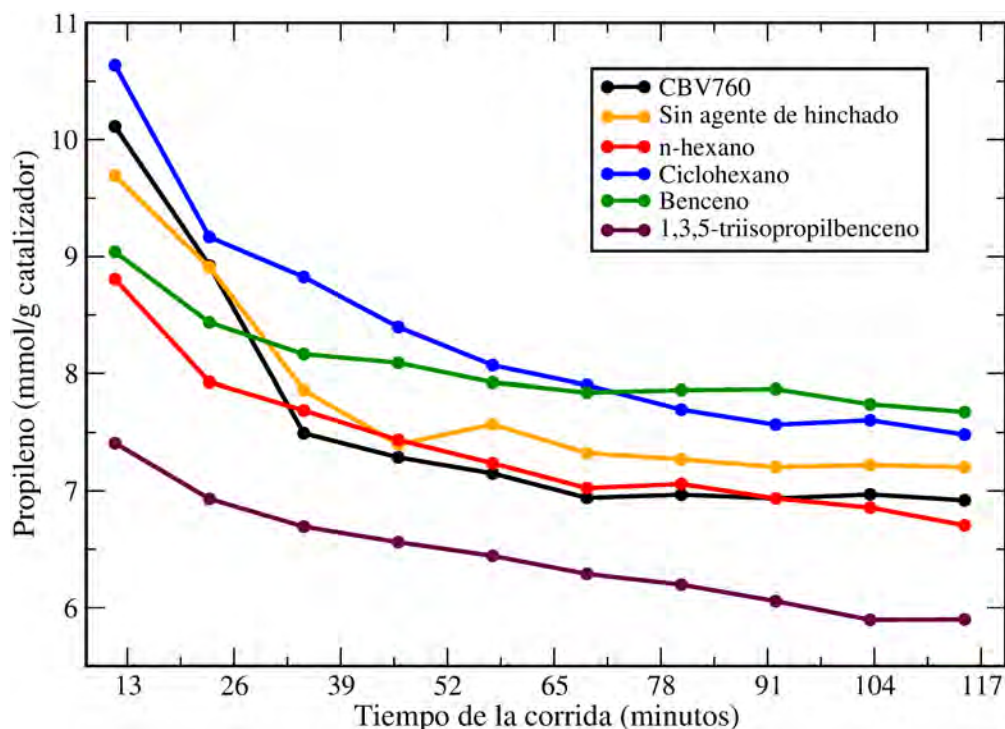


Figura 2-18: Resultados de actividad catalítica en el *test* de *cracking* de TiPB de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado.

Todos los catalizadores obtenidos, a excepción del catalizador resultante del tratamiento con TiPB, mostraron un aumento en la actividad. La muestra obtenida con ciclohexano en el medio de reacción alcanzó la mayor producción de propileno. Todos los catalizadores mostraron una progresiva desactivación la cual fue más evidente en los primeros minutos de la reacción, probablemente por la formación de coque en los sitios más activos o más accesibles (38-39).

El *cracking* de la molécula de TiPB depende directamente del contenido de aluminio en la estructura del catalizador (acidez) [27], por lo cual según los resultados de rayos X, la muestra obtenida a partir de usar benceno como agente de hinchado debería presentar una mayor actividad, lo cual no fue totalmente evidente, pero sí fue la segunda muestra con mayor conversión. Las muestras que presentaron una producción más alta de propileno son las que tienen un mayor volumen de mesoporos, en este caso son las muestras que fueron tratadas con ciclohexano y benceno ($0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente). Este aumento disminuye los problemas de difusión de la molécula de TiPB a través de los poros de la estructura del

catalizador, lo cual disminuye los tiempos de residencia y evita reacciones secundarias [24]. La baja actividad del material obtenido a partir del tratamiento con TiPB como agente de hinchado, tuvo el menor rendimiento probablemente porque de los materiales obtenidos, este presentó el menor volumen de mesoporos ($0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$).

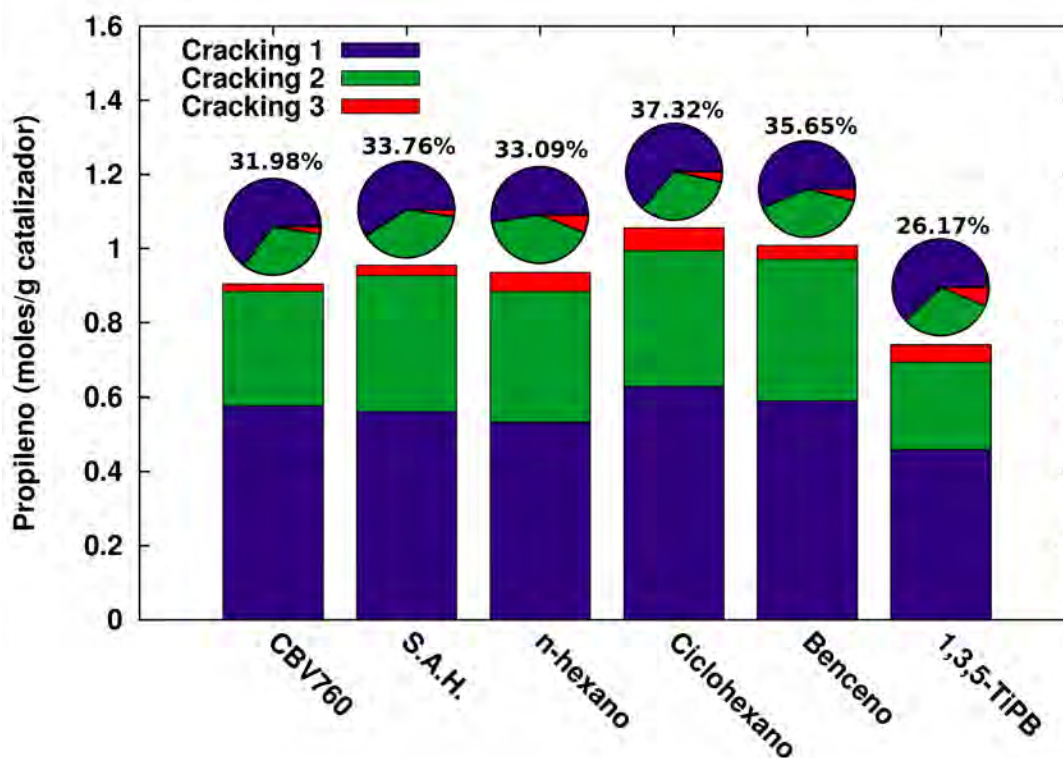


Figura 2-19: Productividad total de propileno en el *test* de *cracking* de TiPB de la zeolita comercial CBV760 y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta en función de diferentes agentes de hinchado.

La figura 2-19 muestra la producción total de propileno de todos los catalizadores en el *test* de *cracking* de TiPB con el aporte de cada uno de los rompimientos (1, 2 y 3) los cuales se determinaron por medio de la función aromática (capítulo 1). Como ya se discutió anteriormente, la muestra obtenida del tratamiento con ciclohexano fue la que presentó una mayor producción de propileno. Este catalizador mostró la mayor producción de propileno procedente del rompimiento 1 de la molécula de TiPB, lo cual da indicio de que la molécula entra más fácil en la estructura del material hasta los sitios ácidos (sitios que contienen aluminio), por lo cual se evidenciaron mejoras en la accesibilidad de este catalizador.

Como se expuso en el capítulo 1, el rompimiento 2 depende del número de moléculas resultantes del rompimiento 1, y de la misma forma el rompimiento 3 depende de las moléculas

que son producto del rompimiento 2. Bajo esta hipótesis se espera que el catalizador obtenido con ciclohexano tenga el mayor rompimiento 3, lo cual es evidente en la figura 2-19. A pesar de que todos los catalizadores aumentaron la productividad total de propileno (a excepción de la muestra obtenida con TiPB), este aumento no es significativo (5.34 % en el mejor de los casos) en comparación a lo esperado de los resultados de las caracterizaciones por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica. Una posible explicación de este fenómeno es que la fase mesoporosa que se formó alrededor de los cristales de zeolita es pobre en átomos de aluminio, los cuales son los protagonistas en el *cracking* del TiPB.

2.3. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron exitosamente materiales mesoporosos a partir de la transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV760. Estos materiales se alcanzaron a partir de 3 metodologías diferentes; I) evaluación de la concentración de amoníaco en el medio de reacción, II) variación de la temperatura del tratamiento y III) por medio del uso individual de 4 moléculas orgánicas en el medio de reacción con el fin de aumentar la distribución de tamaño de poro de los catalizadores. Los resultados de esta última metodología son novedosos y no se han reportado previamente en ciencia de zeolitas. Mediante el estudio del tratamiento en función de la concentración, se determinó que el rango óptimo para obtener buenos resultados se encuentra en una concentración de amoníaco entre 0.10 M y 0.20 M. El tratamiento en función de la temperatura mostró que el rango adecuado de trabajo está entre los 333 K hasta los 353 K. En los catalizadores obtenidos a partir del estudio en función de la temperatura y de los agentes de hinchado, se observó una transición en el bucle de histéresis de adsorción de H4 a H2b. Por medio de los experimentos del escaneo de la histéresis de adsorción (*Scanning Curve*) se determinó que los poros dentro de la estructura de los materiales están interconectados. La fase mesoporosa introducida por medio de la transformación pseudomórfica probablemente contiene aluminio en la estructura, debido a que estos catalizadores son activos en el *cracking* de TiPB. La adición de ciclohexano en el medio de reacción, aumentó en gran medida el volumen de mesoporos con respecto al material de partida. De la misma manera este catalizador exhibió la mayor producción de propileno y una mejora en la accesibilidad en el *test* de *cracking* de TiPB.

2.4. Bibliografía

- [1] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, and J. Garcia Martinez, "Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41" *Chem. Commun.*, vol. 51 pp. 8900-8911, 2015.
- [2] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024-6036, 1998.
- [3] J. S. Beck, K. D. Schmitt, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, "New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," no. 14, pp. 10834-10843, 1992.
- [4] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, and G. J. Millar, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41," *Zeolites*, vol. 5885, no. 95, pp. 2075-2090, 1996.
- [5] P. A. Monson, "Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory" *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.
- [6] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [7] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. Aragon-Quiroz, Y. S. Ruíz-Cardona, A. R. Domínguez-Monterroza, and C. A. Trujillo, "Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 260-267, 2017.
- [8] L. T. Gibson, "Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5163-5172, 2014.
- [9] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [10] M. Jaroniec, M. Kruk, H. June, and R. Ryoo, "Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy," vol. 48, 2001.
- [11] D. Verboekend et al., "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, 2015.
- [12] K. Li, J. Valla, and J. Garcia-martinez, "Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking," pp. 46-66, 2014.
- [13] W.-D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Glaser, C. Reichenbach, and S. G. Ebbinghaus, "Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 108-112, Nov. 2013.
- [14] R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gérardin, W. Makowski, and M. Man, "Microporous and Mesoporous Materials Porosity of micro/mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite

- Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation,” vol. 170, pp. 243-250, 2013.
- [15] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, and R. Ryoo, “Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 718-723, 2006.
- [16] C. Trujillo, “Microporous and Mesoporous Materials Amorphization of USY zeolite induced by sodium chloride and high temperature steaming,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 168-175, 2016.
- [17] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V Neimark, “Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas,” no. c, pp. 756-764, 2006.
- [18] P. C. Ball and R. Evans, “On the Mechanism for Hysteresis of Gas-Adsorption on Mesoporous Substrates,” *Europhysics.Letters.*, vol. 4, no. 6, pp. 715-721, 1987.
- [19] N. Klomkliang, D. D. Do, and D. Nicholson, “Hysteresis Loop and Scanning Curves for Argon Adsorbed in Mesopore Arrays Composed of Two Cavities and Three Necks,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9355-9363, 2015.
- [20] W. Lutz, “Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties -A Case Revisited,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1-20, 2014.
- [21] J. H. Xiangfeng Jia, Jingfei Chen, Baogang Wang, Weimin Liu, “Molecular dynamics simulation of shape and structure evolution of preassembled cylindrical cetyltrimethylammonium bromide micelles induced by octanol,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 457, pp. 152-159, 2014.
- [22] J. Garcia-Martinez et al., “Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 11, pp. 3110-3115, 2014.
- [23] R. Cimino, K. A. Cychoz, M. Thommes, and A. V. Neimark, “Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 76-89, 2013.
- [24] Z. Qin et al., “A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite y for high-performance catalytic cracking,” *J. Catal.*, vol. 298, pp. 102-111, 2013.
- [25] S. Al-Khattaf, J. A. Atias, K. Jarosch, and H. De Lasa, “Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 triisopropylbenzene in FCC catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22-23, pp. 4909-4920, 2002.
- [26] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazyari, and A. A. Khodadadi, “Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 171-179, 2009.
- [27] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. González-Amaya, and C. A. Trujillo, “General aspects of zeolite acidity characterization,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 215, pp. 229-243, 2015.

3 Transformación pseudomórfica de la zeolita HY.

Abstract

In this chapter we will present the results of the pseudomorphic transformation of commercial zeolite CBV100 which was subjected to a previous treatment with citric acid. The catalysts obtained in the intermediaries steps (acid and basic treatment) were analyzed in order to follow the sequential advance of the transformation. X ray diffraction showed that acid treatment reduced the material crystallinity until 50 % with surprise of not substantially modifying the quantity of aluminum atoms in the crystal lattice. The results show a successful introduction of mesoporous in the zeolite HY, this was evidenced for the appearance of an adsorption hysteresis loop type H4, typical of a micropore/mesoporous system. The sample that was obtained by pseudomorphic transformation with n-hexane of the zeolite HY, presented the best textural properties. Electron microscopy images show the formation of a mesoporous phase type MCM41 after to do a pseudomorphic transformation. All catalysts obtained by the treatments were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic test of cracking of 1,3,5 triisopropylbenzene was used to evaluate the yield of the catalysts that were obtained by the pseudomorphic transformation as from those obtained by acid and basic treatment. Propylene was followed like main reaction product using gas chromatography.

Resumen

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos al someter la zeolita comercial CBV100 a una transformación pseudomórfica con un previo tratamiento con ácido cítrico. Los catalizadores obtenidos en los pasos intermediarios (tratamiento ácido y básico) fueron analizados para seguir el avance secuencial de la transformación. El análisis por difracción de rayos X mostró que el tratamiento con ácido cítrico disminuyó la cristalinidad del material hasta el 50 % con la sorpresa de no modificar sustancialmente la cantidad de átomos de aluminio en la red cristalina. Los resultados muestran una exitosa introducción de mesoporos en la zeolita HY la cual se evidenció en la aparición de un bucle de histéresis de adsorción tipo H4, típica de un sistema micro/mesoporoso. La muestra obtenida por medio de la transformación pseudomórfica con n-hexano de la zeolita HY, presentó las mejores

propiedades texturales. Las imágenes de microscopía electrónica evidenciaron la formación de una fase mesoporosa tipo MCM41 sobre la superficie de las partículas de la zeolita HY después de realizar la transformación pseudomórfica. Todos los catalizadores obtenidos se caracterizaron por medio de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. El *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5 triisopropilbenceno (TiPB) se utilizó para evaluar el desempeño de los catalizadores obtenidos por medio de la transformación pseudomórfica como de los obtenidos por el tratamiento ácido y básico. El propileno se siguió como principal producto de la reacción por medio de cromatografía de gases.

3.1. Parte experimental

La transformación pseudomórfica de la zeolita comercial CBV100 se llevó a cabo basándose en los resultados del capítulo 2. La zeolita comercial CBV100 se comercializa en forma sódica (NaY) [1], por lo cual fue necesario realizar tres intercambios iónicos con nitrato de amonio para obtener la forma amoniacal de la zeolita Y (NH_4Y), con el fin de evitar pasos adicionales posteriores. A 5,00 g de CBV100 se le adicionaron 100,0 mL de una solución de NH_4NO_3 (1.5 M, 20 cm^3/g zeolita), y se trató la mezcla a reflujo por dos horas. Se recuperó el sólido por filtración y se repitió el intercambio iónico dos veces más. El sólido fue lavado con abundante agua y secado en una estufa con ventilación mecánica a 353 K, se calcinó posteriormente en una atmósfera de aire a 823 K. Luego se marcó como HY [2].

Como se describió en el capítulo 1, la zeolita HY tiene una relación de Si/Al muy baja (3.8) por lo cual antes de llevar a cabo la transformación pseudomórfica se realizó un tratamiento ácido con el fin de disminuir la cristalinidad y la cantidad de aluminio en la red y así facilitar el ataque alcalino. En este paso se tomaron 4,00 g de HY y se trataron con 56,00 mL de una solución de ácido cítrico 0.37 M, concentración que fue optimizada en trabajos previos del grupo de investigación para lograr disminuir la cristalinidad aproximadamente hasta el 50 %. El tratamiento se efectuó a temperatura ambiente (293 K) y con agitación magnética (500 rpm) por 30 minutos. El sólido recuperado y lavado se secó a 353 K y se calcinó a 823 K.

A continuación se describe la metodología que se siguió en la transformación pseudomórfica de la HY. Se pusieron 3,00 g de la zeolita HY tratada con ácido cítrico 0,37 M en las condiciones antes descritas, en un reactor de teflón que contenía 0,200 g de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTACl) al 30 %, 44.00 mL de amoníaco 1,850 M, y 6,00 mL de agua destilada. La mezcla se trató a 373 K durante 16 horas a la presión interna autogenerada. Luego de dejar enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido blanco por filtración al vacío y se procedió a lavarlo con agua repetidamente hasta alcanzar pH neutro en los filtrados. El residuo se secó a 353 K y finalmente se calcinó a 823 K durante 6 horas. Se prepararon además las siguientes muestras para conocer el avance secuencial de la reacción: en ausencia del surfactante CTACl (tratamiento básico), y en presencia del CTACl con una carga de

0,500 g de n-hexano como agente de hinchamiento. La zeolita comercial CBV100 se obtuvo de *Zeolyst International* y el CTACl utilizado fue de uso comercial.

La morfología de los catalizadores se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), para ello se usó un microscopio Tecnai F30 FEG FEI (200 kV). Las isotermas de adsorción de nitrógeno se tomaron en un Autosorb-1C de Quantachrome a 77 K, la desgasificación de las muestras se llevó a cabo durante 10 horas a 623 K en vacío. La distribución de tamaño de poro, el área total, y el volumen de micro/mesoporos se determinaron a través de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) [3][4] con un *kernel* de adsorción en poros cilíndricos y esféricos, haciendo uso únicamente de los datos de adsorción. La dimensión fractal se determinó por medio del método propuesto por Sandoval et.al. [5] tanto con los datos de adsorción, como con los de desorción. Los difractogramas de rayos X se adquirieron en un difractómetro X/pert PRO MPD de la casa Panalytical con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ y una configuración Bragg-Brentano. La cristalinidad de los catalizadores se calculó por medio de la norma ASTM D-3906-03 y el tamaño de unidad de celda con la norma ASTM D-3942-03. Los difractogramas se tomaron de 5° a 50° (2θ).

Test catalítico

Los catalizadores obtenidos a través de la transformación pseudomórfica de la zeolita HY se evaluaron en el *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB) [6][7][8]. El TiPB se alimentó por medio de un saturador con flujo de nitrógeno gaseoso, ubicado dentro de una estufa a temperatura constante (373 K). La reacción se llevó a cabo a 723 K con condiciones de exceso de TiPB a través de los catalizadores. El propileno se siguió como principal producto de *cracking* del TiPB por medio de cromatografía de gases. En la figura 1-13 del capítulo 1 se muestra la descripción gráfica del montaje experimental y la introducción a este *test* catalítico.

3.2. Resultados y discusión

En la figura 3-1 se muestran las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de la zeolita HY, de la transformación pseudomórfica de ésta, y de las muestras preparadas para estudiar la reacción. La zeolita HY muestra una isoterma de adsorción tipo I, la cual es característica de materiales que sólo tienen poros con diámetro menor a 2 nm, es decir que tienen una red microporosa con una estructura muy definida [9]. En la isoterma de adsorción de esta zeolita se observa la adsorción de gases a presiones relativas bajas (P/P_0), lo que confirma la alta microporosidad de este material el cual puede adsorber moléculas de nitrógeno incluso a presiones tan bajas como 10^{-6} [9][10]. El material resultante de someter la zeolita HY a un tratamiento ácido, conservó el mismo tipo de isoterma de adsorción pero con una notable disminución en el volumen de adsorción, lo cual es efecto de la pérdida

de microporosidad por la destrucción de la red cristalina [11][12]. El tratamiento con ácido cítrico generó una disminución en el volumen de los microporos desde $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una pérdida total en el área de microporos de $794 \text{ m}^2/\text{g}$ (tabla 3-1). En la distribución de tamaño de poro se observa que el tratamiento ácido generó poros en el rango de los 16 \AA (radio de poro), los cuales probablemente aparecieron por la destrucción de la red o hacen parte del material amorfo remanente de la destrucción de ésta [13][14].

En el siguiente paso de la transformación, el catalizador fue sometido a un procedimiento experimental igual que en el procedimiento de la transformación pseudomórfica, con la excepción de no tener CTACl en el medio de reacción. La isoterma tipo 1 del tratamiento alcalino mostró un aumento en el volumen de adsorción del material con un bucle de histéresis tipo H4; esta combinación isoterma-histéresis es típica de materiales que presentan un sistema micro/mesoporoso [9]. Los mesoporos generados con este tratamiento básico tienen radios en un rango amplio (25 \AA - 128 \AA) y pueden ser consecuencia de la remoción del material amorfo producto del previo tratamiento ácido, de la recristalización de la estructura en el medio básico de reacción o probablemente de la combinación de ambas [15][16][17][18][19]. La recristalización se evidencia en el aumento del área de los microporos con respecto a la muestra sometida al tratamiento ácido, pues el área de los microporos del material aumentó desde $587 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $1058 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 3-1: Propiedades cristalinas y texturales de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta con un previo tratamiento ácido.

Muestra	Cristalinidad (%)	Tamaño de C.U. (\AA)	Átomos de aluminio por C.U.	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_f ads.	D_f des.
HY	100	24.6174	40.98	0.35	0.02	1381	7	2.61	2.59
T. Ácido	48.32	24.5885	38.05	0.18	0.03	587	14	2.60	2.51
T. Ácido y básico	54.54	24.5998	39.20	0.25	0.12	1058	35	2.29	2.72
Transformación pseudomórfica	59.50	24.5906	38.26	0.23	0.12	817	83	2.57	2.82
T.P. Con n-hexano	61.80	24.6006	39.28	0.31	0.16	1106	98	2.61	2.81

En el material obtenido por transformación pseudomórfica el área de los microporos disminuyó con respecto al tratamiento básico desde $1058 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $817 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta pérdida se manifiesta en el aumento de la pendiente en la isoterma de adsorción entre las presiones relativas de $0.05 P/P_0$ y $0.45 P/P_0$ [9][20]. Las isotermas de adsorción de las muestras obtenidas por transformación pseudomórfica conservan la misma forma de la zeolita de partida y el

mismo bucle de histéresis de la muestra tratada en medio básico, con una gran diferencia: la introducción de una cantidad considerable de poros en el rango de 13 Å a 32 Å, siendo la muestra obtenida con la adición de n-hexano, la que presentó una distribución más ancha. Esta muestra también presentó el mayor volumen total de adsorción ($0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$) del cual $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ son parte de la mesoporosidad introducida por medio del tratamiento.

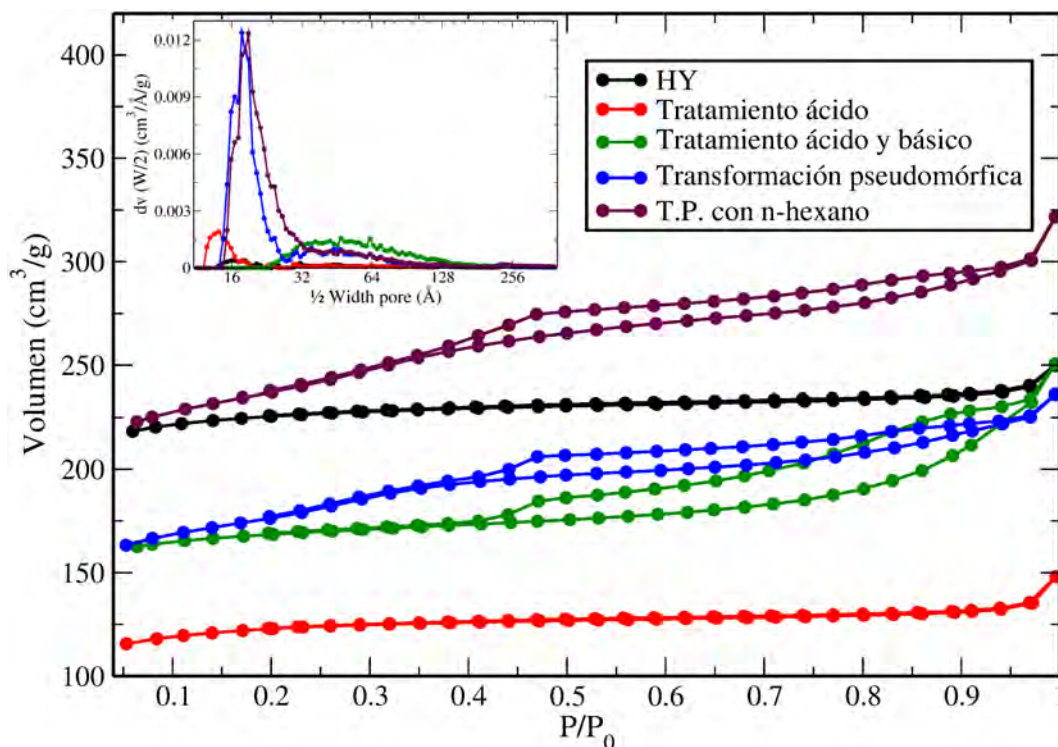


Figura 3-1: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica con un previo tratamiento ácido.

La muestra obtenida por transformación pseudomórfica con n-hexano presentó el volumen más alto de mesoporosidad ($0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$) (figura 3-2). Del mismo modo este catalizador tiene el mayor valor de área de microporos ($1106 \text{ m}^2/\text{g}$) después de la zeolita de partida ($1381 \text{ m}^2/\text{g}$) (figura 3-3). El tratamiento experimental en las muestras con transformación pseudomórfica fue exactamente el mismo, con la única diferencia que en una de las muestras se agregó 0.500 g de n-hexano, por lo cual se podría atribuir la mayor microporosidad que presenta esta muestra a la presencia del hidrocarburo. Éste agrandaría la micela formada por las moléculas de CTA [21].

En la tabla 3-1 se encuentran los valores de la dimensión fractal (D_f) hallados con el método propuesto por Sandoval et.al. [5]. Como se discutió en el capítulo 1, el valor de la D_f hallado con los datos de la curva de adsorción, es diferente al valor hallado con los valores de la

curva de desorción. La diferencia se debe a que las isothermas de adsorción de gases de los catalizadores presentan una histéresis producto de fenómenos como cavitación o *pore blocking* [3][22][23][24]. En los valores de D_f , tanto de adsorción como de desorción, se observa que ningún valor es mayor que 3, lo cual indica que los valores están en el rango esperado, es decir, entre las dimensiones topológicas 2 y 3 [5].

Los valores de la D_f hallados con la curva de adsorción son muy cercanos al valor de la zeolita de partida HY (2.61), con la excepción del valor de la muestra tratada con ácido, el cual disminuyó hasta 2.29, lo que significa que después del tratamiento ácido el nitrógeno adsorbido ocupó la tercera dimensión de una manera menos eficiente, ya que en este material la estructura microporosa se vio más afectada, disminuyendo hasta los 587 m²/g probablemente por la amorfización de la estructura inicial [25]. En el caso de los valores de D_f hallados con la curva de desorción, todos aumentan a excepción del valor de la misma muestra tratada con ácido. En éstos se observó que el valor más alto de D_f , lo presentaron las muestras obtenidas por transformación pseudomórfica (2.82 y 2.81), lo que evidenció que el gas adsorbido en la estructura del material ocupó el volumen de una manera más eficiente, es decir que estos materiales presentaron poros más grandes en comparación con el catalizador de partida.

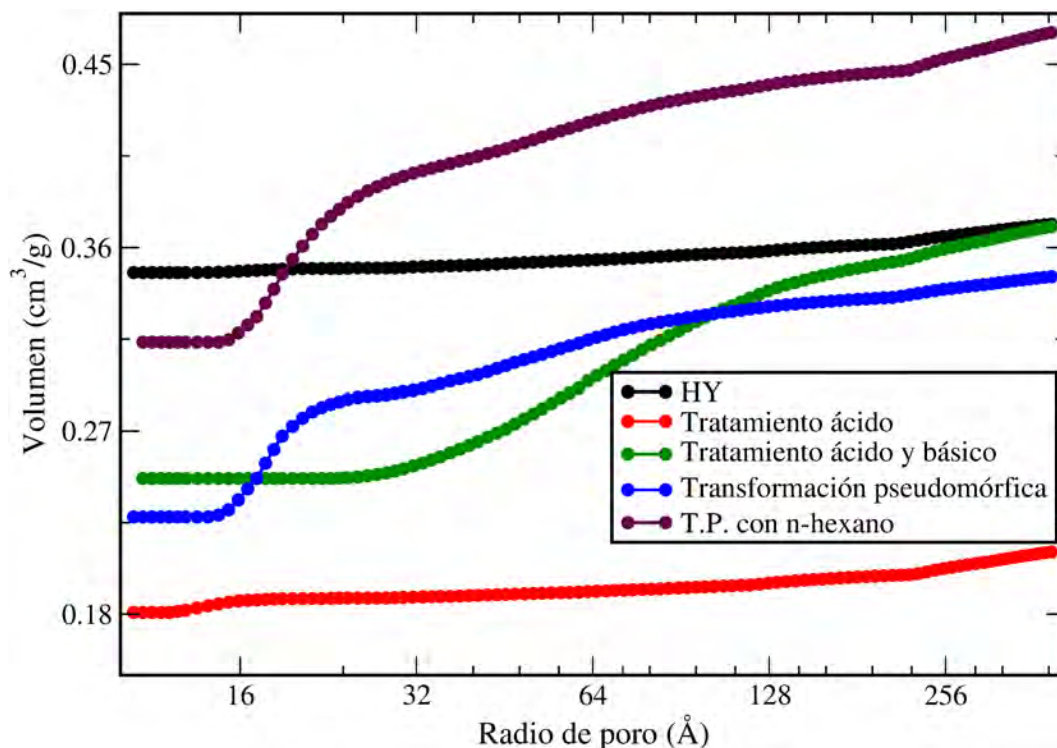


Figura 3-2: Volumen acumulado de poro de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica con un previo tratamiento ácido, hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

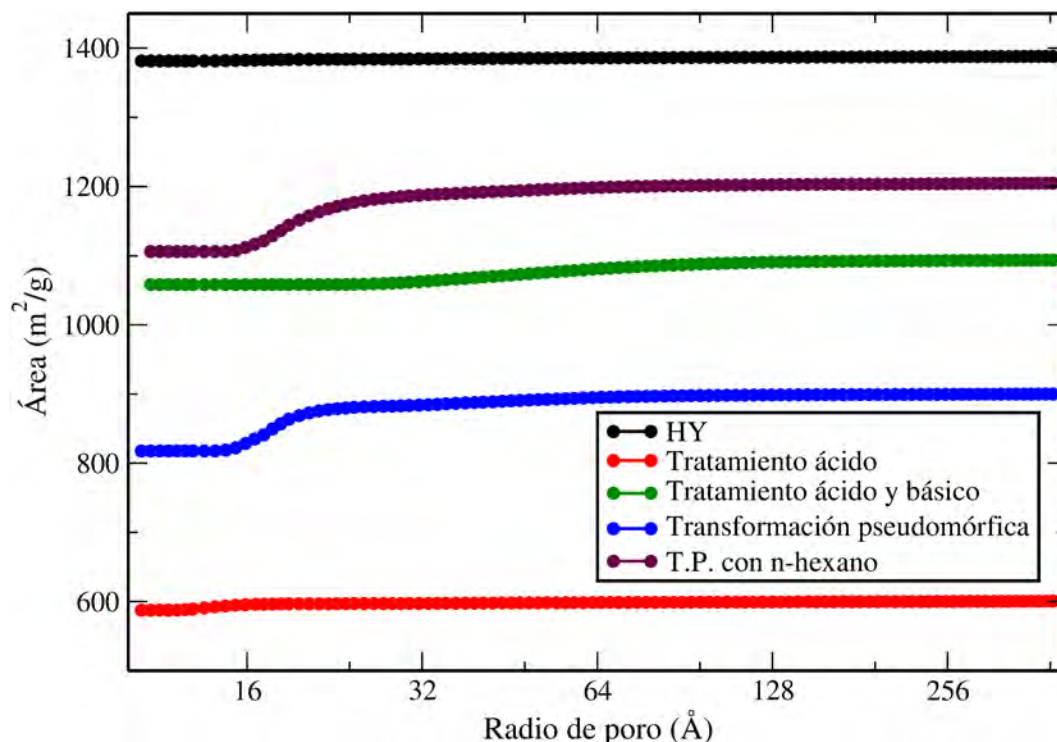


Figura 3-3: Área acumulativa de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica con un previo tratamiento ácido, hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

La cristalinidad de los materiales se calculó tomando el valor de la zeolita HY como el 100 %. En la figura 3-4 se muestra el difractograma de esta zeolita, los difractogramas de los materiales obtenidos por la transformación pseudomórfica, con y sin n-hexano, y de los materiales obtenidos por el tratamiento ácido y básico del material de partida. La tabla 3-1 muestra que el tratamiento ácido previó disminuyó la cristalinidad hasta el 48.32 %, siendo este tratamiento el que destruyó la estructura cristalina en mayor medida [1][25].

Los catalizadores obtenidos por medio de la transformación pseudomórfica, sin y con n-hexano, presentan los valores de cristalinidad más altos (59.50 % y 61.80 %), este último presentó la celda unitaria de mayor longitud (24.6006 Å). Esto implica que contiene más átomos de aluminio en la red cristalina, debido a que el enlace Al-O (191 pm) es mayor que el enlace Si-O (167 pm) lo que genera que el tamaño de la celda unitaria sea proporcional a la cantidad de aluminio en la estructura (capítulo 1) [1]. Contrario a lo esperado, la cantidad de aluminio no se vio considerablemente afectada después de los tratamientos con ácido y base, ni tampoco en los de transformación, pues este valor se mantuvo en promedio en los 38.70 átomos de aluminio por celda unitaria con respecto a los 40.98 átomos de la zeolita HY de partida.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para estudiar la estructura de la zeolita HY y de los catalizadores obtenidos después del tratamiento ácido, básico y de las transformación pseudomórfica con y sin n-hexano (figura 3-6). Las imágenes muestran diferencias notorias en la morfología de los catalizadores después de ser sometidos a los procedimientos experimentales. Las imágenes de la zeolita HY evidencian que las partículas presentan bordes definidos [26]; en el *zoom* presentado se observa parte de la red cristalina del material.

Después de someter la muestra al tratamiento con ácido cítrico, aparecen cavidades dentro del material, las cuales alcanzan tamaños aproximados de 21 nm como se muestra en el *zoom* de la imagen. Después del tratamiento los bordes de las partículas se ven afectados y ya no presentan la misma regularidad que tienen en la zeolita HY de partida [11][12][27].

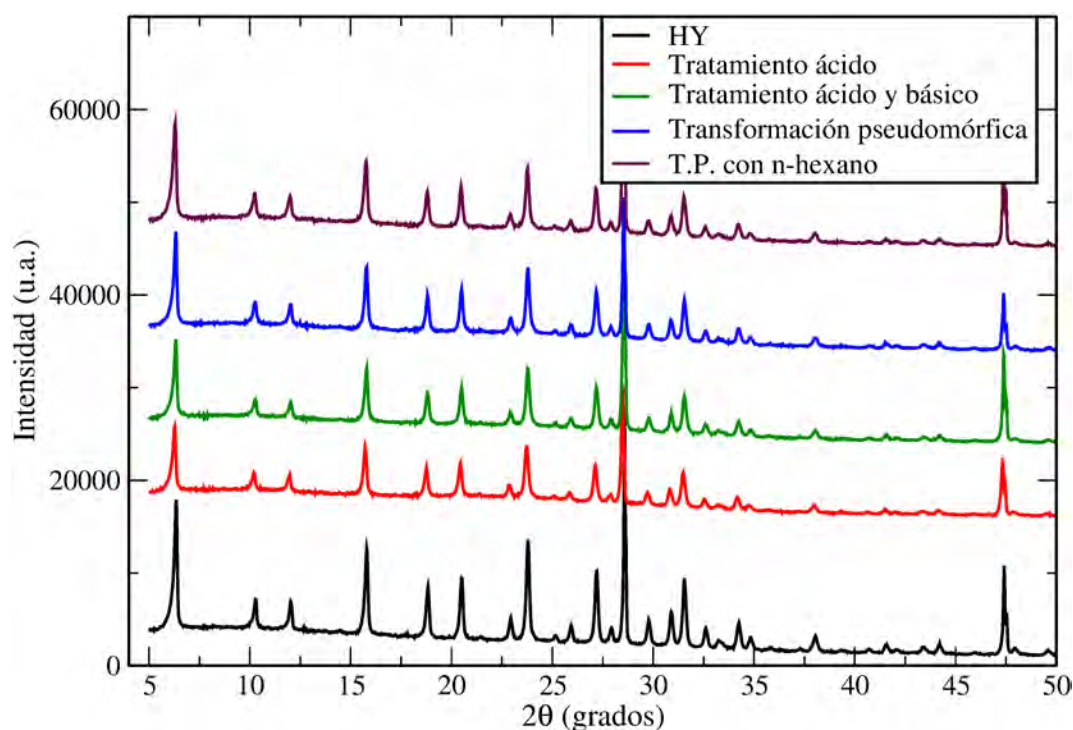


Figura 3-4: Difractogramas de rayos X de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica con un previo tratamiento ácido.

Como se discutió anteriormente, probablemente las cavidades formadas por el tratamiento ácido están tapadas por material amorfo generado de la destrucción de la estructura, por lo cual puede ser que el tratamiento básico durante 16 horas remueva este material hacia afuera de la red [31]. Las imágenes del material obtenido después del tratamiento básico muestran una porosidad que se evidencia como contraste blanco al haz de electrones. En las

micrografías se observa que el material conserva parte de la estructura inicial con algunas deformaciones en los bordes de la partícula, pero sin duda el resultado más evidente es la introducción de cavidades en el orden de los mesoporos.

La transformación pseudomórfica en ausencia de n-hexano generó una fase mesoporosa la cual creció sobre la superficie de las partículas de la zeolita. Esta fase mesoporosa tiene canales definidos con forma tubular característica de las micelas formadas por las moléculas de CTA y similar a la estructura tipo MCM41 [28][29][30].

En la transformación de la zeolita HY con n-hexano en el medio de reacción, se observa que se generaron mesoporos cilíndricos dentro de la estructura de la zeolita lo cual no se observó en la muestra anterior. No hay claridad suficiente de la explicación del efecto que tiene esta molécula orgánica sobre la estructura final.

La figura 3-5 muestra una imagen de la muestra obtenida por transformación pseudomórfica de la zeolita HY (sin n-hexano). En la imagen es evidente que dentro de una misma partícula coexisten la fase microporosa que es típica del material zeolítico y la fase mesoporosa amorfa formada en la superficie de la partícula. La micrografía es evidencia de que el tratamiento fue exitoso y se realizó una mesoestructuración de la zeolita HY de partida.

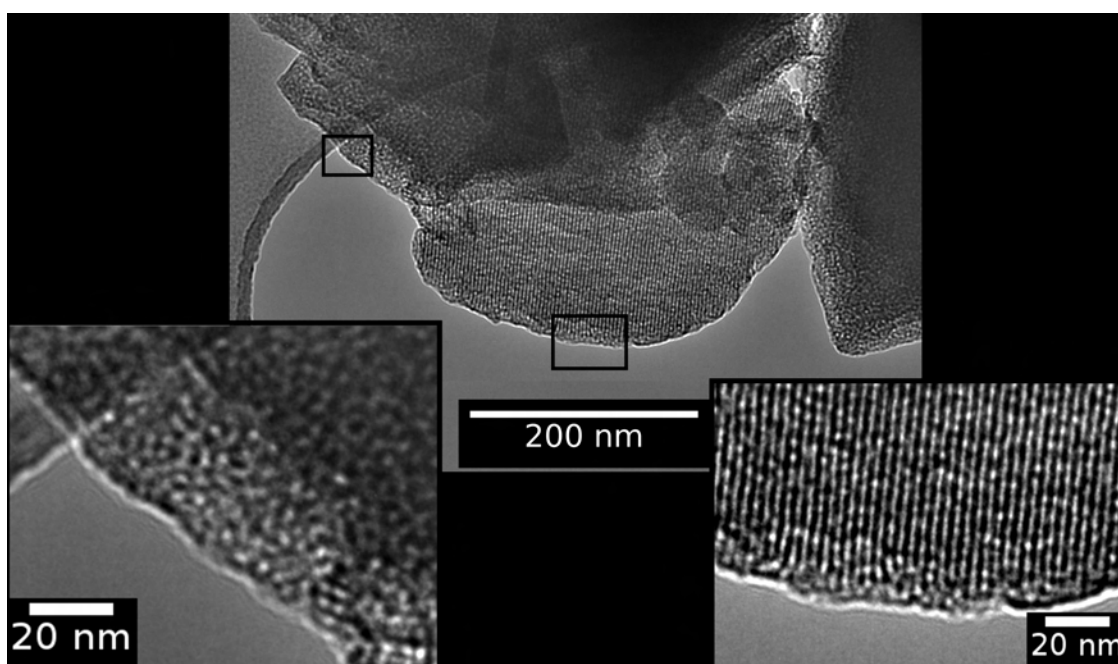


Figura 3-5: Imagen de la muestra obtenida por transformación pseudomórfica de la zeolita HY con un previo tratamiento ácido.

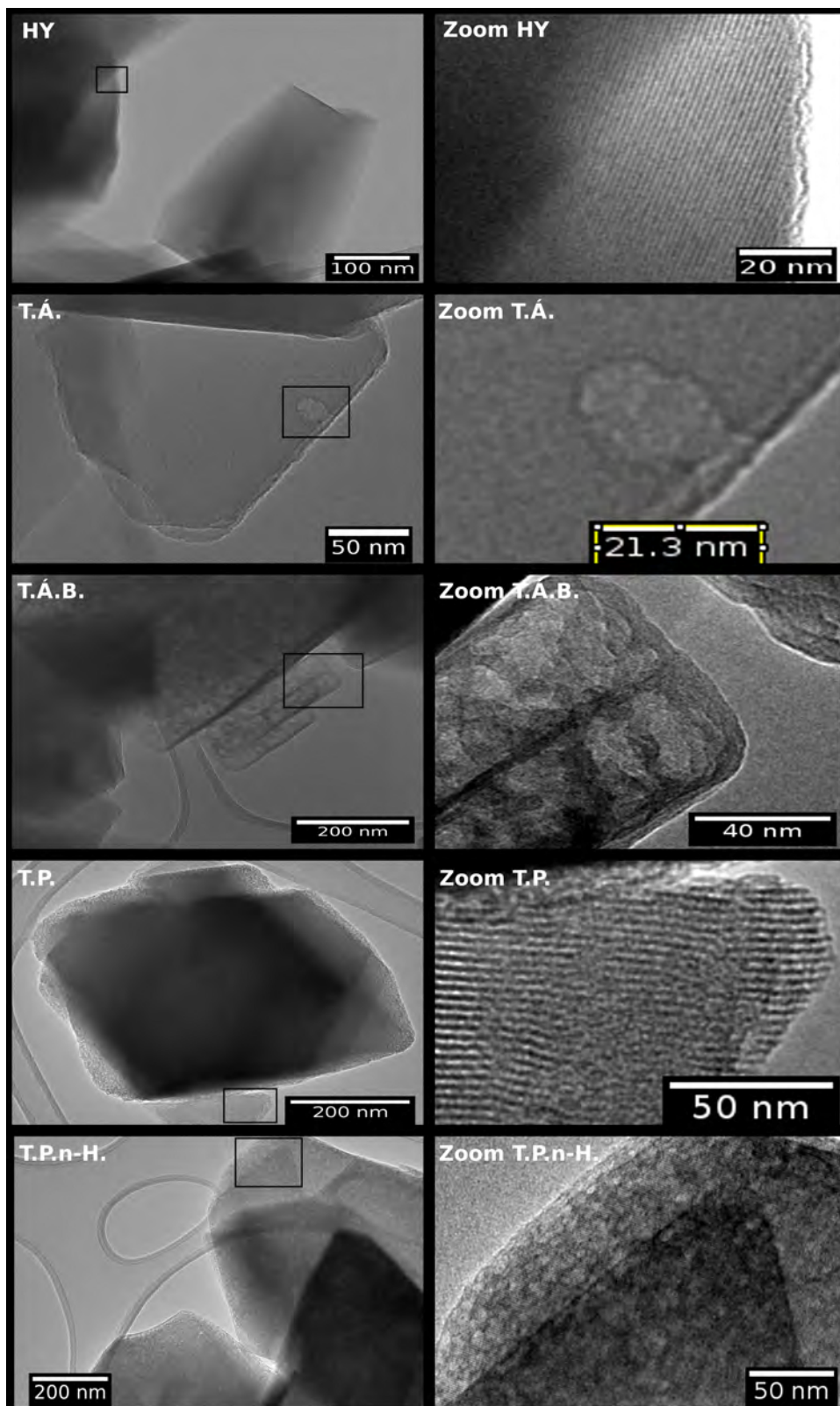


Figura 3-6: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta con un previo tratamiento ácido.

En general las imágenes de microscopía electrónica muestran que la transformación pseudomórfica de la zeolita HY introdujo mesoporos en el material desde los primeros pasos de la reacción, es decir desde el tratamiento ácido y básico. La mesoporosidad es insertada probablemente por 2 vías [11][12][31]; la primera es la remoción de material amorfo que se generó en el lavado ácido y tapó las cavidades generadas, y la segunda es la recristalización de la estructura alrededor de las micelas formadas por las moléculas de CTA, en donde el material amorfo puede funcionar como fuente de silicio [30]. La actividad catalítica de todos los catalizadores (zeolita HY y las muestras obtenidas secuencialmente de la transformación pseudomórfica de ésta) se llevó a cabo en el *test* de *cracking* de 1,3,5-triisoprobilbenceno [6][7][8] (figura 3-7). Se escogió el propileno para seguir el avance de la reacción como ya se discutió en el capítulo 1. Los resultados mostraron que las muestras obtenidas por tratamiento alcalino y transformación pseudomórfica con n-hexano, presentaron la mayor producción de propileno al inicio de la reacción, acompañada de una rápida desactivación probablemente por la formación de coque en los sitios más activos de estos catalizadores [7].

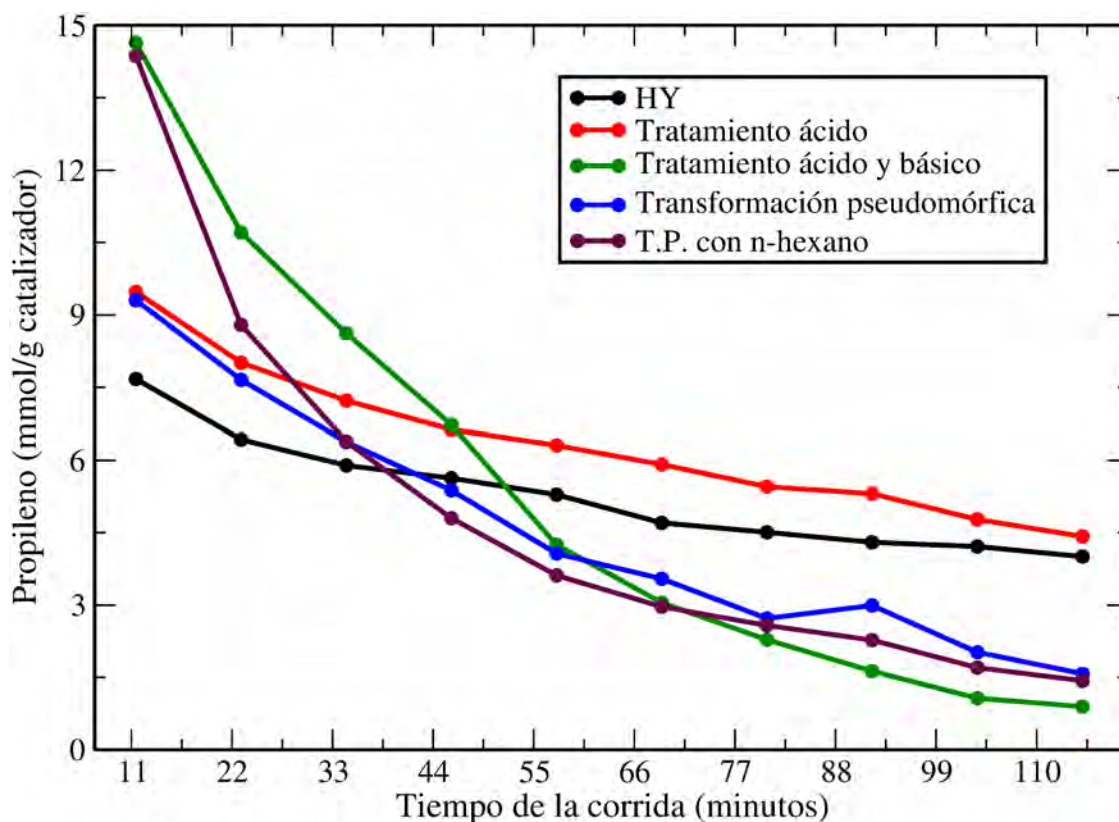


Figura 3-7: Resultados de actividad catalítica en el *test* de *cracking* de TiPB de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica de ésta con un previo tratamiento ácido.

El *cracking* de la molécula de TiPB depende directamente del contenido de aluminio en la estructura del catalizador (acidez) [2]. La desactivación estuvo presente en todas las muestras, aunque en una menor proporción en la zeolita HY y en la muestra que se obtuvo por el lavado ácido de ésta. En los primeros minutos de la reacción la formación de coque siguió una cinética mayor en comparación al resto de la reacción. En el caso del tratamiento básico y la transformación pseudomórfica con n-hexano, el aumento en el volumen de los mesoporos puede ser el responsable en gran parte de la mejora en el *cracking* de TiPB en el inicio de la reacción, debido a que los tiempos de residencia de los reactivos disminuyen y se evitan reacciones secundarias [6]. Como resultado, los productos de las moléculas más grandes pueden difundir desde los microporos a través de los mesoporos sin sufrir rupturas adicionales.

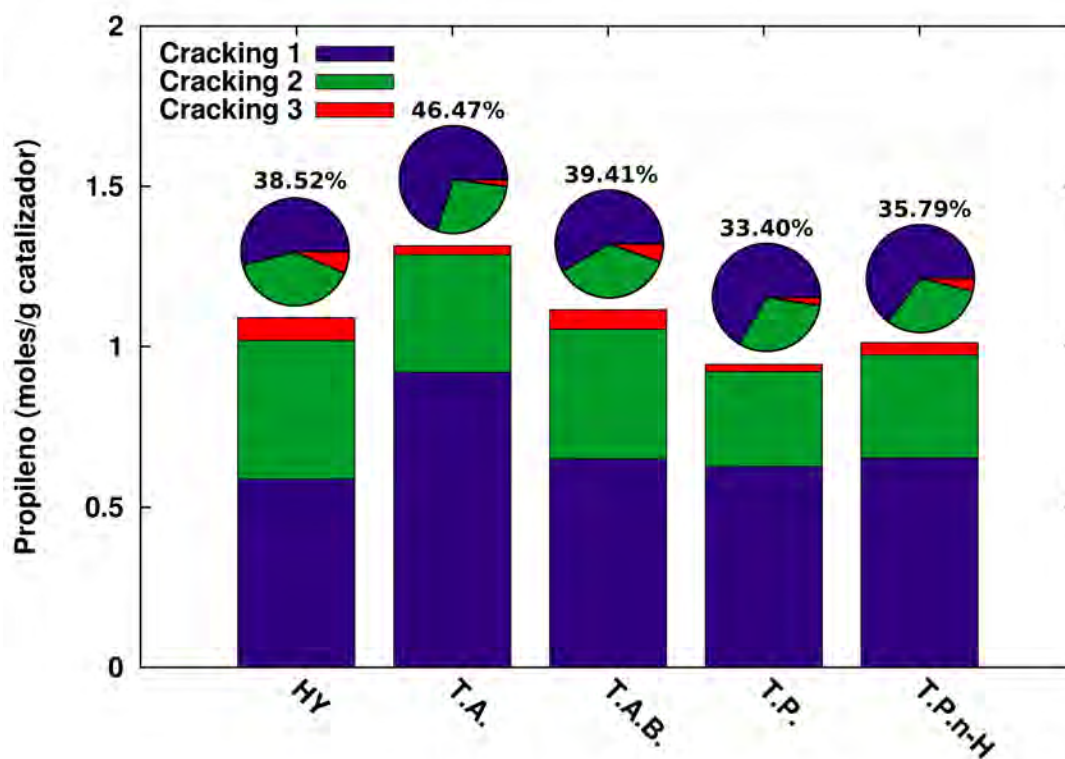


Figura 3-8: Productividad total de propileno en el *test* de *cracking* de TiPB de la zeolita HY y de las muestras obtenidas por la transformación pseudomórfica con un previo tratamiento ácido.

En la figura 3-8 se presenta la productividad total de los catalizadores en el *test* de *cracking* de TiPB con el aporte de cada uno de los rompimientos (1, 2 y 3) los cuales se determinaron por medio de la función aromática (capítulo 1). El catalizador obtenido por medio del lavado ácido de la zeolita HY presentó la mayor productividad de propileno en el tiempo total de la reacción (46.47 %). En la figura 3-8 también se observa que esta muestra tiene el porcentaje más grande de *cracking* 1. Esta producción puede deberse a la suma de la actividad del

catalizador más la actividad del material amorfo que hay en las cavidades formadas, el cual se espera que también tenga aluminio.

La zeolita HY y el catalizador obtenido por medio del tratamiento básico, presentan un mayor porcentaje del rompimiento 3, es decir una mayor producción de benceno. Los catalizadores obtenidos por medio de la transformación pseudomórfica sin y con n-hexano, presentan una menor productividad total (33.40 % y 35.79 % respectivamente), a pesar de que al inicio de la reacción son las muestras que producen más propileno, la desactivación de éstas sigue una cinética más rápida en comparación a los otros catalizadores. Esto sugiere que las muestras tienen sitios accesibles al TiPB muy activos pero son pocos y por lo tanto se desactivan rápidamente [7].

3.3. Conclusiones

En este trabajo de investigación se obtuvieron satisfactoriamente catalizadores mesoporosos a partir de la transformación pseudomórfica de la zeolita HY. Las muestras intermediarias en el proceso (tratamiento ácido y básico) fueron caracterizadas y evaluadas en el *test* de *cracking* de TiPB, así como la muestra obtenida por la transformación con n-hexano. Los poros de mayor tamaño (25 Å - 128 Å) se lograron introducir por medio del tratamiento básico en ausencia de CTACl. Las muestras obtenidas por la transformación con n-hexano y por el tratamiento básico, presentaron la menor disminución en la red microporosa del catalizador; es evidente que se conserva la naturaleza zeolítica del material de partida. Como era de esperarse la cristalinidad del material disminuyó casi hasta el 50 % con la sorpresa de que la cantidad de aluminio en la estructura cristalina disminuyó levemente, aún no es evidente la explicación de este fenómeno, pues se esperaba que el lavado ácido desaluminizara la muestra en una proporción parecida a la disminución de la cristalinidad. La microscopía electrónica de transmisión mostró la formación de cavidades, en el orden de los mesoporos, en las muestras obtenidas por transformación pseudomórfica como también en las muestras intermediarias en la reacción (tratamiento ácido y básico). La transformación pseudomórfica de la zeolita HY genera una fase mesoporosa amorfa tipo MCM41 alrededor de las partículas del catalizador. Las muestras obtenidas por el tratamiento básico y la transformación con n-hexano evidenciaron la mayor actividad en el *test* de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno al inicio de la reacción y así mismo una desactivación más acelerada. La muestra obtenida por el tratamiento ácido presentó la mayor producción de propileno a lo largo de toda la reacción.

3.4. Bibliografía

- [1] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1-20, 2014.
- [2] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. González-Amaya, and C. A. Trujillo, "General aspects of zeolite acidity characterization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 215, pp. 229-243, 2015.
- [3] P. A. Monson, "Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.
- [4] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [5] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. Aragon-Quiroz, Y. S. Ruíz-Cardona, A. R. Domínguez-Monterroza, and C. A. Trujillo, "Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 260-267, 2017.
- [6] Z. Qin et al., "A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite y for high-performance catalytic cracking," *J. Catal.*, vol. 298, pp. 102-111, 2013.
- [7] S. Al-Khattaf, J. A. Atias, K. Jarosch, and H. De Lasa, "Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 tri-isopropyl-benzene in FCC catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22-23, pp. 4909-4920, 2002.
- [8] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazayari, and A. A. Khodadadi, "Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 171-179, 2009.
- [9] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [10] R. Cimino, K. A. Cychoz, M. Thommes, and A. V. Neimark, "Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 76-89, 2013.
- [11] K. Li, J. Valla, and J. García-Martínez, "Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking," pp. 46-66, 2014.
- [12] D. Verboekend et al., "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, 2015.
- [13] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024-6036, 1998.
- [14] J. M. Morales et al., "Low-Cost Synthesis of Bimodal Mesoporous Silica-Based Materials by Pseudomorphic Transformation," *Chempluschem*, vol. 80, no. 6, pp. 1014-1028, 2015.

- [15] S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Karger, and J. Pérez-Ramírez, “Structural analysis of hierarchically organized zeolites,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8633, 2015.
- [16] W.-D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Glaser, C. Reichenbach, and S. G. Ebbinghaus, “Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 108-112, Nov. 2013.
- [17] R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gérardin, W. Makowski, and M. Man, “Microporous and Mesoporous Materials Porosity of micro - mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation,” vol. 170, pp. 243-250, 2013.
- [18] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, and R. Ryoo, “Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 718-723, 2006.
- [19] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, and G. J. Millar, “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41,” *Zeolites*, vol. 5885, no. 95, pp. 2075-2090, 1996.
- [20] M. Thommes, “Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials,” *Chemie Ing. Tech.*, vol. 82, no. 7, 2010.
- [21] J. H. Xiangfeng Jia, Jingfei Chen, Baogang Wang, Weimin Liu, “Molecular dynamics simulation of shape and structure evolution of preassembled cylindrical cetyltrimethylammonium bromide micelles induced by octanol,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 457, pp. 152-159, 2014.
- [22] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V. Neimark, “Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas,” *Langmuir*, vol. 22, no. c, pp. 756-764, 2006.
- [23] Y. Zeng, S. J. Tan, D. D. Do, and D. Nicholson, “Hysteresis and scanning curves in linear arrays of mesopores with two cavities and three necks. Classification of the scanning curves,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 496, pp. 52-62, 2016.
- [24] P. C. Ball and R. Evans, “On the Mechanism for Hysteresis of Gas-Adsorption on Mesoporous Substrates,” *Europhysics.Letters.*, vol. 4, no. 6, pp. 715-721, 1987.
- [25] C. Trujillo, “Microporous and Mesoporous Materials Amorphization of USY zeolite induced by sodium chloride and high temperature steaming,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 168-175, 2016.
- [26] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. van Donk, and C. Gérardin, “Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals,” *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 46, no. 41, pp. 7840-2, 2010.
- [27] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, and J. Garcia Martinez, “Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41,” *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 8900-8911, 2015.
- [28] J. S. Beck et al., “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Tem-

plates,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 114, pp. 10834-10843, 1992.

[29] M. Jaroniec, M. Kruk, H. June, and R. Ryoo, “Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption , thermogravimetry , X-ray diffraction and transmission electron microscopy,” vol. 48, 2001.

[30] L. T. Gibson, “Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5163-5172, 2014.

[31] D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez, “Desilication mechanism revisited: Highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 4, pp. 1137-1147, 2011.

4 Mesoestructuración de zeolitas Y por tratamiento alcalino con NaOH.

Abstract

In this chapter we will show the results of the Y-zeolites modification in order to introduce mesoporous using an alkaline treatment with NaOH (top-down methodology). In this study it is reported the removal of silicon atoms in the structure of 3 commercial zeolites (CBV712, CBV720 and CBV780) in order to generate mesoporous inside of the catalysts. Catalysts obtained after the alkaline treatment show greater adsorption volumes with type II isotherms, the same way that commercial zeolites who were used like starting material. In the case of the treatment in the CBV712 and CBV720 zeolites, it is noted a transition in the hysteresis type of the adsorption isotherm, passing from a hysteresis type H4 to a H3, besides of the appear of a cavitation phenomena in the desorption branch. Electron microscopy images show how after alkaline treatment, the mesoporous inside of the commercial catalysts are more evident. All catalysts (before and after of alkaline treatment) were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic test of cracking of 1,3,5 triisopropylbenzene was used to evaluate the yield of all catalysts in this reaction. Propylene was followed like main reaction product using gas chromatography.

Resumen

En este capítulo se presentarán los resultados de la modificación de zeolitas Y con el fin de introducir mesoporos por medio del tratamiento alcalino con NaOH (metodología *top-down*). Por con siguiente se realizó una remoción de átomos de silicio de la estructura de 3 zeolitas comerciales (CBV712, CBV720 y CBV780) para la generación de mesoporos dentro de los catalizadores, los cuales mostraron mayores volúmenes de adsorción con isoterma tipo I. Las zeolitas comerciales que se utilizaron como material de partida presentaron el mismo tipo de isoterma. En los tratamientos de las zeolitas CBV712 y CBV720 se observó una transición en el tipo de histéresis de la isoterma de adsorción, pasando de una histéresis tipo H4 a una H3, producto de un fenómeno de cavitación en la desorción. Las imágenes de microscopía electrónica, después del tratamiento alcalino, evidenciaron la aparición de mesoporos dentro de la estructura de los catalizadores. Todos los catalizadores (antes y después

del tratamiento alcalino) se caracterizaron por medio de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. El *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5 triisopropilbenceno (TiPB) se utilizó para evaluar el desempeño de todos los catalizadores en esta reacción. El propileno se siguió como principal producto de la reacción por medio de cromatografía de gases.

4.1. Introducción

En la actualidad muchos investigadores se han dedicado a evitar las limitaciones difusionales en los materiales zeolíticos microporosos. Esto se ha logrado con la generación de mesoporos preferiblemente por la remoción de cierto tipo de átomos en la red cristalina. Especialmente las preeminentes contribuciones de Pérez-Ramírez et al. han demostrado que la desilicación es una potente estrategia para la preparación de una variedad de materiales zeolíticos mesoporosos [1][2][3]. El tratamiento alcalino de las zeolitas no tiene los problemas que pueden presentar otros tratamientos como el tratamiento con vapor [4][5][6], de esta forma este tratamiento dirige a la formación de mesoporos en la estructura con la preservación de la acidez de la zeolita [7]. Los últimos estudios han mostrado que los defectos estructurales del material, tales como vacancias y defectos cristalográficos, favorecen la formación de los mesoporos durante el tratamiento [8].

El bucle de histéresis en las isotermas de adsorción de gases se ha reconocido desde hace tiempo como portador de información valiosa sobre la conectividad de redes de mesoporos. Una serie de estudios experimentales y teóricos han contribuido a mejorar la comprensión de la relación con la arquitectura de los poros. Pérez-Ramírez et al. [1] desarrollaron un enfoque de exploración de histéresis diferencial (DHS) que combina una medida de escaneo con un marco modelado avanzado basado en la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) [9][10] el cual se explica resumidamente en el capítulo 1. Ésto les permitió mapear cuantitativamente la cantidad y el tamaño de los mesoporos piramidales, constreñidos y ocluidos dentro de zeolitas comerciales (CBV712, CBV720 y CBV780) las cuales fueron sometidas a un tratamiento alcalino con NaOH [1].

En este trabajo se siguió la metodología de Pérez-Ramírez et.al (1) para obtener catalizadores mesoporosos a partir del tratamiento alcalino de las zeolitas comerciales CBV712, CBV720 y CBV780. Adicionalmente se evaluó la actividad catalítica de estos materiales modificados en el *test* catalítico de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno siguiendo el propileno como principal producto de la reacción.

4.2. Procedimiento experimental

Para la preparación de las muestras se realizó el procedimiento propuesto por Pérez-Ramírez et al. [1] el cual fue optimizado por Keller et al. [11]. Las zeolitas comerciales USY se obtuvieron de *Zeolyst International* (CBV712, CBV720 y CBV780). La generación de mesoporosidad en las zeolitas se obtuvo por desilicación con solución de hidróxido de sodio (0.05 M - 0.3 M, 30 cm³/g zeolita). Los tratamientos se llevaron a cabo a 338 K en ausencia (CBV712) y presencia (CBV720 y CBV780) de bromuro de tetrabutilamonio (0.2 M). Las concentraciones óptimas de NaOH se establecieron en el trabajo de Keller et. al. [11]: 0.2 M (CBV712-B1), 0.3 M (CBV720-B2) y 0.05 M (CBV780-B1). En un vaso de precipitados se pusieron 3.00 g de la zeolita comercial y se adicionaron 90 mL de hidróxido de sodio y 20 mL de la solución de tetrabutilamonio. La mezcla se mantuvo allí durante 30 minutos a 338 K con agitación constante (500 rpm). Después de la media hora los sólidos se recolectaron por filtración al vacío, se lavaron y se secaron a 338 K. Todas las zeolitas se caracterizaron en la forma protónica, para lo cual fue necesario realizar 3 intercambios consecutivos con una solución acuosa de NH₄NO₃ (1.5 M, 20 cm³/g zeolita) a 353 K durante 2 horas. Tratamiento seguido por la recolección de las muestras por filtración al vacío, secado a 353 K en una estufa con ventilación mecánica por 12 horas y finalmente calcinación durante 18 horas a 823 K.

La morfología del material se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), para ello se usó un microscopio Tecnai F30 FEG FEI (200 kV). Las isoterms de adsorción de nitrógeno se tomaron en un Autosorb-1C de Quantachrome a 77 K, la degasificación de las muestras se llevó a cabo durante 10 horas a 623 K en vacío. La distribución de tamaño de poro, el área total, y el volumen de micro/mesoporos se determinaron a través de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) [9] [10] con un *kernel* de adsorción en poros cilíndricos y esféricos, haciendo uso únicamente de los datos de adsorción. La dimensión fractal se determinó por medio del método propuesto por Sandoval et.al. [12] tanto con los datos de adsorción como con los de desorción. Los difractogramas de rayos X se tomaron en un difractómetro Xpert PRO MPD de la casa Panalytical con una fuente de Cu K α y una configuración Bragg-Brentano. La cristalinidad de los catalizadores se calculó por medio de la norma ASTM D-3906-03 y el tamaño de unidad de celda con la norma ASTM D-3942-03. Para evaluar la estructura de los catalizadores se tomaron difractogramas de 5° a 50° (2 θ) antes y después de los tratamientos alcalinos.

Test catalítico

El 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB) se seleccionó como el compuesto modelo para evaluar las diferencias catalíticas entre los materiales. El TiPB se alimentó por medio de un saturador con flujo de nitrógeno gaseoso, ubicado dentro de un horno a temperatura de 373 K. La reacción se llevó a cabo a 723 K con condiciones de exceso de TiPB a través de los catali-

zadores. El propileno se siguió como principal producto de *cracking* del TiPB por medio de cromatografía de gases. En la figura 1-13 del capítulo 1 se muestra la descripción gráfica del montaje experimental y la introducción a este *test* catalítico.

4.3. Resultados y discusión

En la figura 4-1 se observan las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV712 antes y después del tratamiento alcalino. La zeolita comercial CBV712 presenta una isoterma tipo I, la cual es característica de materiales con una red microporosa acoplada a un sistema de mesoporos responsables de una histéresis tipo H4 [13][14]. La adsorción de gases a bajas presiones relativas (P/P_0), es el resultado de la presencia de una red microporosa, en donde el potencial de adsorción es tan alto que incluso en valores muy pequeños como 10^{-6} se verifica la retención del nitrógeno gaseoso [13][14].

Después del tratamiento alcalino no hay un cambio en el tipo de isoterma de adsorción, pero es evidente una transición en el bucle de histéresis desde una tipo H4 a una H3. La histéresis H4 es característica de materiales mesoporosos que presentan un sistema de poros bimodal (micro/mesoporos) (capítulo 1) [15][16][17]. El tratamiento alcalino mejora la capacidad de adsorber gases, se observa el aumento del volumen total de adsorción desde $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ (figura 4-4). La figura 4-4 representa el volumen acumulativo de todos los catalizadores antes y después de realizar los diferentes tratamientos alcalinos. El aumento del volumen total de adsorción se debe principalmente al aumento del volumen de los mesoporos, pues éste pasa de $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ mientras hay una disminución en el volumen de microporos: de $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$. El tratamiento alcalino generó una disminución en el área total del material, desde $1160 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $998 \text{ m}^2/\text{g}$ (figura 4-5), esta pérdida de área está directamente relacionada a la pérdida de microporosidad en el catalizador (tabla 4-1).

El tratamiento alcalino sobre la zeolita comercial CBV720, también aumenta la capacidad de adsorber más moléculas gaseosas de nitrógeno en los poros del material. El material que resulta de realizar el tratamiento alcalino en la zeolita CBV720 presenta el mismo tipo de isoterma del catalizador de partida (tipo I) [13]. En la isoterma de adsorción (figura 4-2) es notable el aumento en el volumen total de adsorción después de someter el catalizador a un tratamiento básico; la figura 4-4 evidencia aún más este aumento que va desde $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este crecimiento está directamente relacionado con el incremento del volumen de mesoporos (de $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$) lo cual implica la disminución en el volumen de los microporos (de $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$). Como en el caso del tratamiento alcalino en la zeolita CBV712, el área total de la zeolita CBV720 (figura 4-5) también disminuyó pero en una menor proporción desde $978 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $961 \text{ m}^2/\text{g}$. La diferencia entre estas 2 disminuciones probablemente se deba a la menor microporosidad de la zeolita CBV720 con respecto a la CBV712, lo cual generó una diferencia más estrecha en el

área total del material después del tratamiento alcalino [18]. La distribución de tamaño de poro de este material (antes y después de ser tratado (figura 4-2)); muestra que el tratamiento alcalino crea una distribución más ancha de poros que están en un rango entre 24 Å y 96 Å.

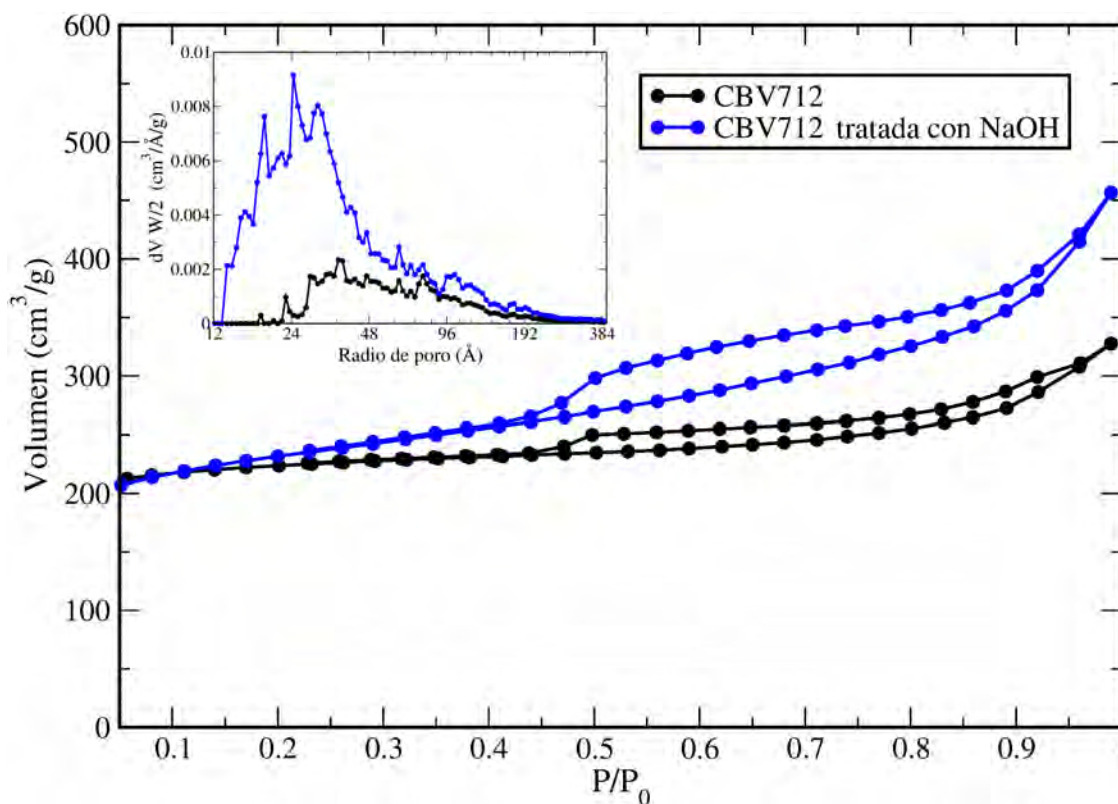


Figura 4-1: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV712 antes y después del tratamiento alcalino.

Una de las observaciones más importantes en este tratamiento, es la transformación del tipo de histéresis de la isoterma de adsorción, pasando de una histéresis tipo H4 (antes del tratamiento básico) la cual es típica de zeolitas mesoporosas, a una histéresis tipo H3 (después del tratamiento) característica de materiales mesoporosos que presentan un fenómeno de cavitación en la desorción (capítulo 1) [19][20][21][22]. Como en el caso del tratamiento alcalino sobre la zeolita CBV712, el aumento del volumen total de adsorción se debe principalmente a la remoción de material amorfo y a la generación de mesoporos por desilicación [7][18].

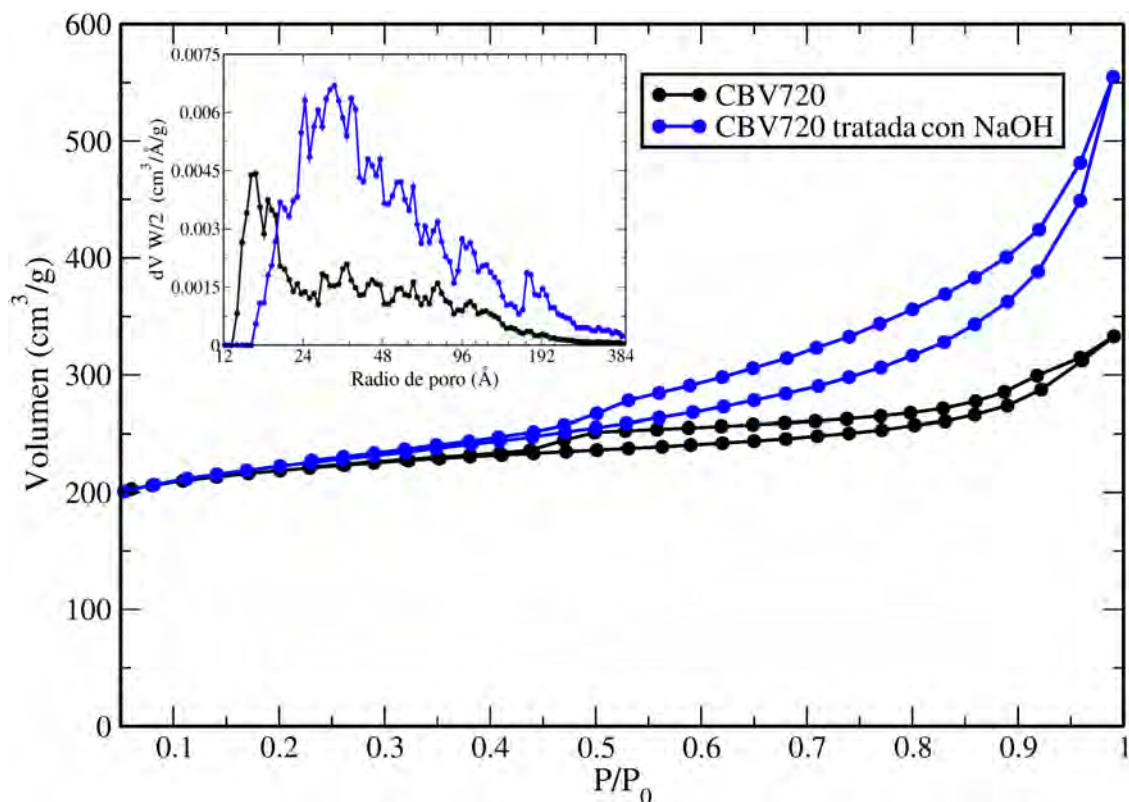


Figura 4-2: Isotermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV720 antes y después del tratamiento alcalino.

El tratamiento alcalino en la zeolita comercial CBV780 con una solución de hidróxido de sodio 0,05 M durante 30 minutos no generó cambios en la isoterma de adsorción (tipo I) ni tampoco en el tipo de histéresis (H4). Después del lavado básico no se observan grandes diferencias en el aumento del volumen total de adsorción (de 0.50 cm³/g a 0.52 cm³/g) como si se observa en las figuras 4-3 y 4-5 para las otras muestras. Lo que si es apreciable es un cambio significativo en el área de los microporos, la cual disminuyó desde 831 m²/g hasta 734 m²/g (figura 4-5), probablemente debido a que la desilicación está más favorecida que en el caso de las zeolitas CBV712 Y CBV720 por la menor cantidad de aluminio en la estructura y la mayor concentración de NaOH [11][23]. Con respecto a la distribución de tamaño de poro, apenas hay un pequeño aumento en comparación con las zeolitas comerciales CBV712 y CBV720 después de ser sometidas a los respectivos tratamientos alcalinos.

En la tabla 4-1 se encuentran los valores de la dimensión fractal hallados con el método propuesto por Sandoval et.al. [12]. Como se discutió en el los capítulos anteriores, el valor de la dimensión fractal hallado con los datos de adsorción, es diferente al valor hallado con los valores de la desorción. Esta diferencia se debe a que las isotermas de adsorción de gases de los catalizadores presentan una histéresis producto de fenómenos como cavitación o *pore*

blocking [19][20][21][22]. En los valores de dimensión fractal, tanto de adsorción como de desorción, se observa que ningún valor es mayor que 3, lo cual indica que los valores están en el rango esperado, es decir, entre las dimensiones topológicas 2 y 3 [12]. En el caso del tratamiento alcalino en la zeolita CBV712, se observa que la dimensión fractal aumenta, tanto en el caso de la adsorción ($2.40 \rightarrow 2.49$) como en el de la desorción ($2.54 \rightarrow 2.66$). Este aumento evidencia la introducción de mesoporos en el material después de realizar el tratamiento, pues la dimensión fractal del nitrógeno dentro de la estructura ocupa la tercera dimensión de una manera más efectiva (capítulo 1).

Tabla 4-1: Propiedades cristalinas y texturales de los catalizadores antes y después del tratamiento alcalino.

Muestra	Cristalinidad (%)	Tamaño de C.U. (Å)	Átomos de aluminio por C.U.	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_f ads.	D_f des.
CBV712	100	24.3131	10.18	0.32	0.16	1115	45	2.40	2.54
CBV712-B1	57.36	24.3241	11.29	0.26	0.41	816	182	2.49	2.66
CBV720	100	24.2577	4.57	0.29	0.20	900	78	2.48	2.55
CBV720-B2	72.58	24.3376	12.65	0.25	0.56	788	173	2.41	2.48
CBV780	100	24.1953	0.83	0.27	0.23	831	130	2.50	2.61
CBV780-B1	94.36	24.1887	0.52	0.24	0.28	734	148	2.51	2.64

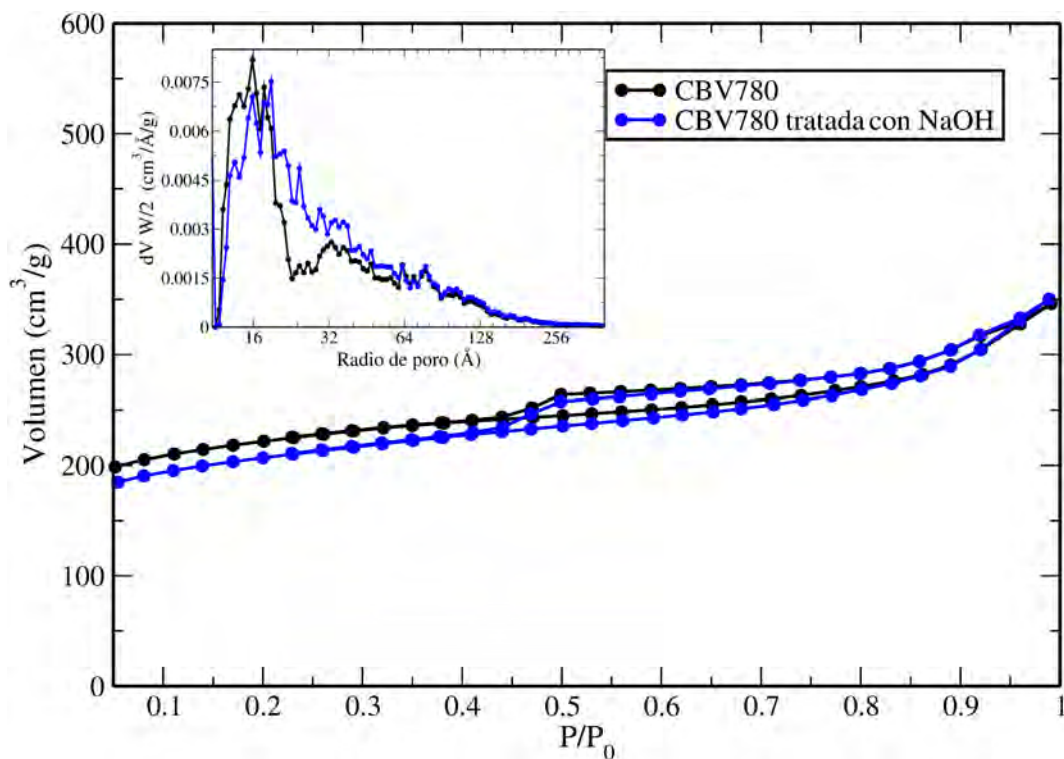


Figura 4-3: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV780 antes y después del tratamiento alcalino.

En el caso del tratamiento sobre la zeolita CBV720, se observa que la dimensión fractal disminuye después del tratamiento a pesar de que hay un claro aumento en la mesoporosidad del material ($2.48 \rightarrow 2.41$ (adsorción)). Esto puede deberse a que la concentración del hidróxido de sodio es la más elevada de los 3 tratamientos (0.3 M), lo cual destruyó parte de la microporosidad del material y se manifiesta en una pérdida de $122 \text{ m}^2/\text{g}$ en el área de los microporos. El tratamiento alcalino sobre la zeolita CBV780 no muestra grandes cambios en la dimensión fractal del material ($2.50 \rightarrow 2.51$ (adsorción)), lo que indica que la estructura del catalizador no cambió sustancialmente después del tratamiento.

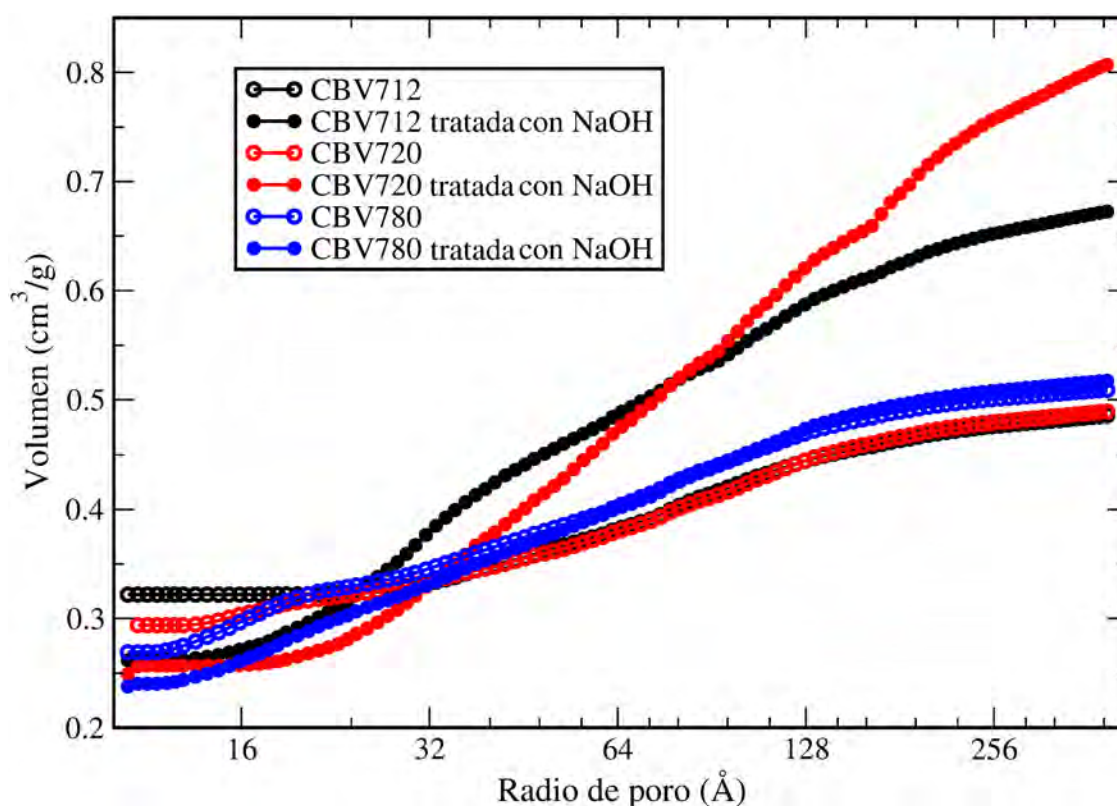


Figura 4-4: Volumen acumulativo de poro de todos los catalizadores antes y después del tratamiento alcalino, hallado por medio la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

En los difractogramas de todos los catalizadores (figura 4-7) se puede observar cómo los tratamientos alcalinos disminuyen la cristalinidad de estas zeolitas comerciales, especialmente en el caso de la CBV712 (57.36 %) y la CBV720 (72.58 %). La cristalinidad de las muestras con tratamiento se calculó tomando el valor de las zeolitas de partida como el 100 % (tabla 4-1). La cantidad de aluminio en la celda unitaria después de someter los materiales comerciales a los tratamientos alcalinos, aumentó en la zeolitas CBV712 y CBV720. En el caso de la CBV712 el aumento fue desde 10.18 a 11.29 átomos de aluminio por celda unitaria

(C.U.), y en el caso de la CBV720 fue de 4.57 a 12.65 átomos. En el único caso en el cual la cantidad de aluminio disminuyó, fue en el tratamiento de la zeolita CBV780, lo cual se vio evidenciado en la disminución del tamaño de la celda unitaria desde 24.19 Å hasta 24.18 Å.

Zhengxing Qin et. al. [8] y Pérez Ramírez et al. [1] después de estudiar la desilicación por tratamiento alcalino, atribuyen este aumento de átomos de aluminio a una reinserción de éstos en la red cristalina del material, especialmente en sitios en donde se han generado mesoporos, como ilustra la figura 4-6 [8][18]. Los corrimientos observados en los difractogramas después de realizar el tratamiento alcalino sobre las zeolitas comerciales, puede deberse a una distorsión de la estructura por un fuerte efecto de polarización debido a los protones unidos a la estructura interna de las zeolitas en su forma HY [24], además del fenómeno de hidrólisis del enlace Si-OH-Al [25]. De los tres catalizadores; la zeolita CBV780 presentó una menor disminución en la cristalinidad, esto se debe principalmente a que la solución de hidróxido de sodio con la que se realizó el lavado básico fue la de menor concentración (0.05 M).

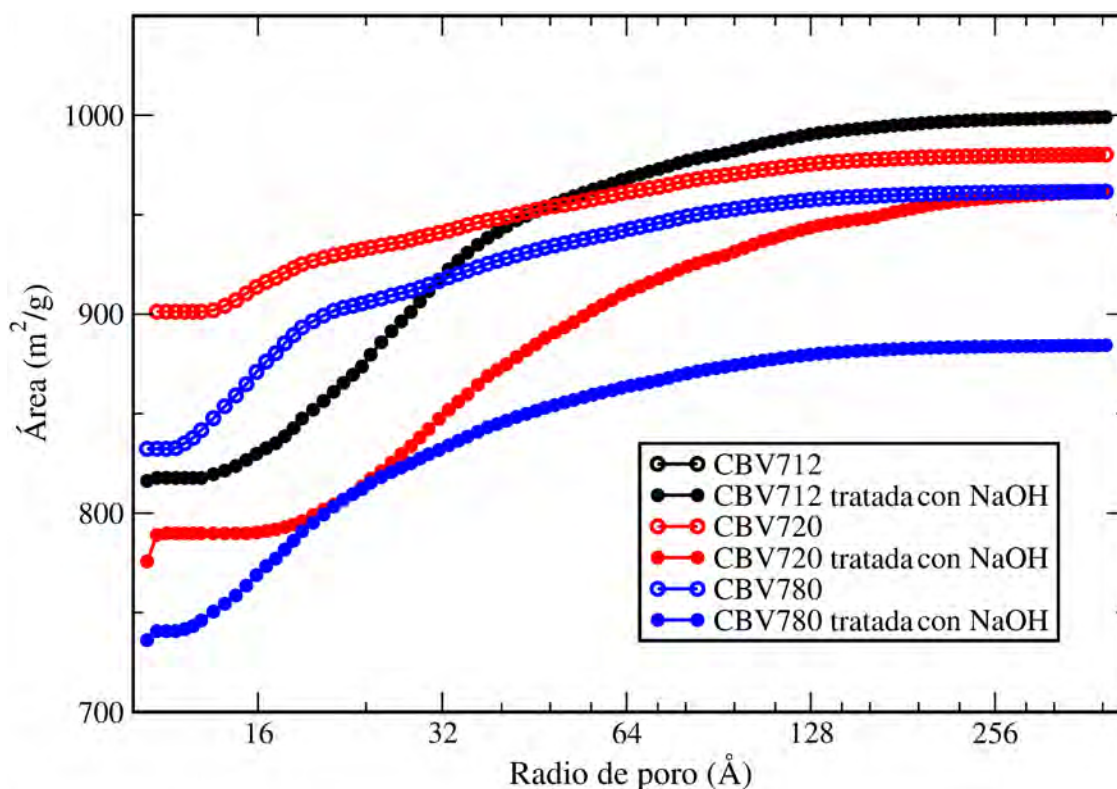


Figura 4-5: Área acumulativa de todos los catalizadores antes y después del tratamiento alcalino, hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).



Figura 4-6: Representación esquemática de la desilicación por medio del tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (NaOH) [18].

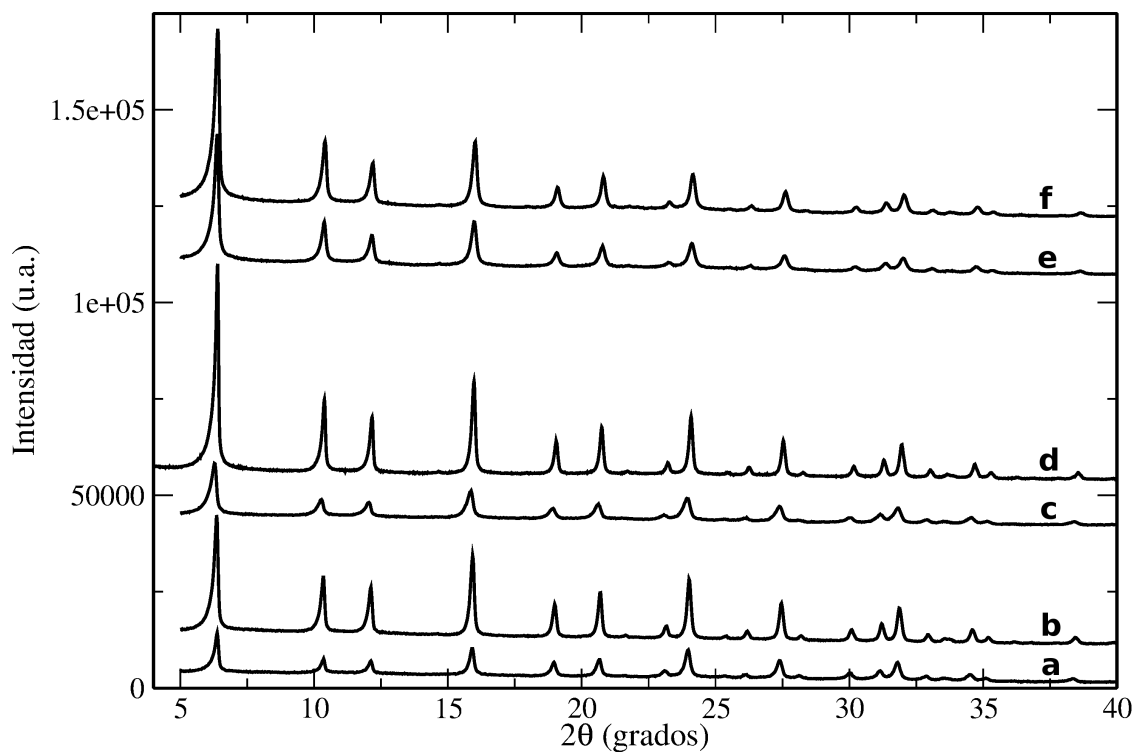


Figura 4-7: Difractogramas de rayos X de las zeolitas comerciales antes y después de ser tratadas con hidróxido de sodio: (a) CBV712-B1, (b) CBV712, (c) CBV720-B2, (d) CBV720, (e) CBV780-B1 y (f) CBV780.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para estudiar la estructura de los materiales antes y después de los tratamientos alcalinos (figura 4-8). Estas imágenes muestran diferencias notorias en la morfología de los catalizadores después de ser sometidos a los procedimientos experimentales. En el caso del tratamiento alcalino sobre la zeolita comercial CBV712 se percibe que el catalizador después de ser tratado con una solución básica (CBV712-B1), presenta una estructura mesoporosa como contraste blanco al haz de electrones. En las micrografías también se observa como los materiales después del tratamiento alcalino, preservan la forma macroscópica de la zeolita original, aunque con los bordes mucho más deteriorados debido al ataque en medio alcalino [18][16][17]. En la estructura de la zeolita CBV712 después del tratamiento alcalino se observa que la microporosidad del material se mantiene debido a que son evidentes los planos cristalinos dentro de la estructura del catalizador (figura 4-9). Éste es el material en el cual después del tratamiento alcalino se percibe la microporosidad del material de una forma más evidente. La zeolita CBV712 presenta una estructura menos mesoporosa en la que se ve que los canales están obstruidos, probablemente por material amorfo de tratamientos previos [23].

Las imágenes de la zeolita CBV720 después de realizar el tratamiento alcalino (CBV720-B2) dejan ver bajo el haz de electrones la generación de mesoporos de forma esférica [1]. También se aprecia que los canales que ya tiene el catalizador comercial están más destapados, lo cual da un contraste mayor al blanco (figura 4-8) [18]. En las micrografías de la zeolita CBV780 antes y después del tratamiento (CBV780-B1), no hay mayor diferencia en el contraste de las imágenes, probablemente porque la zeolita CBV780 es la más mesoporosa de los 3 catalizadores de partida y el tratamiento alcalino el más suave. Este resultado concuerda con las isothermas de adsorción de gases en donde tampoco hay una gran diferencia en las propiedades texturales antes y después de someter el material al tratamiento alcalino.

En general las imágenes de microscopía electrónica muestran que al tratar las zeolitas comerciales con una solución básica, se destapan los canales que están dentro de las partículas del material (excepto en el caso de la zeolita CBV780 que aparentemente no los tiene tapados). Esto probablemente sea por la remoción de material amorfo que se encuentra en estos materiales y que ha quedado allí después de los diferentes tratamientos a los que son sometidas las zeolitas comerciales, tales como tratamiento hidrotérmico con vapor de agua y otros [5][6][23].

Todos los catalizadores después del tratamiento alcalino presentan una conectividad microporo-mesoporo completamente abierta como se observa por medio de la adsorción de gases y la microscopía electrónica. Se cree que esta conectividad tiene trayectorias difusionales más desarrolladas, es decir, disminuye los problemas de transporte de masa al interior de las partículas del catalizador [1][8][26][27]. Por lo tanto las moléculas voluminosas podrán difundir dentro del material y experimentar la conversión catalítica, además de que los productos también difundirán rápidamente hacia afuera del catalizador [27].

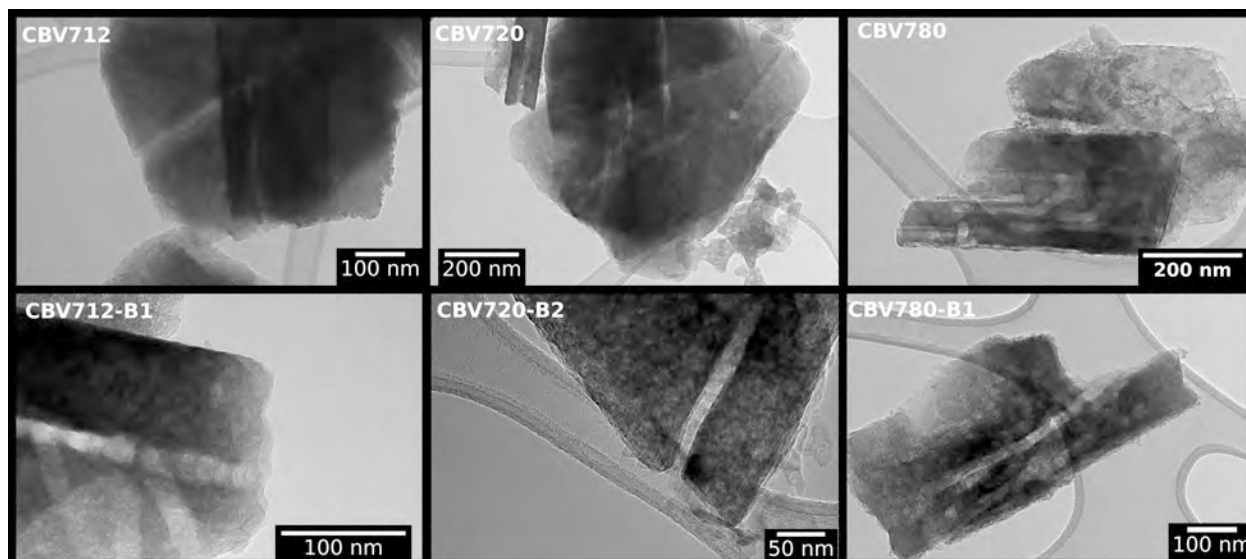


Figura 4-8: Imágenes de las zeolitas comerciales CBV712, CBV720 y CBV780 antes y después (CBV712-B1, CBV720-B2 y CBV780-B1) del tratamiento alcalino tomadas con microscopía electrónica de transmisión.

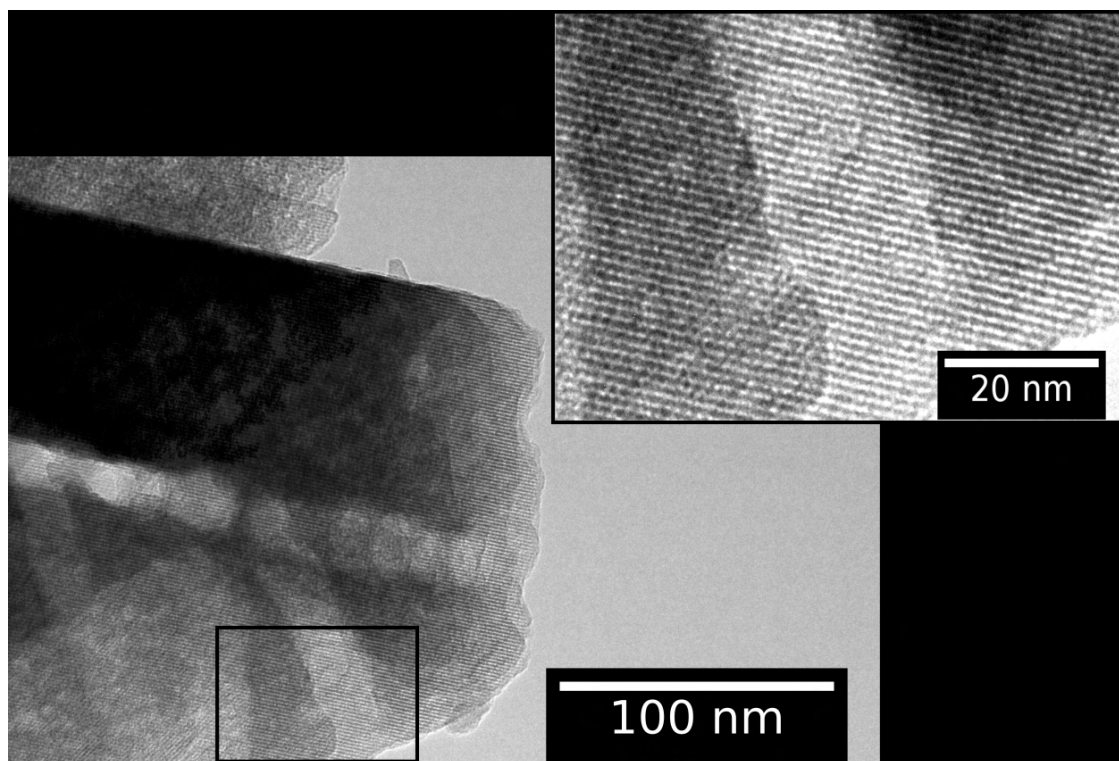


Figura 4-9: Imagen tomada por medio de microscopía electrónica de transmisión del catalizador CBV712-B1.

Convencionalmente, el incremento en el volumen de los mesoporos de la zeolita Y ultraestable, se debe a la pérdida de aluminio de la red cristalina del catalizador (34-35), lo cual conlleva a la pérdida de acidez en la zeolita [18][28]. Una conectividad abierta entre los mesoporos y el área externa de las zeolitas, haría que estos materiales sean muy atractivos para aplicaciones de adsorción y catálisis. En este estudio el volumen de mesoporos aumentó hasta en $36 \text{ cm}^3/\text{g}$ y la cantidad de aluminio por unidad de celda unitaria en 8.08 átomos (para el caso del tratamiento en la zeolita CBV720).

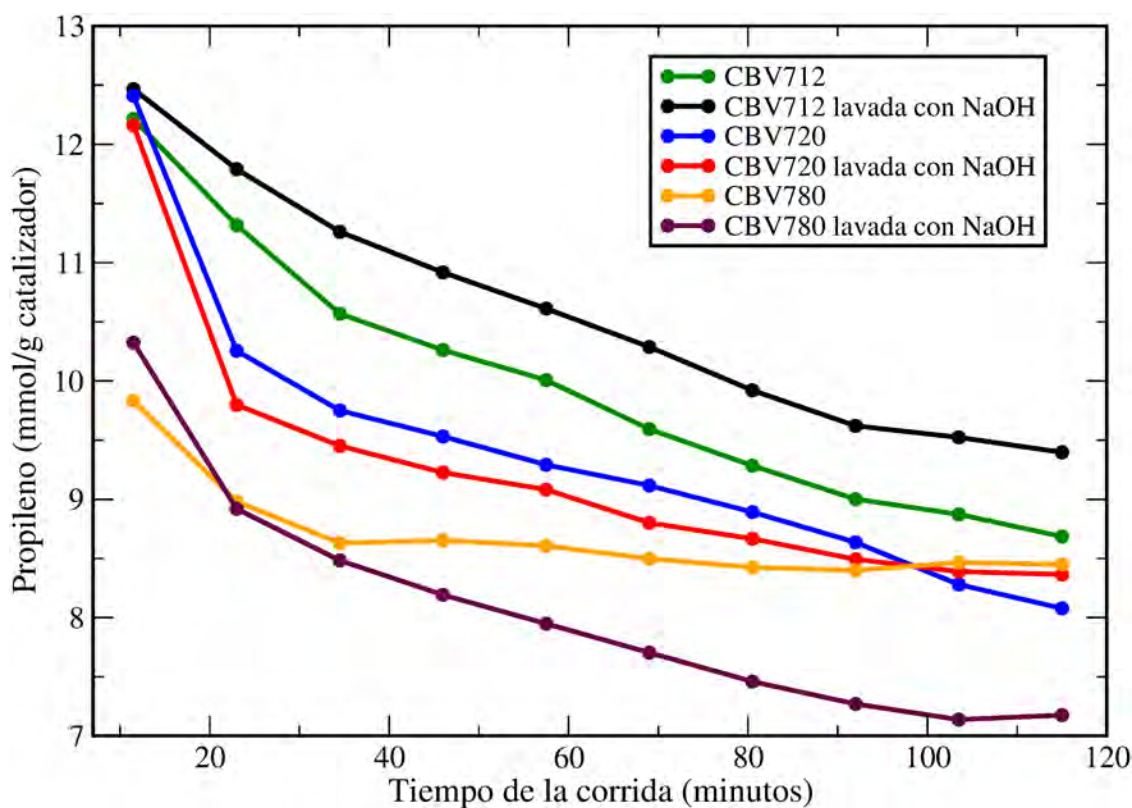


Figura 4-10: Resultados de actividad catalítica en el *test* de *cracking* de TiPB de las zeolitas comerciales CBV712, CBV720 y CBV780 antes y después del tratamiento alcalino.

La actividad catalítica de todos los catalizadores (antes y después de ser tratados) se llevó a cabo en el *test* de *cracking* de 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB) (figura 4-10) [8][29][30]. En esta reacción se escogió el propileno para seguir el avance de la reacción como se discutió en el capítulo 1. Los resultados mostraron un aumento en la actividad de la zeolita CBV712 después de realizar el lavado básico, pero no de las zeolitas CBV720 y CBV780. En todas las muestras es evidente una progresiva desactivación del catalizador por formación de coque [29]. En los primeros minutos de la reacción la formación de coque sigue una cinética mayor en comparación al resto de la reacción [30]. La zeolita comercial CBV780 mostró la menor desactivación probablemente por su menor densidad de sitios ácidos [31]. La zeolita CBV712-

B1, presentó la mayor actividad, probablemente porque de todas las muestras es la que tiene la mayor cantidad de aluminio y un aumento considerable en el volumen de mesoporos (tabla 4-1). En el catalizador CBV712-B1, el aumento en el volumen de los mesoporos puede ser el responsable en gran parte de la mejora en el *cracking* de TiPB, debido a que los tiempos de residencia de los reactivos disminuyen y se evitan reacciones secundarias [8]. Como resultado, los productos de las moléculas más grandes pueden difundir desde los microporos a través de los mesoporos sin sufrir rupturas adicionales [32]. La zeolita CBV780 tratada con hidróxido de sodio evidenció una menor actividad en el *test* de *cracking* de TiPB, probablemente por la menor cantidad de aluminio después del tratamiento alcalino y también porque el aumento en la distribución de tamaño de poro por efecto del tratamiento es casi despreciable (figura 4-3).

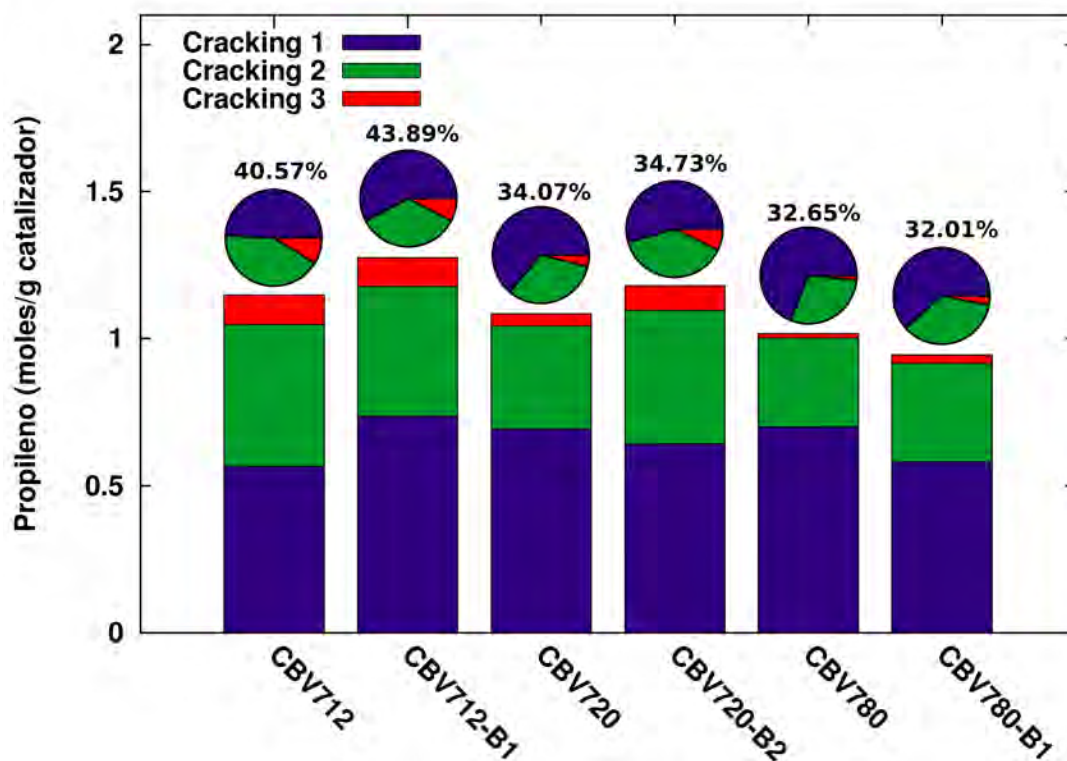


Figura 4-11: Productividad total de propileno en el *test* de *cracking* de TiPB de las zeolitas comerciales CBV712, CBV720 y CBV780 antes y después del tratamiento alcalino.

En la figura 4-11 se muestra la productividad total de los catalizadores en el *test* de *cracking* de TiPB con el aporte de cada uno de los rompimientos (1, 2 y 3) los cuales se determinaron por medio de la función aromática (capítulo 1). Los catalizadores CBV712-B1 y CBV720-B2 mostraron un mayor rompimiento 3, es decir una mayor producción de benceno [30]. Las muestras CBV712-B1 y CBV780-B1 presentan la mayor producción de propileno en el primer rompimiento. Como ya se discutió en el capítulo 1, esto probablemente se debe a que la

molécula de TiPB tiene menos restricciones difusionales ya que la estructura de estas zeolitas presenta poros de mayor tamaño, por lo cual el primer rompimiento se verá favorecido.

4.4. Conclusiones

En este trabajo se evaluaron satisfactoriamente las propiedades catalíticas de 3 catalizadores comerciales antes y después de ser sometidos a diferentes tratamientos alcalinos propuestos por Pérez-Ramírez et al [1]. Los tratamientos generaron mesoporos y mantuvieron casi constante la cantidad de aluminio en la red cristalina. Las caracterizaciones muestran mejoras en las propiedades texturales y morfológicas de los materiales después de los tratamientos. Los catalizadores CBV712-B1 y CBV720-B2 presentaron aumentos significativos en las distribuciones de tamaño de poro, debido a la formación de mesoporos por desilicación dentro de la estructura cristalina. Las fotos de microscopía electrónica también evidenciaron que los canales en el material después de realizar el tratamiento alcalino, son mas notables. Por el contraste del haz de electrones se puede ver cómo disminuye la obstrucción de estos canales, probablemente por la ausencia de material amorfo procedente de tratamientos previos [23]. Los resultados en el *test de cracking* de 1,3,5, triisopropilbenceno, mostraron que la cantidad total producida de propileno, aumentó para las zeolitas CBV712-B1 y CBV720-B2, lo cual no se observó en el tratamiento alcalino sobre la zeolita comercial CBV780. A pesar de que se notó un aumento en la actividad catalítica de los catalizadores, éste en el mejor de los casos (CBV712) es muy pequeño (3.32 %), lo cual no refleja los cambios que manifiestan las caracterizaciones por adsorción de gases y microscopía electrónica.

4.5. Bibliografía

- [1] J. Kevin et al., “Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 31, pp. 5621-5630, 2016.
- [2] J. C. Groen et al., “Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication,” no. 6, pp. 2003-2008, 2007.
- [3] L. A. Villaescusa and J. Pe, “Mesoporous beta zeolite obtained by desilication,” vol. 114, pp. 93-102, 2008.
- [4] I. I. Ivanova, A. S. Kuznetsov, V. V. Yuschenko, and E. E. Knyazeva, “Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 9, pp. 1647-1657, 2004.
- [5] S. Bernasconi, J. A. Van Bokhoven, F. Krumeich, G. D. Pirngruber, and R. Prins, “Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the 0 0 1 plane,” vol. 66, pp. 21-26, 2003.
- [6] C. Trujillo, “Microporous and Mesoporous Materials Amorphization of USY zeolite induced by sodium chloride and high temperature steaming,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 168-175, 2016.
- [7] J. C. Groen, “On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium,” vol. 69, pp. 29-34, 2004.
- [8] Z. Qin et al., “A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite y for high-performance catalytic cracking,” *J. Catal.*, vol. 298, pp. 102-111, 2013.
- [9] P. A. Monson, “Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.
- [10] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, “Density functional theory methods for characterization of porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [11] T. C. Keller, J. Arras, S. Wershofen, and J. Pe, “Design of Hierarchical Zeolite Catalysts for the Manufacture of Polyurethane Intermediates,” 2015.
- [12] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. Aragon-Quiroz, Y. S. Ruíz-Cardona, A. R. Domínguez-Monterroza, and C. A. Trujillo, “Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 260-267, 2017.
- [13] M. Thommes et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [14] M. Thommes, “Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials,” *Chemie Ing. Tech.*, vol. 82, no. 7, 2010.
- [15] P. C. Ball and R. Evans, “On the Mechanism for Hysteresis of Gas-Adsorption on Mesoporous Substrates,” *Europhysics.Letters.*, vol. 4, no. 6, pp. 715-721, 1987.

- [16] K. Li, J. Valla, and J. Garcia-martinez, "Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking," pp. 46-66, 2014.
- [17] D. Verboekend et al., "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, 2015.
- [18] D. Verboekend, G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez, "Hierarchical γ and USY zeolites designed by post-synthetic strategies," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 916-928, 2012.
- [19] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V. Neimark, "Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas," *Langmuir*, vol. 22, no. c, pp. 756-764, 2006.
- [20] C. Fan, Y. Zeng, D. D. Do, and D. Nicholson, "A molecular simulation study of adsorption and desorption in closed end slit pores: Is there a hysteresis loop?," *Chem. Eng. Sci.*, 2015.
- [21] N. Klomkliang, D. D. Do, and D. Nicholson, "Hysteresis Loop and Scanning Curves for Argon Adsorbed in Mesopore Arrays Composed of Two Cavities and Three Necks," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9355-9363, 2015.
- [22] R. Cimino, K. A. Cychosz, M. Thommes, and A. V. Neimark, "Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 76-89, 2013.
- [23] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1-20, 2014.
- [24] G. Engelhardt and U. Lohse, "High resolution ^{29}Si NMR of 1. The dependence of the extent of dealumination on the degree of ammonium exchange and the temperature and water vapour pressure of the thermochemical treatment," pp. 233-238, 1983.
- [25] J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, and H. Van Bekkum, "Stepwise Dealumination of Zeolite β at Specific T-Sites Observed with ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR," vol. 8, no. 9, pp. 12842-12847, 2000.
- [26] A. Galarneau et al., "Probing interconnectivity in hierarchical microporous/mesoporous materials using adsorption and nuclear magnetic resonance diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1562-1569, 2016.
- [27] T. F. Degnan, "The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1-2, pp. 32-46, 2003.
- [28] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. González-Amaya, and C. A. Trujillo, "General aspects of zeolite acidity characterization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 215, pp. 229-243, 2015.
- [29] S. Al-Khattaf, J. A. Atias, K. Jarosch, and H. De Lasa, "Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 triisopropyl-benzene in FCC catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22-23, pp. 4909-4920, 2002.
- [30] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazyari, and A. A. Khodadadi, "Synergetic effects of Y-zeolite and

amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 171-179, 2009.

[31] Y. O. P, L. Alexandra, P. Forero, D. Vanessa, C. Torres, and C. Alexander, “Brnsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC-TGA analyzer,” vol. 470, pp. 36-39, 2008.

[32] J. Weitkamp and M. Hunger, “Chapter 22 ACID AND BASE CATALYSIS ON ZEOLITES,” 2007.

5 Síntesis de materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.

Abstract

In this chapter we will show the results of the synthesis of the composite materials Y zeolite-MCM41. Composite materials were obtained by the MCM41 synthesis and the addition of 3 commercial zeolites with different aluminum content; CBV720, CBV740 and CBV760 in the reaction medium. Synthesized materials show type IV adsorption isotherms, which are typical of mesoporous materials like MCM41. However, in the electron microscopy images it is observed that these materials have two main structures, one characteristic of the MCM41 phase and the another compounded of cylinders with a width in the order of 140 nm and a long in the order of the micrometers. Using energy dispersive spectroscopy (EDS) it was determined the cylinders are compound of silicon (Si), aluminum (Al) and oxygen (O). Composite materials, 3 commercial Y-zeolites and the mesoporous material MCM41 were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy of both transmission (TEM) and scanning (SEM).

Resumen

En este capítulo se mostrarán los resultados del estudio de la síntesis de materiales compuestos ZeolitaY-MCM41. Los materiales compuestos se obtuvieron por medio de la síntesis del material MCM41 y la adición en el medio de reacción de 3 zeolitas Y comerciales con diferente contenido de aluminio; CBV720, CBV740 y CBV760. Los materiales sintetizados presentaron isotermas de adsorción tipo IV, las cuales son típicas de materiales mesoporosos como el MCM41. Sin embargo, en las imágenes de microscopía electrónica, se observó que estos materiales tienen dos estructuras principales, una característica de la fase MCM41 y la otra compuesta de cilindros con un ancho en el orden de los 140 nm y un largo en el orden de los micrómetros. Por medio de espectroscopía de dispersión de energía se determinó que los cilindros de los materiales están compuestos por silicio (Si), aluminio (Al) y oxígeno (O). Las materiales compuestos, las 3 zeolitas Y comerciales y el material mesoporoso MCM41 se caracterizaron por medio de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica tanto de transmisión (TEM) como de barrido (SEM).

5.1. Parte experimental

La síntesis del material mesoporoso MCM41 se realizó por medio de la metodología propuesta por Beck et.al. [1]. En un balón de 500.0 mL se mezclaron 50.0 mL de amoníaco (0.5 M), 250.0 mL de agua y 3.00 g de cloruro de cetiltrimetilamonio al 30 % (p/v) (CTACl), esta mezcla permaneció bajo agitación constante (500 rpm) y temperatura ambiente (293 K) durante 15 minutos. Sobre esta solución se agregaron gota a gota 9.0 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y se dejó envejecer 1 hora con agitación constante (500 rpm) y temperatura ambiente (293 K). Después de 1 hora se aumentó la temperatura hasta 353 K y se mantuvo allí durante 1 hora más con la misma agitación, en este paso la mezcla tomó un color lechoso. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta 373 K y se puso toda la mezcla en un sistema de reflujo con agitación constante (500 rpm) durante 1 hora. Luego de estar 1 hora en el sistema de reflujo, se detuvo la síntesis, se recolectó el producto final por filtración al vacío, se lavó con abundante agua y se secó a 323 K durante 12 horas en un horno con ventilación mecánica. Finalmente se calcinó el producto durante 18 horas a 823 K en atmósfera de aire. La figura 5-1 presenta una ilustración esquemática de la síntesis del material mesoporoso MCM41 [2]. La fuente de silicio fue el reactivo tetraetilortosilicato (TEOS) obtenido de *Aldrich*, el template utilizado fue CTACl al 30 % comercial. La síntesis de los materiales compuestos Zeolita-MCM41 se realizó bajo las mismas condiciones en las cuales se obtuvo el material mesoporoso MCM41, adicionando a la solución inicial 0.500 g de las diferentes zeolitas comerciales Y empleadas en el estudio (CBV720, CBV740 y CBV760). Las zeolitas comerciales Y se obtuvieron de *Zeolyst International*.

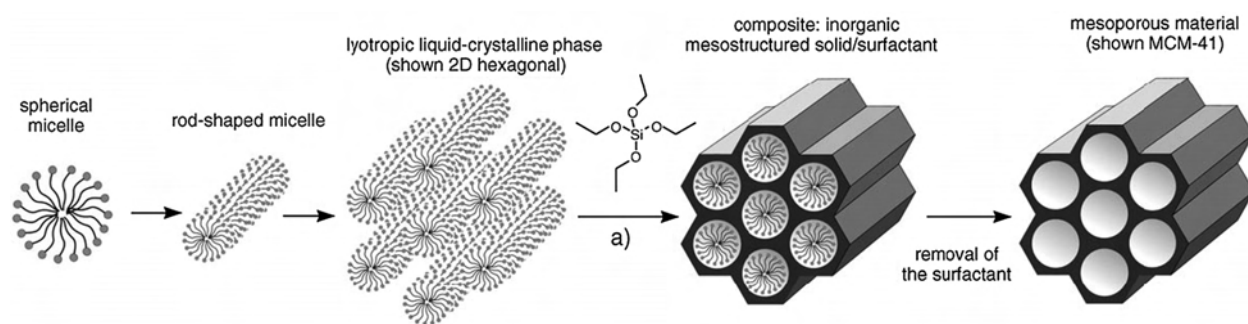


Figura 5-1: Ilustración esquemática de la síntesis de MCM41 [2].

La morfología del material se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), para ello se usó un microscopio Tecnai F30 FEG FEI (200 kV). El análisis de la composición de los cilindros formados en la síntesis de los materiales compuestos se realizó por medio de espectroscopía de dispersión de energía en un microscopio electrónico de barrido ThermoFisher Q250 Analytical con detector EDS. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se tomaron en un Autosorb-1C de Quantachrome a 77 K, la desgasificación de las muestras

se llevó a cabo durante 10 horas a 623 K en vacío. La distribución de tamaño de poro, el área total, y el volumen de micro/mesoporos se determinaron a través de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT) [3][4] con un *kernel* de adsorción en poros cilíndricos y esféricos, haciendo uso únicamente de los datos de adsorción. La dimensión fractal se determinó por medio del método propuesto por Sandoval et.al. [5] con los datos de la curva de adsorción y desorción. Los difractogramas de rayos X se tomaron en un difractómetro X/pert PRO MPD de la casa Panalytical con una fuente de Cu K α y una configuración Bragg-Brentano. La cristalinidad de los catalizadores se calculó por medio de la norma ASTM D-3906-03 y el tamaño de unidad de celda con la norma ASTM D-3942-03. Los difractogramas se tomaron de 5^o a 50^o (2 θ) para evaluar la estructura de las zeolitas comerciales, el material mesoporoso MCM41 y los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.

5.2. Resultados y discusión

En la figura 5-2 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV720, el material mesoporoso MCM41 y el material compuesto CBV720-MCM41. En la tabla 5-1 se resumen las propiedades texturales de los 3 grupos de materiales de este estudio. El material MCM41 presentó una isoterma reversible tipo IVb que es característica de materiales mesoporos en donde las formas que predominan en los mesoporos son la cónica y la cilíndrica [6][7]. Este material presentó el mayor volumen de adsorción (0.75 cm³/g) y también el menor valor de área (567 m²/g) debido al bajo volumen de la microporosidad (0.02 cm³/g) producto de la ausencia de un sistema microporoso que si presentan las zeolitas comerciales y los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41. En los materiales compuestos se observa como aumenta la pendiente de la isoterma en presiones relativas (P/P₀) \leq 0.30, lo cual evidencia la pérdida de microporosidad con respecto al material de partida [6][7]. La zeolita comercial CBV720 presentó una isoterma de adsorción tipo I, típica de materiales que contienen una red microporosa, además la isoterma mostró un bucle de histéresis H4, característico de los mesoporos en zeolitas y de los agregados de sus cristales [6][8]. De los tres materiales que aparecen en la figura 5-2, la zeolita comercial CBV720 es la que contiene mayor área y mayor volumen de microporos (900 m²/g y 0.29 cm³/g respectivamente), sin embargo, es la que tiene el menor volumen de mesoporos (0.20 cm³/g). El material compuesto CBV720-MCM41 al igual que el material MCM41, muestra una isoterma de adsorción tipo IVb totalmente reversible. Este sólido mesoporoso mostró una disminución en las propiedades de los microporos con respecto a la zeolita CBV720 de 0.19 cm³/g en el volumen y de 609 m²/g en el área, pero así mismo hubo un aumento en las propiedades de los mesoporos; 0.19 cm³/g en el volumen y 266 m²/g en el área. Este aumento es producto de los mesoporos característicos de la fase MCM41 como se observa en la distribución de tamaño de poro, en la cual se percibe que el material compuesto tiene mesoporos en la misma región que el MCM41 (aproximadamente un radio de poro de 20 Å) [9].

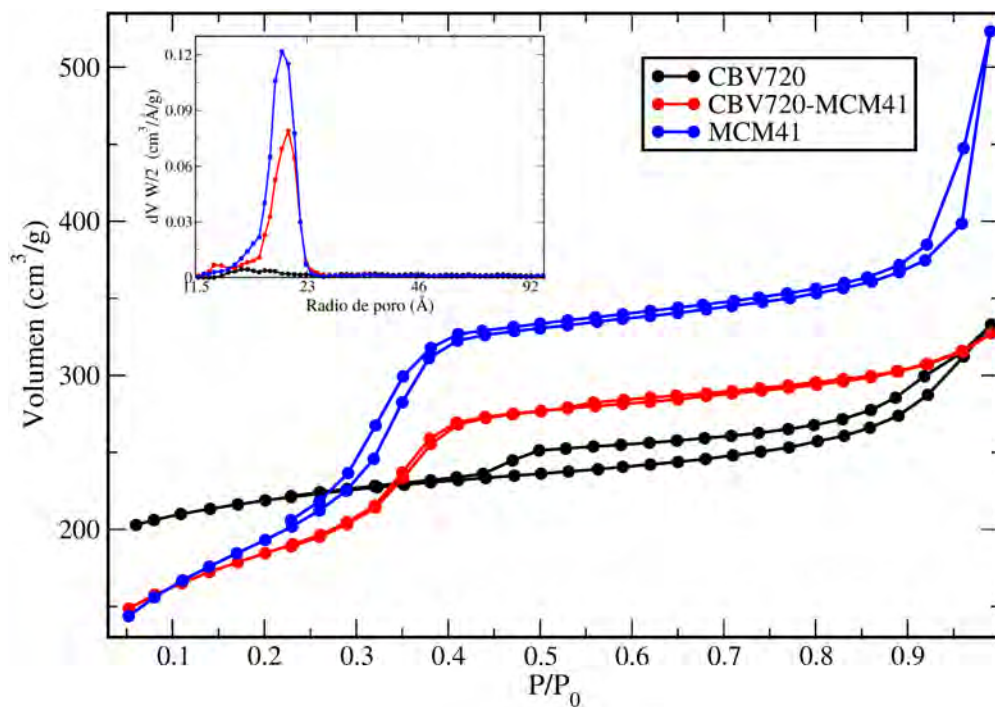


Figura 5-2: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV720, el material mesoporoso MCM41 y el material compuesto CBV720-MCM41.

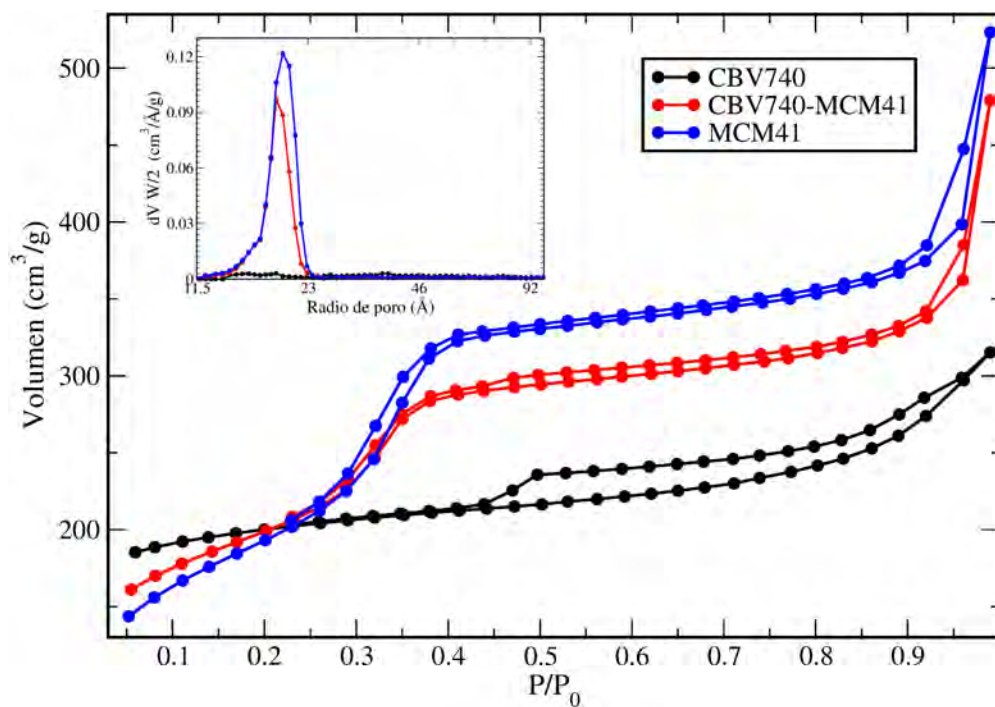


Figura 5-3: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV740, el material mesoporoso MCM41 y el material compuesto CBV740-MCM41.

Tabla 5-1: Propiedades texturales del material MCM41, de las zeolitas comerciales CBV720, CBV740 y CBV760 y los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.

Muestra	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_f ads.	D_f des.
MCM41	0.02	0.73	49	518	2.74	2.67
CBV720	0.29	0.20	900	83	2.48	2.55
CBV720-MCM41	0.10	0.39	291	349	2.73	2.86
CBV740	0.27	0.19	809	83	2.45	2.58
CBV740-MCM41	0.10	0.58	291	393	2.70	2.65
CBV760	0.25	0.22	775	104	2.50	2.58
CBV760-MCM41	0.07	0.53	220	383	2.71	2.74

La zeolita comercial CBV740 al igual que la CBV720 presentó una isoterma de adsorción tipo I con un bucle de histéresis H4 (figura 5-3) y el mismo volumen de mesoporos ($0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$) (tabla 5-1). La zeolita CBV740 evidenció un volumen y un área menor de microporos ($0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $809 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente) en comparación con la CBV720 y es conocido en la literatura que tiene una menor cantidad de aluminio en la estructura debido a tratamientos industriales adicionales [8]. En el caso del material compuesto CBV740-MCM41 la isoterma de adsorción (figura 5-3) y el volumen acumulativo de poros (figura 5-5), muestran que el material tiene un mayor volumen de mesoporos ($0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$). Este material presentó una mayor área de mesoporos ($393 \text{ m}^2/\text{g}$) (figura 5-6), y conservó el mismo volumen y área de microporos ($0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $291 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente) que el material compuesto CBV720-MCM41. La diferencia en el volumen de los mesoporos en los materiales compuestos, probablemente se deba a la cantidad de aluminio en la estructura de los catalizadores de partida. El aluminio afecta la formación de la fase mesoporosa MCM41 [9][10][11][12] debido a que la zeolita CBV740 tiene menos aluminio que la zeolita CBV720, en la síntesis del material compuesto CBV740-MCM41, se verá favorecida la formación de la fase MCM41 por el menor contenido de aluminio en el medio de reacción (tabla 5-1).

La isoterma de adsorción de la zeolita comercial CBV760 (figura 5-4), mostró que la zeolita tiene un mayor volumen de mesoporos ($0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$) (tabla 5-1) con respecto a las otras dos zeolitas escogidas como punto de partida en este estudio, además de presentar el mismo tipo de isoterma e histéresis (IVb y H4 respectivamente) que las zeolitas CBV720 y CBV740. Al tener mayor volumen de mesoporos pierde parte de su red microporosa que al ser destruida genera el espacio vacío para la formación de los mesoporos [11][12][13][14]. Esta zeolita presentó el menor volumen de microporos ($0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparación con las otras dos zeolitas comerciales. Ninguna de las 3 zeolitas comerciales tiene una cantidad de mesoporos

considerable en el mismo orden del material mesoporoso MCM41 o de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41 (aproximadamente 20 Å de radio de poro). El material compuesto CBV760-MCM41 contiene un mayor volumen de mesoporos ($0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparación con la zeolita CBV760 ($0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$) pero así mismo presenta una disminución en la microporosidad ($0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$) con respecto a la CBV760 ($0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esto se debe a que en la síntesis del material compuesto hay recristalización de la estructura del material, en donde la parte más afectada es la red microporosa y se ve favorecida la formación de la fase MCM41.

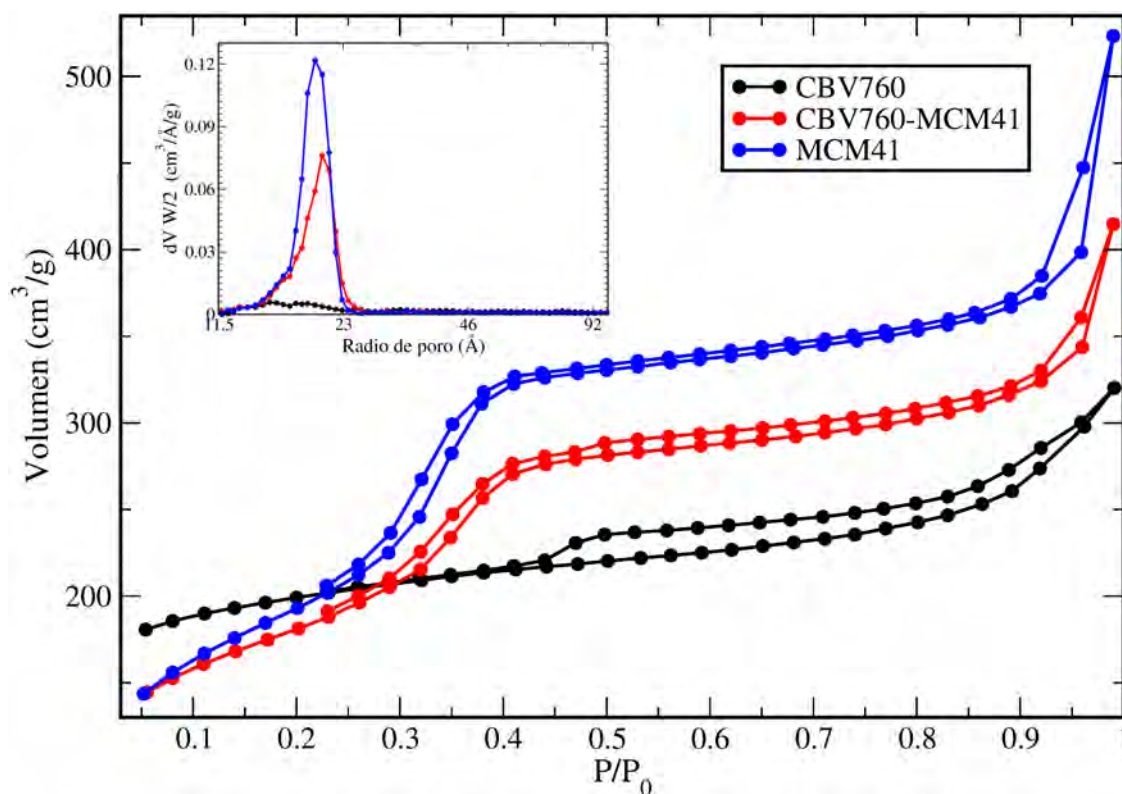


Figura 5-4: Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de la zeolita comercial CBV760, el material mesoporoso MCM41 y el material compuesto CBV760-MCM41.

En la tabla 5-1 se encuentran los valores de la dimensión fractal hallados con el método propuesto por Sandoval et.al. [5]. Como se discutió en el capítulo 1, el valor de la dimensión fractal hallado con los datos de adsorción, es diferente al valor hallado con los valores de la desorción. La diferencia se debe a que las isothermas de los catalizadores presentan una histéresis producto de fenómenos como cavitación o *pore blocking* [15]. El material mesoporoso MCM41 presentó el mayor valor de dimensión fractal en la curva de adsorción, 2.74 y 2.67 para la desorción. Los valores de dimensión fractal de las zeolitas comerciales (CBV720, CBV740 y CBV760) están en un rango estrecho de 2.45 a 2.50, lo cual muestra la similitud en la estructura de estos catalizadores comerciales que se diferencian prácticamente sólo

por el contenido de aluminio [8]. De la misma manera, los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41, también presentaron dimensiones fractales en un estrecho rango que va desde 2.70 hasta 2.74. La dimensión fractal de los materiales compuestos sugiere que la estructura de estos materiales tiende a ser más parecida a la del material mesoporoso MCM41 que a la de las zeolitas comerciales [16][17][18].

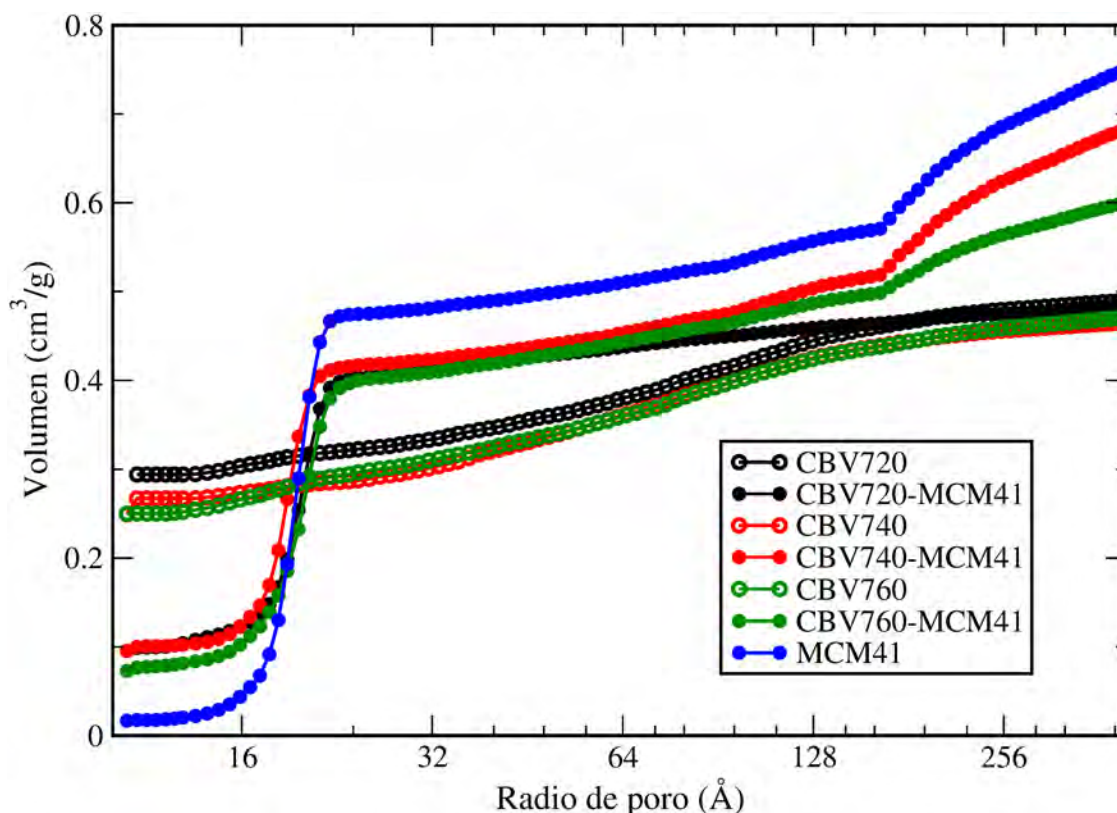


Figura 5-5: Volumen acumulado de poro de los catalizadores comerciales y los materiales compuestos (ZeolitaY-MCM41), hallado por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

En la figura 5-5 se muestra el volumen acumulado de poro (CPV) de las zeolitas comerciales, el material mesoporoso MCM41 y de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41. Los materiales compuestos CBV740-MCM41, CBV760-MCM41 y el silicato mesoporoso MCM41 presentaron un mayor volumen de mesoporos y menores valores de volumen de microporos. En las gráficas de CPV de estos 3 materiales mencionados anteriormente, se observa una segunda mesoporosidad que inicia en los 165 Å de radio de poro [19][20]. Esta segunda mesoporosidad no está presente en el material compuesto CBV720-MCM41, probablemente como ya se discutió, debido a la mayor cantidad de aluminio estructural respecto a las zeolitas comerciales CBV740 y CBV760.

Las representaciones gráficas del área acumulativa de poro de todos los materiales, halladas a través de NLDFT (figura 5-6), muestran que los materiales con más área son las zeolitas comerciales debido a la red microporosa que las caracteriza [8]. El área total de estas zeolitas casi que corresponde en gran medida al área de sus microporos, la cual es mayor al área de los mesoporos (tabla 5-1). A diferencia de estas zeolitas comerciales, el material mesoporoso MCM41 y los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41, presentan una pequeña cantidad de área de microporos y la mayor parte del área total está representada por el área de los mesoporos. Es de apreciar que los materiales compuestos tienen un área mayor de microporos con respecto al material MCM41, esto induce a pensar que parte de la naturaleza microporosa de las zeolitas utilizadas, permanece en la estructura del material compuesto [10][17][21].

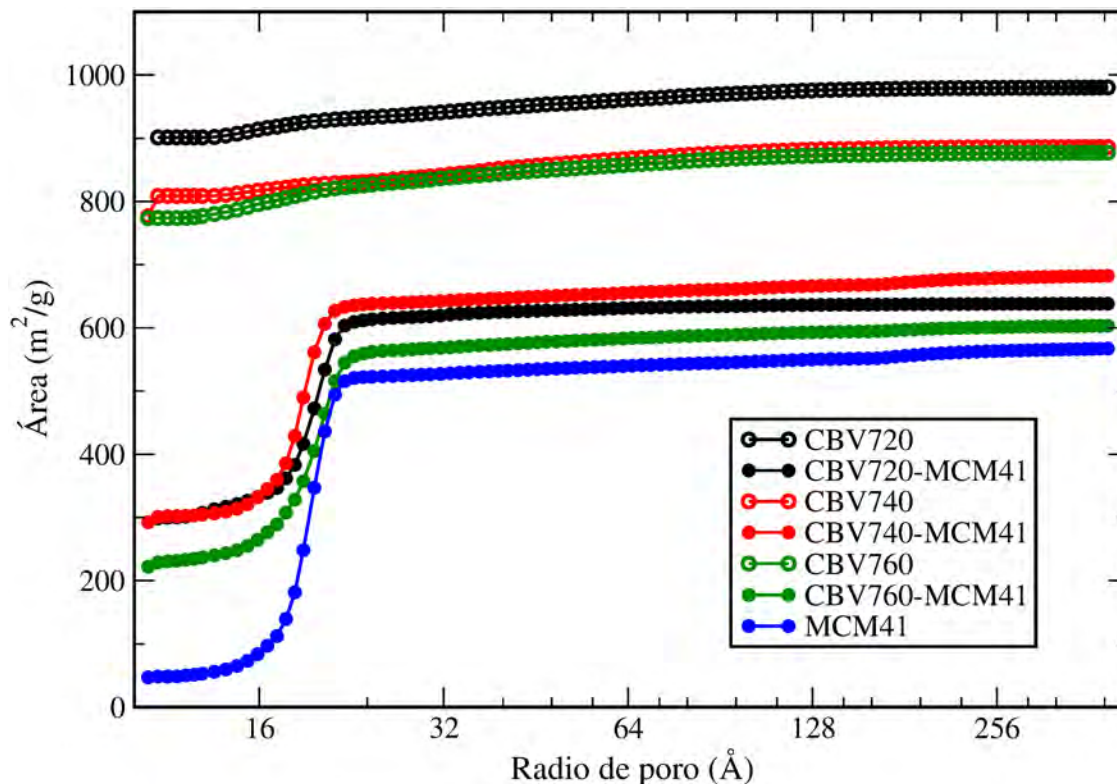


Figura 5-6: Área acumulativa de los catalizadores comerciales y los materiales compuestos (ZeolitaY-MCM41), hallada por medio de la teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFT).

En la figura 5-7 se presentan los difractogramas de rayos X de las zeolitas comerciales CBV720, CBV740 y CBV760, del material mesoporoso MCM41 y de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41. Tanto en los difractogramas del material MCM41, como de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41, es difícil observar los picos característicos de la fase MCM41, los cuales aparecen en ángulos muy bajos (entre 1-5 grados en 2θ) como se muestra en la figura 5-8 [9][14]. Obtener el difractograma completo no fue posible debido

a que el equipo en el que se tomaron los análisis no permite trabajar en esos ángulos. A pesar de no observar las señales características de MCM41, para el caso de los materiales compuestos CBV720-MCM41 y CBV740-MCM41, si se pueden apreciar los picos que son característicos de una estructura zeolítica del tipo faujasita (15.8, 18.1 y 32.5 grados en 2θ) [8]. El material compuesto CBV760-MCM41 no evidenció claramente los picos característicos de la zeolita Y, probablemente debido a que cuando la zeolita recristalizó en el medio de reacción favoreció la formación de la fase MCM41 debido a la baja cantidad de aluminio presente en la estructura de la zeolita CBV760.

Para todos los materiales compuestos Zeolita-MCM41, los resultados se pueden interpretar por analogía a lo que se sabe de la síntesis de MCM41 (Beck [1], Zhao [22]). A los niveles de aluminio de la zeolita de partida, el tratamiento en medio alcalino es efectivo porque la densidad de carga negativa en el material es lo suficientemente baja como para permitir el ataque de los iones hidróxido, un proceso que ocurre de forma similar a la disolución de sílice en medio básico [23][24]. Esto explica la disminución del volumen de microporos y de las intensidades en los difractogramas de rayos X.

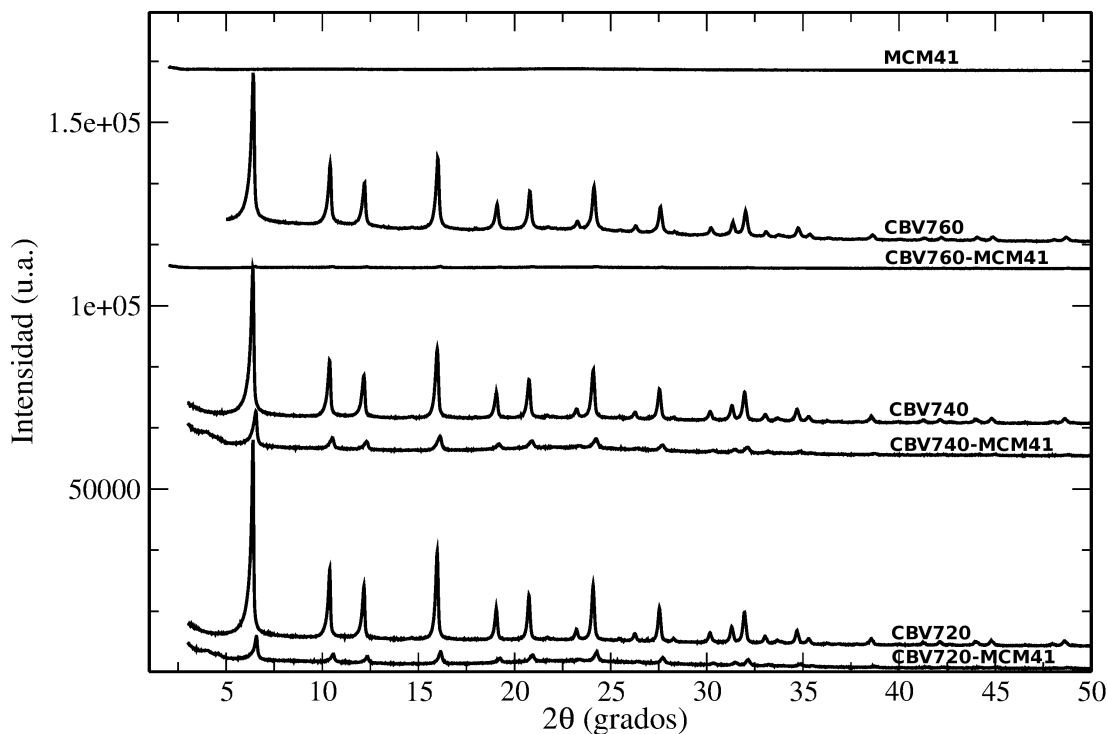


Figura 5-7: Difractogramas de rayos X de las zeolitas comerciales CBV720, CBV740 y CBV760, del material mesoporoso MCM41 y de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.

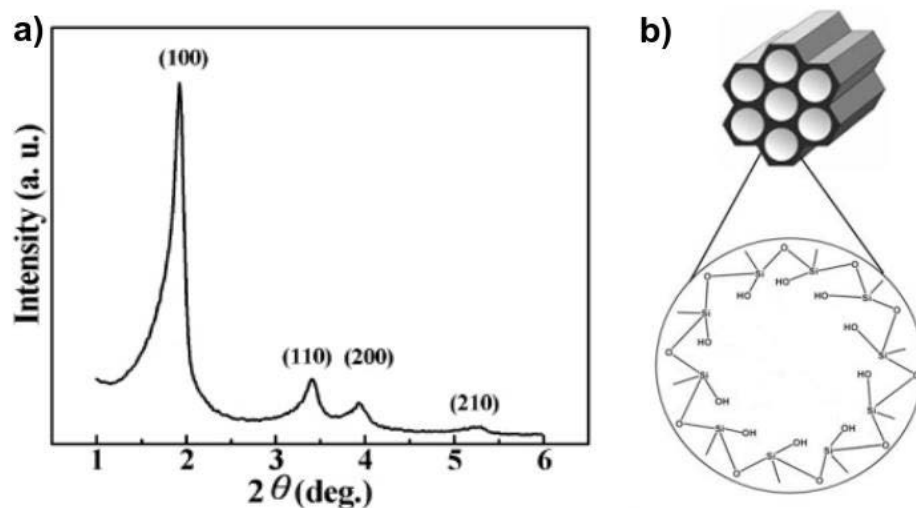


Figura 5-8: Difractograma de rayos X del material mesoporoso MCM41, b) estructura hexagonal del material MCM41.

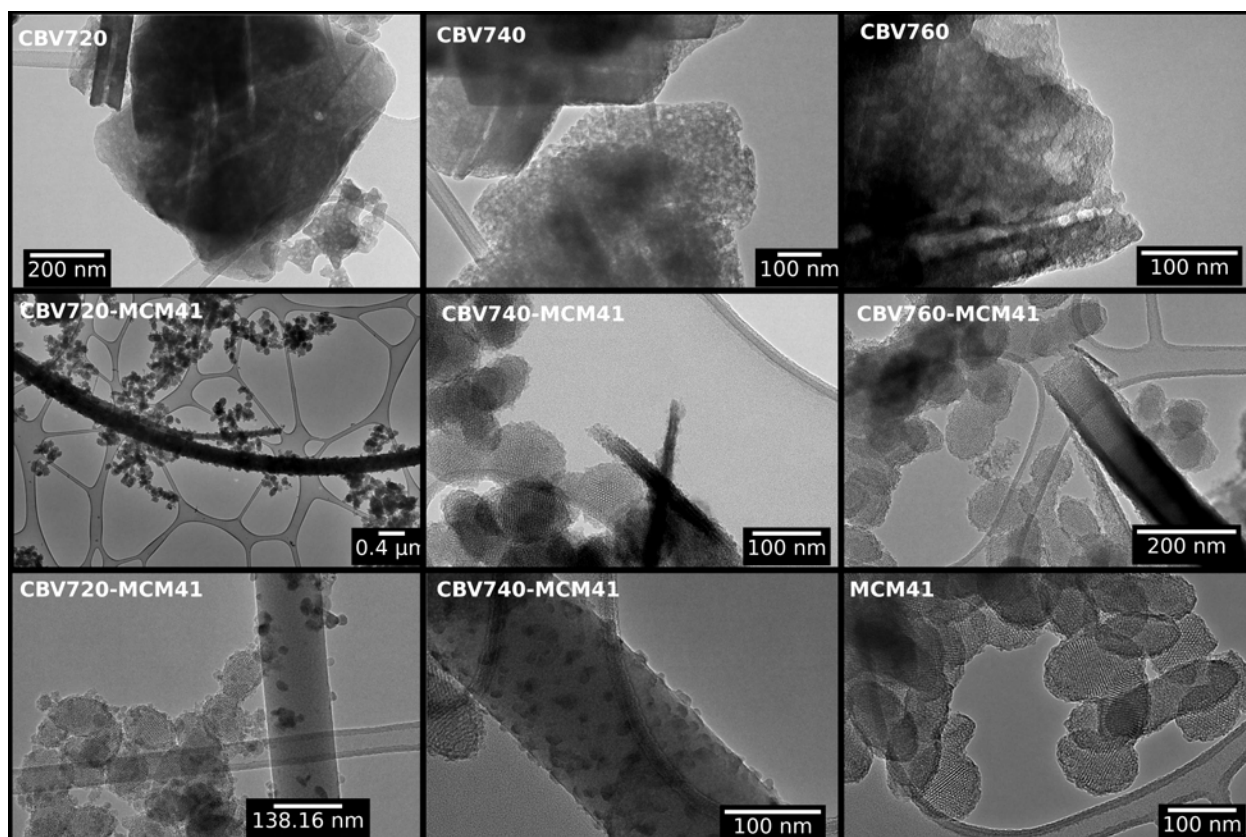


Figura 5-9: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las zeolitas comerciales CBV720, CBV740 y CBV760, del material mesoporoso MCM41 y de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41.

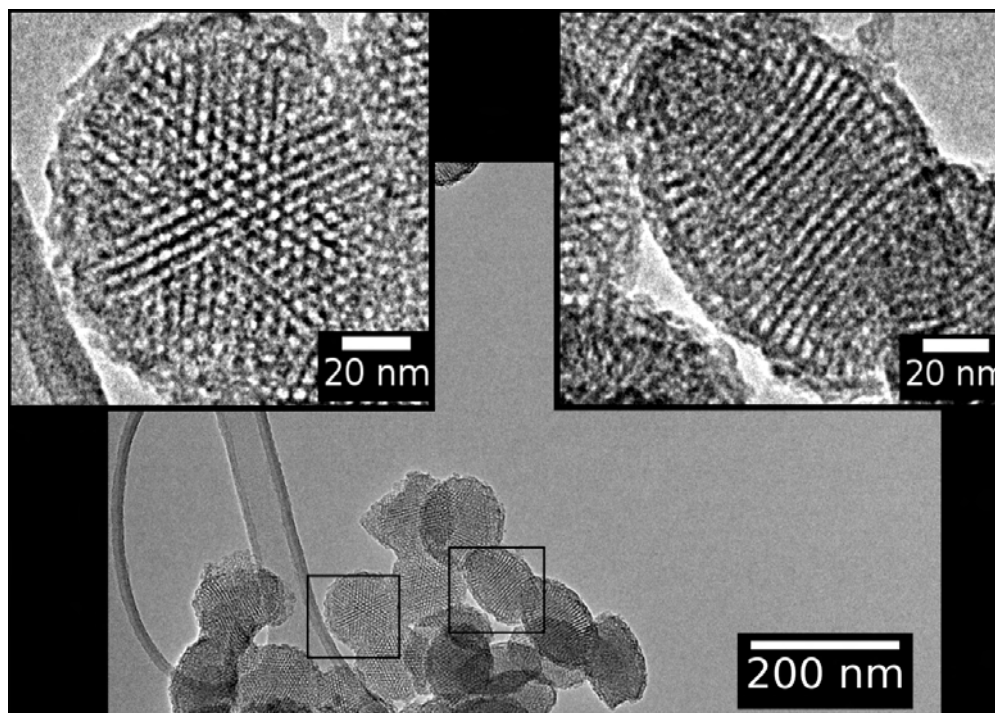


Figura 5-10: Imagen del material mesoporoso MCM41 tomada por medio de microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión se usó para estudiar la estructura de las zeolitas comerciales CBV720, CBV740 y CBV760, del material mesoporoso MCM41 y de los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41 (figura 5-9). En las imágenes se aprecia la diferencia en cuanto a la estructura de los tres grupos de materiales. Las zeolitas comerciales mostraron una estructura mesoporosa como contraste al blanco del haz de electrones, algunas con más mesoporosidad que otras como es el caso de la CBV760. El material mesoporoso MCM41 también tiene una red mesoporosa con canales hexagonales bien definidos como se evidencia en al figura 5-10. En los materiales compuestos ZeolitaY-MCM41 se pueden observar 2 tipos de estructuras; la primera es debida a la fase MCM41 como se observa en la figura 5-11. La segunda estructura característica en esos materiales son cilindros con un diámetro aproximado de 140 nm y que tienen longitudes en el orden de los micrómetros (figura 5-9). La espectroscopía de dispersión de energía (EDS), reveló que estos cilindros están compuestos de aluminio (Al), silicio (Si) y oxígeno (O) (figura 5-12), es decir son cilindros formados por aluminosilicatos. La cantidad de aluminio en los cilindros es baja (apenas 2.10 % (tabla 5-2)), debido a que la fuente de aluminio en la síntesis de estos materiales, fueron zeolitas con bajo contenido de aluminio.

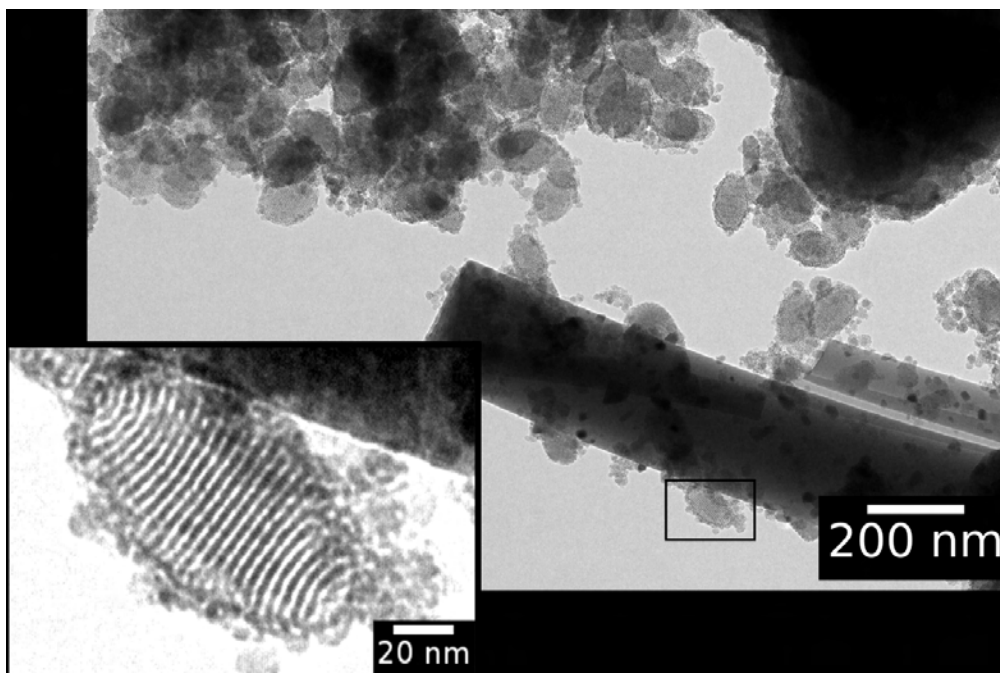


Figura 5-11: Imagen del material compuesto CBV720-MCM41 tomada por medio de microscopía electrónica de trasmisión.

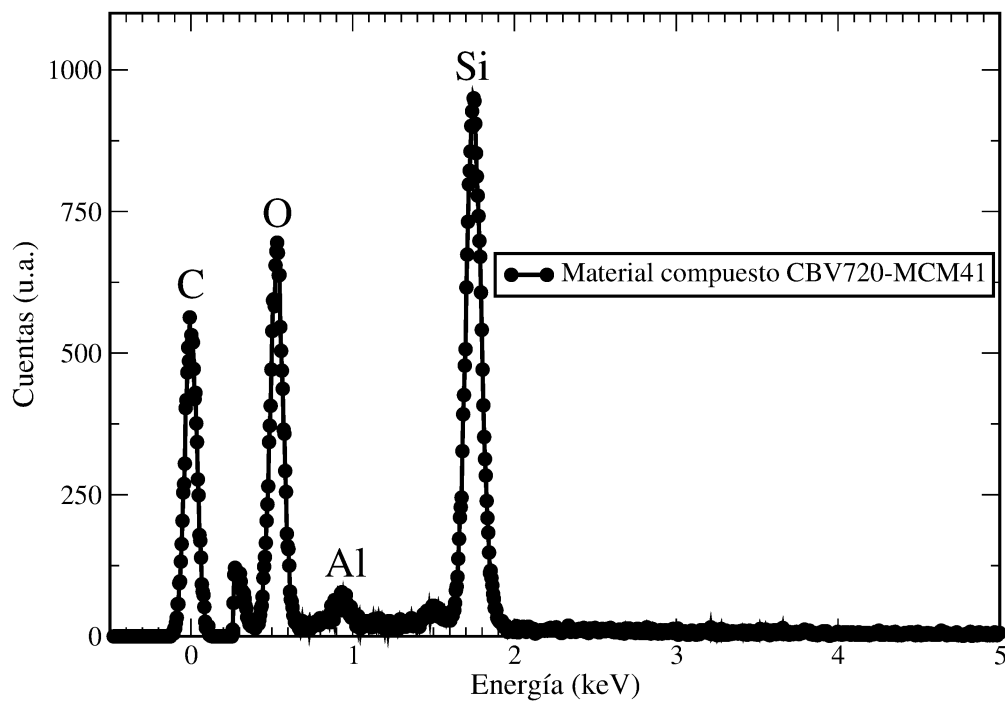


Figura 5-12: Análisis de la composición del material compuesto CBV720-MCM41 por medio de espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

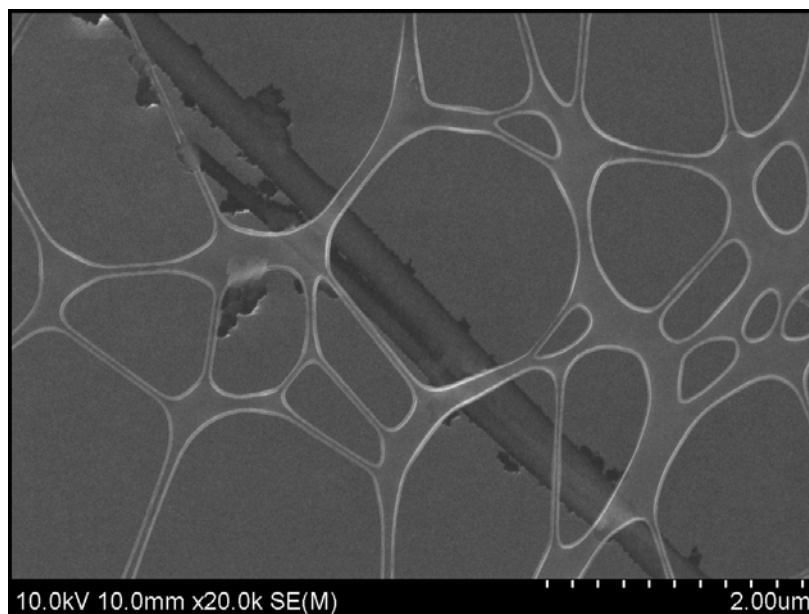


Figura 5-13: Imagen SEM del material compuesto CBV720-MCM41 sobre la cual se realizó el análisis de dispersión de energía para saber la composición de los cilindros de este material.

Tabla 5-2: Resultados de la composición del material compuesto CBV720-MCM41 tomados por medio de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Elemento	Cantidad sin normalizar [wt. %]	Cantidad normalizada [wt. %]	Átomos [at. %]	Error (Sigma-1) [wt. %]
Oxígeno (O)	24.66	66.00	77.25	2.93
Silicio (Si)	11.57	30.96	20.65	0.50
Aluminio (Al)	1.13	3.03	2.10	0.08
Total	37.36	100.00	100.00	—

5.3. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron materiales compuestos tipo ZeolitaY-MCM41, agregando 3 zeolitas comerciales (CBV720, CBV740 y CBV760) en la síntesis del material mesoporoso MCM41, para esto se utilizó como referencia los trabajos previos de los investigadores Beck et. al.(1) y Einicke et.al.(2). Los resultados de la adsorción de nitrógeno y las imágenes tomadas por medio de microscopía electrónica de transmisión, muestran un ensamble entre la fase de la zeolita Y y el material mesoporoso MCM41, dando como resultado un material compuesto con dos sistemas de poros ordenados. Las imágenes de los materiales compuestos muestran la formación de cilindros de aluminosilicatos con diámetro en el orden de los 140 nm y largo en el orden de los micrómetros. Por medio espectroscopía de dispersión de energía se determinó que estos cilindros están compuestos de silicio (Si), aluminio (Al) y oxígeno (O).

5.4. Bibliografía

- [1] J. S. Beck, K. D. Schmitt, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, "New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," no. 14, pp. 10834-10843, 1992.
- [2] L. T. Gibson, "Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5163-5172, 2014.
- [3] P. A. Monson, "Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.
- [4] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [5] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. Aragon-Quiroz, Y. S. Ruíz-Cardona, A. R. Domínguez-Monterroza, and C. A. Trujillo, "Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 260-267, 2017.
- [6] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [7] M. Thommes, "Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 82, no. 7, 2010.
- [8] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1-20, 2014.
- [9] M. Jaroniec, M. Kruk, H. June, and R. Ryoo, "Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption , thermogravimetry , X-ray diffraction and transmission electron microscopy," vol. 48, 2001.
- [10] W.-D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Glaser, C. Reichenbach, and S. G. Ebbinghaus, "Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 108-112, Nov. 2013.
- [11] K. Li, J. Valla, and J. Garcia-martinez, "Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking," pp. 46-66, 2014.
- [12] D. Verboekend et al., "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, 2015.
- [13] S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Karger, and J. Pérez-Ramírez, "Structural analysis of hierarchically organized zeolites," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8633, 2015.
- [14] R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gérardin, W. Makowski, and M. Man, "Microporous and Mesoporous Materials Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite

- Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation,” vol. 170, pp. 243-250, 2013.
- [15] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V Neimark, “Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas,” no. c, pp. 756-764, 2006.
- [16] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. van Donk, and C. Gérardin, “Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals.,” *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 46, no. 41, pp. 7840-2, 2010.
- [17] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, and J. Garcia Martinez, “Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41,” *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 8900-8911, 2015.
- [18] C. Jin, J. Wang, Y. Wang, H. Tang, and T. Lu, “Fabrication of hierarchically porous silica nanospheres through sol-gel process and pseudomorphic transformation,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 53-61, 2014.
- [19] J. M. Morales et al., “Low-Cost Synthesis of Bimodal Mesoporous Silica-Based Materials by Pseudomorphic Transformation,” *Chempluschem*, vol. 80, no. 6, pp. 1014-1028, 2015.
- [20] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, and Z. Yan, “A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 1, pp. 87-91, 2005.
- [21] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, and J. Y. Ying, “Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, p. 987, 2012.
- [22] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, and G. J. Millar, “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41,” *Zeolites*, vol. 5885, no. 95, pp. 2075-2090, 1996.
- [23] J. Iapichella et al., “Characterization of mesoporous silica and its pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 102, no. 1-3, pp. 111-121, 2007.
- [24] W. D. Einicke, D. Enke, M. Dvoyashkin, R. Valiullin, and R. Glaser, “The mechanism of pseudomorphic transformation of spherical silica gel into MCM-41 studied by PFG NMR diffusometry,” *Materials (Basel).*, vol. 6, no. 9, pp. 3688-3709, 2013.