



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE
POSGRADO

**ZEOLITAS JERÁRQUICAS: PREPARACIÓN A PARTIR
DE DESECHOS DE VIDRIO Y ALUMINIO,
CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD EN LA
ALQUILACIÓN DE BENCENO CON ALCOHOL
BENCÍLICO**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:
GARCÍA RODRÍGUEZ JESÚS EDUARDO**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. BRENT EDWARD HANDY**



SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

Diciembre 2023

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 786988, y CVU: 1100479

Durante el periodo de desarrollo de este proyecto de tesis, se agradece el apoyo financiero de CONAHCYT con recursos del Fondo de Ciencia Básica con el proyecto CB2014-241045: “La Síntesis, Textura y Propiedades Ácido-Base de Zeolitas Jerárquicas y de Nanotubos de Titanatos y sus Aplicaciones”, como también el apoyo del Fondo C15-FRC-04-18.8 (Fondo de Recursos Concurrentes de la UASLP).



ZEOLITAS JERÁRQUICAS: PREPARACIÓN A PARTIR DE DESECHOS DE VIDRIO Y ALUMINIO, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD EN LA ALQUILACIÓN DE BENCENO CON ALCOHOL BENCÍLICO © 2023 by Jesus Eduardo Garcia Rodriguez, Brent Edward Handy is licensed under Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE
POSGRADO

**ZEOLITAS JERÁRQUICAS: PREPARACIÓN A PARTIR DE
DESECHOS DE VIDRIO Y ALUMINIO, CARACTERIZACIÓN
Y ACTIVIDAD EN LA ALQUILACIÓN DE BENCENO CON
ALCOHOL BENCÍLICO**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
GARCÍA RODRÍGUEZ JESÚS EDUARDO

SINODALES

Dr. Brent Edward Handy

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo

Dr. Marco Martín González Chávez

Dr. Jorge Guillermo Huerta Muñoz



Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 12/06/2023

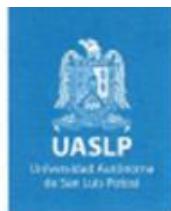
L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada "Zeolitas jerárquicas: preparación a partir de desechos de vidrio y aluminio, caracterización y actividad en la alquilación de benceno con alcohol bencílico" presentada por el autor Jesús Eduardo García Rodríguez. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 14% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.



14 de diciembre de 2023.



www.uaslp.mx

Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6
Calle Universitaria • CP 78210
San Luis Potosí, SLP
tel. 1444 826 24 40 al 46
fax 1444 826 2372

IQ. JESÚS EDUARDO GARCÍA RODRÍGUEZ

Tengo el gusto de comunicar a Usted, que el H. JURADO CALIFICADOR del Examen de Grado de Maestro en **Ciencias en Ingeniería Química** que sustentó el día de hoy, tuvo a bien declararle:

“APROBADO”

Al comunicar a Usted lo anterior, le felicito y hago votos por un completo éxito en el ejercicio de su Profesión y protesto a Usted las seguridades de mi atenta y distinguida Consideración.

Le dedico mi trabajo a mi familia, las personas más importantes de mi vida, mis modelos a seguir que siempre me han dado todo su apoyo y amor, y quienes espero estén orgullosas de mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por el apoyo otorgado a través de la beca 786988 al registro de CVU: 1100479 y del apoyo financiero del proyecto CB2014-1:241045, para el desarrollo del proyecto de tesis de maestría.

Al Dr. Brent E. Handy por permitirme ingresar al grupo de catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP, así como su constante apoyo y soporte para realizar mis objetivos y metas de este trabajo.

A la Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo que despertó mi interés por el área de catálisis durante el tiempo en sus clases de licenciatura, así como por recibirme en el área de catálisis.

Al Dr. Marco Martín González Chávez por su gran apoyo con su conocimiento, asesorías y comentarios durante los comités.

Al Dr. Jorge Guillermo Huerta Muñoz por su constante ayuda en el laboratorio y a su esposa la L.Q. Yadira Elena Marín Proa por su apoyo técnico en el laboratorio.

A al Instituto de Metalurgia de la UASLP y a la I.Q. Orquídea Selene Padrón Páez por su apoyo en el pretratamiento de materia prima.

Al Instituto de Geología y al L.Q. Miguel Ángel Cortina Rangel por permitirme trabajar con ellos en el análisis de mis muestras.

A todos mis profesores de la Facultad de ciencias químicas de la UASLP durante la licenciatura y el posgrado.

A mis padres, José de Jesús García Chavarría y Leticia Rodríguez Puente mis modelos a seguir y quienes me apoyaron para llegar a donde estoy, así como educarme para ser la persona que soy y de la que puedan estar orgullosos.

A mis hermanas Paola Emireth y Letizia Itzel por ser mis confidentes más cercanas y que siempre nos tendremos los unos a los otros.

Y a mis amigos por su apoyo incondicional y aunque tomemos caminos diferentes siempre se mantendrán cerca.

RESUMEN

Se estudió la síntesis de zeolita ZSM-5 jerárquica a partir de residuos reciclados de silicio amorfo (botellas de vidrio) y aluminio (papel aluminio), así como los efectos en cristalinidad derivados de los diferentes precursores comerciales como el Aerosil 380 (SiO_2) y Aerioxide Alu-C (Al_2O_3). Para la caracterización de las muestras se realizaron estudios de DRX, fisisorción de N_2 , ICP-OES, FT-IR con adquisición en modos ATR y transmisión, y FT-IR con adsorción de piridina para identificar la acidez de Lewis y Brønsted de las muestras. Con todos los métodos de síntesis de la zeolita, se observó la generación de microporosidad, y en muestras con post tratamiento de desilicación, un aumento de la mesoporosidad (área superficial externa a microporos) indicando la formación de materiales jerárquicos. El uso de glicerol para la lixiviación de los precursores de Si y Al es una alternativa ecológica en lugar de NaOH , pero no mostró la generación de zeolitas. La presencia de un alto contenido de Ca (ca. 10% en peso) inhibió la producción de zeolita ZSM-5 en las muestras que utilizaban vidrio como fuente de silicio y en su lugar formó estructuras amorfas de SiO_2 y CaO . La actividad catalítica de los materiales fue probada con la reacción de la alquilación Friedel-Crafts de benceno con alcohol bencílico. A 70°C la selectividad a dibencil éter fue favorecida sobre la de difenil metano con todos los catalizadores. El análisis cinético de la reacción no permitió distinguir entre primer ó segundo orden. Debido la ausencia de la fase zeolita ZSM-5, la muestra sintetizada con vidrio mostró la menor constante de velocidad de reacción de segundo orden (0.022 L/mol h). Las muestras sin tratamiento jerárquico (desilicación) mostraron una constante de velocidad entre 0.039 y 0.067 L/mol h , mientras que en el caso de las muestras tratadas estos valores aumentaron un 47% y un 68%, respectivamente.

Palabras clave:

ZSM-5, vidrio, zeolitas jerárquicas, alquilación, Friedel-Crafts

ABSTRACT

The synthesis of hierarchical ZSM-5 from recycled silicate (glass bottles) and aluminum (aluminum foil) wastes was studied, as well as the effects on zeolite crystallinity from use of different commercial precursors (Aerosil 380 (SiO₂) and Alu-C Aeroxide (Al₂O₃)). Composition, crystallinity and surface area/pore analysis were characterized by XRD, nitrogen physisorption, ICP-OES, and FT-IR in ATR and transmission modes. Additionally, pyridine adsorption FT-IR was used to identify Lewis and Brønsted acidity. The generation of microporosity was observed with all synthesis methods, and in samples with post-desilication treatment was observed an increase in mesoporosity (surface area external to micropores) indicating the formation of hierarchical materials. The use of glycerol as a green alternative to NaOH for dissolution of the Si and Al precursors was performed, yet did not lead to any zeolite crystallization. The presence of a high Ca content (ca. 10 wt %) in glass bottle precursors also inhibited ZSM-5 crystallization in the samples, forming amorphous silicate and CaO structures of low porosity. The catalytic activity of all materials was tested with the Friedel-Crafts alkylation reaction of benzene with benzyl alcohol. The conversion at 70°C of benzyl alcohol led selectively to dibenzyl ether, rather than diphenyl methane, over all catalysts. Within experimental uncertainty, the kinetic analysis on the conversion of benzyl alcohol could not distinguish between first or second order reaction behaviour. The sample synthesized with bottle glass showed the lowest rate constant (0.022 L/mol·h) due to the absence of the ZSM-5 zeolite phase. The samples without hierarchical treatment (desilication) showed rate constants between 0.039 and 0.067 L/mol·h, while in the case of the treated samples these values increased by 47% and 68% over their untreated counterparts.

Keywords

ZSM-5, hierarchical zeolite, glass, alkylation, Friedel-Crafts

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. Introducción -----	1
2. Antecedentes -----	3
2.1 Zeolitas-----	3
2.1.1 Definición, capacidad de intercambio iónico y acidez-----	3
2.1.2 ZSM-5. Aplicaciones catalíticas-----	4
2.1.3 Zeolitas jerárquicas: definición y aplicaciones.-----	4
2.2 Acidez Brønsted y Lewis en catalizadores heterogéneos -----	5
2.3 Reacción Friedel-Crafts y sus mecanismos en porosidad -----	6
2.4 Reacción Friedel-Crafts con zeolita ZSM-5-----	9
2.5 Alquilación de benceno por alcohol bencílico a difenil metano y subproductos 10	
3. Justificación; hipótesis y objetivos -----	12
4. Materiales y metodología -----	13
4.1 Pretratamiento de materiales -----	13
4.2 Síntesis de zeolitas -----	13
4.2.1 Síntesis Rollman y Valyocsik -----	13
4.2.2 Síntesis con materiales reciclables-----	15
4.3 Postratamiento – desilicación -----	17
4.4 Caracterización de zeolitas -----	18
4.4.1 DRX -----	18
4.4.2 Fisisorción de nitrógeno N2 -----	20
4.4.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier-----	21
4.4.4 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) -----	24
4.5 Cromatografía de gases y reacción de prueba Friedel-Crafts para medición de jerarquicidad-----	25
4.5.1 Identificación-----	29
4.5.2 Calibraciones-----	29
5. Resultados-----	30
5.1 ICP-OES-----	30
5.2 Muestras: forma y apariencia -----	32
5.3 Caracterización -----	33
5.3.1 FT-IR -----	33
5.3.2 ATR -----	37

5.3.3 IR-Piridina -----	38
5.3.4 DRX -----	41
5.3.5 Fisisorción de N ₂ -----	42
5.4 Alquilación Friedel-Crafts de Benceno por Alcohol Bencílico-----	48
5.4.1 Identificación y calibración de reactivos -----	48
5.4.2 Conversión y efectos de variar cantidad de catalizador -----	50
5.4.3 Conversión variando temperatura y selectividad -----	52
5.4.4 Análisis de orden de reacción y constante de velocidad -----	55
6. Discusión -----	59
6.1 Zeolitas y acidez-----	59
6.2 Pruebas de reacción -----	61
7. Conclusiones-----	64
8. Bibliográfica-----	65
9. Anexos -----	69
Anexo A. Espectros infrarrojo en espectro de 4000 a 200 cm ⁻¹ -----	69
Anexo B. Metodología optimización de pastillas FTIR -----	73
Anexo C. Metodología del cromatógrafo de gases -----	79
Anexo D. Optimización de cromatografía de gases -----	94
Anexo E. Deducción de ecuaciones de primer y segundo orden -----	101
10. Glosario -----	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis	4
Figura 2 – Reacciones de alquilación y acilación Friedel-Crafts	7
Figura 3 – Mecanismo para la reacción de Indol con cloruro de benzoilo en medio homogéneo propuesta por Yan, Jiang	8
Figura 4 – Mecanismo para la reacción de tolueno con cloruro de bencilo en medio heterogéneo propuesta por Kitano, Kobayashi, Hayashi y Hará	8
Figura 5 – Reacción de prueba Friedel-Crafts para jerarquicidad (Alquilación de benceno por alcohol bencílico a difenil metano y subproductos). (Candu, 2011).	10
Figura 6 - Síntesis por método Rollman y Valyoscik	15
Figura 7 - Muestras con materiales reciclados	16
Figura 8 - Modificación a los métodos de Huerta-Muñoz y Pacheco-Malagón.....	17
Figura 9 - Post tratamiento de desilicación	18
Figura 10 - Haz de rayos X difractado al entrar en contacto con los átomos de una estructura cristalina	19
Figura 11 - Difractograma de rayos X de muestras ZSM-5 CBV8014.....	19
Figura 12 - Esquema de equipo de fisisorción	20
Figura 13 - Esquema de las partes y proceso de un FTIR	22
Figura 14 - Metodología de espectrómetro IR con adsorción de piridina	23
Figura 15 - Esquema de ICP-OES	25
Figura 16 - Reacción de alquilación de benceno.....	25
Figura 17 - Fotografía del sistema de reacción	26
Figura 18 - Sistema para la reacción de jerarquicidad.....	26
Figura 19 - Esquema de partes del cromatógrafo de gases	27
Figura 20 - Ejemplo de cromatograma y su identificación	28
Figura 21 - Muestras calcinadas a)ZW30 b)ZPAN c)ZVV1 d)ZPG	32
Figura 22 - Espectro Infrarrojo de zeolita comercial CBV8014	33
Figura 23 - Espectros de infrarrojo, rango 2000-400 cm⁻¹ de las muestras ZW15, ZW30, ZPVN, ZPAN, ZPG, ZPAG y CBV8014.....	34
Figura 24 - Identificación de bandas características de zeolita ZSM-5.....	35
Figura 25 - Espectros infrarrojos de transmisión de muestras suavizadas con características ZSM-5	36
Figura 26 - Espectros infrarrojo de reflectancia atenuada (ATR)	37
Figura 27 - Espectro infrarrojo de la muestra CBV8014 a 25 °C con y sin piridina ...	38
Figura 28 - Espectros infrarrojo con adsorción de piridina de las muestras a) CBV8014, b) ZW30 y c) ZPAN	40
Figura 29 - Difractogramas de Rayos X de las muestras a) CBV8014, b) ZW30 y c) ZPAN	41
Figura 30 - Isotermas de adsorción de N₂ y distribución de poros de las muestras a)CBV8014, b)ZW30, c)ZPAN, d)HZW30, e)HZPAN y f)ZPVN	45
Figura 31 – Adaptado de Figura 8 (Pérez-Ramírez, 2009).....	47
Figura 32 - Cromatograma de HZW30 tras 7 horas de reacción	49
Figura 33 - Calibraciones de reactivos	50

Figura 34 - Conversión de alcohol bencílico (u.a.) a T=75°C con 0.2g de catalizador durante 7 horas de reacción	51
Figura 35 - Porcentaje de conversión del alcohol bencílico después de 7 horas de reacción.....	51
Figura 36 - Generación de productos con catalizador CBV8014. a) 60°C , b) 70°C y c) 75°C durante 7 horas.	54
Figura 37 - Conversión (%) de AB y selectividad (%) de productos.....	55
Figura 38 - Evaluación del orden de reacción en zeolita CBV8014	56
Figura 39 - Mecanismos de reacción propuestos para la generación de a) DFM y b) DBE.....	63
Figura 40 - Comparación de espectros de infrarrojo para las muestras a) ZW15, b) ZW30, c) ZWV1, d) ZWV2, e) ZPVN, f) ZPAN, g) ZPVG y h) ZPAG con la zeolita comercial CBV8014	72
Figura 41 - Plano 2D de datos teóricos	73
Figura 42 - Plano 2D de datos experimentales.....	74
Figura 43 - Espectros de infrarrojo para los experimentos 1-9	74
Figura 44 - Comparación de los espectros de infrarrojo de los experimentos 1-9	75
Figura 45 - Análisis de desviación estándar en la zona de 1600 a 1425 cm-1	76
Figura 46 - Gráfica 3D de ruido en función de las disoluciones de KBr y catalizador.	77
Figura 47 - Gráfica 2D de ruido en función de las disoluciones de KBr y catalizador	77
Figura 48 - Zona optima de disoluciones de KBr y catalizador	78
Figura 49 - Escritorio de equipo de computo.....	79
Figura 50 - Software ChemStation versión online	80
Figura 51 - Metodología para nuevo método	80
Figura 52 - Nuevo método generado en ChemStation	81
Figura 53 - Metodología para modificar método	81
Figura 54 - Ventana emergente para modificar método.....	82
Figura 55 - Ventana de modificación de método (ALS y Valves)	82
Figura 56 - Ventana de modificación de método (Inyector).....	83
Figura 57 - Ventana de modificación de método (Columna).....	84
Figura 58 - Ventana de modificación de método (Horno)	84
Figura 59 - Ventana de modificación de método (Detector).....	85
Figura 60 - Ventana de modificación de método (Eventos).....	86
Figura 61 - Ventana de modificación de método (Señal)	87
Figura 62 - Ventana de modificación de método (Configuración).....	87
Figura 63 - Ventanas emergentes post método	88
Figura 64 - Ventana de modificación de método (Reporte).....	88
Figura 65 - Ventana de guardado de método.....	89
Figura 66 - Ventana de modificación de método en Enfriamiento	91
Figura 67 - Pantalla principal del modo offline.....	91
Figura 68 - Ventana principal del modo offline con cromatograma	92
Figura 69 - Ventana principal del modo offline para archivos .CSV	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Composición elemental mg/g de muestras y porcentaje base óxido	31
Tabla 2 - Relaciones molares en muestras	31
Tabla 3 - Muestras con designación y materias primas	32
Tabla 4 - Áreas superficiales, externas y volumen microporoso de muestras	46
Tabla 5 - Valores de área, volumen y factor jerárquico	47
Tabla 6 - Tiempos de retención de reactivos.....	48
Tabla 7 - Área promedio de muestras	49
Tabla 8 - Área y masa de cada reactivo.....	50
Tabla 9 - Constantes de velocidad de segundo orden y valores de incertidumbre.....	57
Tabla 10 – Análisis estadístico del modelo cinético de primer orden	57
Tabla 11 - Análisis estadístico del modelo cinético de segundo orden.....	57
Tabla 12 - Experimentos de disoluciones	73
Tabla 13 - Desviaciones estándar para los experimentos 1-9	76

CAPÍTULO 1

1. Introducción

Las zeolitas, encontradas de manera natural o sintetizadas, son aluminosilicatos con una estructura cristalina y un tamaño de poro menor a los 10 Å. Se puede observar que cuentan con una estructura de tetraedros de Si^{4+} y Al^{3+} interconectada por átomos de oxígeno. La sustitución isomórfica de Si^{4+} con los iones de Al^{3+} genera una carga negativa en los átomos de oxígeno de la estructura, la cual es compensada con la inclusión de metales alcalinos o alcalinotérreos. (Bandini, 2009)

Existen diferentes tipos de zeolitas y pueden ser clasificadas de manera natural o sintética, aunque ambas han tenido importancia en la industria, las zeolitas naturales se conocen desde hace cientos de años, pero el campo de las zeolitas tuvo su crecimiento a partir de los años 50s después del descubrimiento de métodos de síntesis de zeolitas a escala industrial por Union Carbide. Las zeolitas sintéticas tales como zeolita A, zeolita Y y ZSM-5, han tenido el mayor impacto en la industria.

Las zeolitas son principalmente explotadas en 3 procesos industriales: adsorción, catálisis e intercambio iónico. Adicionalmente, gracias a su bajo costo, las zeolitas naturales pueden ser usadas en aplicaciones de minerales a granel o suplemento en alimento de ganado.

Algunos ejemplos de la aplicación de zeolitas en adsorción son la remoción de CO_2 del gas natural o de efluentes gaseosos, la remoción de compuestos de sulfuro, disminución de contaminación por remoción de Hg , NO_x , SO_x , entre otras. Entre las aplicaciones de intercambio iónico se encuentra la remoción de Cs^+ y Sr^{2+} , almacenamiento de desechos radioactivos, remoción de metales y regeneración de fertilizantes de intercambio iónico. Industrialmente, algunas de las aplicaciones de zeolitas en catálisis son la conversión de hidrocarburos (alquilación, cracking, isomerización), catalizador de reacciones inorgánicas como la oxidación de H_2S , oxidación-reducción de CO , descomposición del agua ($H_2O \rightarrow H_2 + O_2$), cloración de difenil metano, reordenamiento Beckman y reacciones Friedel-Crafts y Fischer-Tropsch, entre otras.

En la última década, el recubrimiento de zeolitas o su uso como membranas ha atraído gran atención por su aplicación industrial. Las zeolitas jerárquicas A, X y Y son las más investigadas para la aplicación de deshidratación de alcoholes, también se usan las zeolitas

tipo MFI para producción de *p*-xileno y zeolitas del tipo DDR para la separación de compuestos como CO₂/CH₄.

Algunas zeolitas como la ZSM-5 y la zeolita Y son catalizadores sólidos que han recibido gran atención por sus propiedades de alta acidez y estructura porosa regular con alta estabilidad. Por lo que se han realizado estudios sobre su rendimiento en reacciones de alquilación (Coq., 1993), donde se ha demostrado que estas zeolitas, aunque con buenas características estructurales tienden a tener una reactividad de aproximadamente el 60% por su limitada difusión en microporos. Se han realizado más estudios con un enfoque en la síntesis de catalizadores mesoporosos que han demostrado tener una mayor actividad a las reacciones de alquilación, a costo de perdida de estabilidad y acidez. Por lo mismo, se siguen buscando catalizadores mesoporosos con alta acidez y estabilidad o métodos de síntesis de catalizadores microporosos que pueda dar paso a un área mayor de mesoporos. Un caso especial son las zeolitas jerárquicas que cuentan no solo con una alta estabilidad y acidez, sino que dan paso a una difusión más efectiva que las zeolitas naturales, esto gracias a agentes plantilla para la síntesis de zeolitas como la zeolita beta, Y y ZSM-5 (Sun, 2008)

Sin embargo, la gran mayoría de las síntesis estudiadas de zeolitas son a partir de fuentes de silicio y aluminio puros o con purezas mayores al 95%, como ejemplo el Aerosil y Ludox, por lo tanto, se decide usar el vidrio como una fuente de silicio de una menor pureza con la finalidad de poder transformarlo en catalizadores ecológicos con un valor agregado.

CAPÍTULO 2

2. Antecedentes

2.1 Zeolitas

2.1.1 Definición, capacidad de intercambio iónico y acidez

De acuerdo con la definición de la Asociación Mineralógica Internacional, una zeolita se define como “una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por un armazón de tetraedros, cada uno con cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Estas son ocupadas usualmente por moléculas de agua y otros cationes que son comúnmente intercambiables (Colella, 2014). Los poros son lo suficientemente grandes para dejar pasar otras especies.

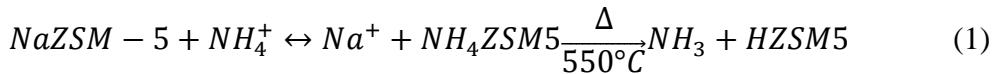
En la fase hidratada, la deshidratación ocurre a temperaturas comúnmente menores a 400°C y es altamente reversible.”

Las zeolitas pueden ser formadas a partir de diferentes materiales y de forma natural o sintética. Algunos de los métodos usados para la formación de zeolitas sintéticas son el método hidrotermal, solvotermal, fusión alcalina, nucleación de geles, microondas, lixiviación alcalina, etc. Cada método tiene sus ventajas y desventajas y dependerá del tipo de zeolita ha sintetizar el método usado, así como la fuente de material. (Khaleque, 2020)

El intercambio iónico ocurre entre 2 o más fases, en la líquida que intercambia 2 o más iones, el ion de sodio Na^+ se sustituye por otros cationes como iones metálicos que se introducen en la estructura, dotando a la zeolita de actividad catalítica para llevar a cabo reacciones químicas deseadas. Existen dos métodos para que ocurra el intercambio iónico.

- Transformación de la forma sódica en amónica y calcinación posterior para la forma protónica.

Esto ocurre como ejemplo:



- Transformación de la forma sódica en protónica directamente por intercambio con ácidos minerales.

La acidez de una zeolita es el resultado de los átomos trivalentes de aluminio que generan un defecto de carga en la estructura como se muestra en la Figura 1. Normalmente la deficiencia

de carga suele compensarse con cationes, en el caso de que los cationes son protones (H^+), los sitios son ácidos de Brønsted, y si son sitios del aluminio son ácidos de Lewis.

Las zeolitas se identifican por presentar una alta selectividad en intercambio catiónico, alta resistencia a temperaturas y radiaciones iónicas, y compatibilidad con el medio ambiente. En el caso del intercambio iónico, los átomos de hidrógeno son remplazados por átomos de diferentes metales, los cuales permiten adaptar la estructura y acidez de una zeolita para obtener rendimientos o comportamientos específicos.

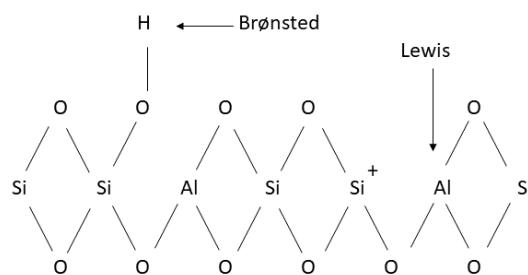


Figura 1 – Sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis

2.1.2 ZSM-5. Aplicaciones catalíticas

La zeolita ZSM-5 ha sido usada para la isomerización, alquilación y aromatización de hidrocarburos en la industria química. El hidro craqueo y la hidro isomerización son procesos cruciales en la industria de refinación de petróleo por la gran cantidad de compuestos químicos que se derivan del proceso de refinación. En estos procesos se usa principalmente lo que son catalizadores bifuncionales con características tanto metálicas como ácidas, donde los compuestos ácidos como las zeolitas Y y ZSM-5, que cuentan con sitios Brønsted son útiles para los procesos como el craqueo e isomerización de intermediarios de olefina. (Wei, 2020)

2.1.3 Zeolitas jerárquicas: definición y aplicaciones.

Las zeolitas tienen la característica de ser materiales microporosos, sin embargo, hoy en día estos materiales toman las ventajas de un diseño de estructura porosa jerárquica. Por jerarquicidad, se refiere a una zeolita que cuenta con dos tamaños de poros, comúnmente microporosidad y mesoporosidad, sin embargo, uno debe de tener en cuenta la existencia de una interacción e interconectividad entre ambos sistemas porosos.

Existen diferentes métodos para generar una jerarquiedad en la zeolitas, estos métodos puedes ser utilizados durante o después de la síntesis de las zeolitas. Como menciona Pérez-Ramírez (2009) algunos de los métodos utilizados son la dealuminación, “seeding”, delaminación, compositos, nanocristales, método de plantillas, desilicación, etc.

Algunas zeolitas jerárquicas catalíticas han sido desarrolladas con el objetivo de incrementar la accesibilidad a sitios activos del reactante, las cuales han dado como resultado zeolitas estables que han sido usadas como catalizadores heterogéneos o soporte para una variedad de reacciones como la conversión de metanol a gasolinas u olefinas, alquilación de benceno, aromatización de metano, oxidación de benceno, reacciones de rearreglo Beckman, entre otras, manteniendo características como alta actividad y selectividad, así como mejorar el tiempo de vida del catalizador.

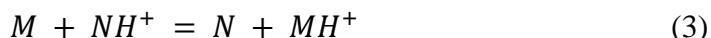
2.2 Acidez Brønsted y Lewis en catalizadores heterogéneos

Durante su investigación en los años 1920s Brønsted y Pedersen observaron que existe una relación entre la acidez de un catalizador y la velocidad de reacción. Mientras mayor fuese la acidez, más fácil es para un enlace generar un complejo de transición. Esto es aplicable para catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, con la diferencia que se involucra una superficie en el mecanismo. Los principales problemas que existen son caracterización de la acidez en sólidos y la estandarización de una escala de medición para la acidez. Las reacciones ácido/base son las más comunes en toda el área química, por lo tanto, se cuentan son varias definiciones de los que son los ácidos y bases, entre ellas las más comunes son las definiciones de Brønsted y de Lewis.

De acuerdo con la definición de Brønsted “un ácido es una especie con la tendencia de ceder un protón”, la acidez de Brønsted es un concepto termoquímico que puede ser cuantificable. En fase gaseosa la afinidad protónica de una molécula M es definida como el cambio de entalpía para la reacción



La energía libre es lo que se conoce como la basicidad de M, por lo que podemos determinar la afinidad protónica con la medición de la transferencia de protones entre dos bases en fase gaseosa.



Se utiliza para generar las relaciones de la acidez/basicidad en zeolitas y la información termodinámica de la transferencia protónica, con un enfoque en la cuantificación ácida. A partir de la medición de las constantes de equilibrio directamente nos llevan a la diferencia de basicidad entre M y N, y si el cambio de entropía se estima podemos obtener la diferencia en afinidad protónica. De esta forma se obtuvo una escala cuantitativa de la acidez de Brønsted en función de las constantes de equilibrio. (Farneth y Gorte, 1995)

Según la definición de Lewis “los ácidos son moléculas o iones capaces de obtener pares de electrones libres mientras que las bases son las moléculas o iones que cuentan con los pares de electrones libres”. En el caso de Lewis, una molécula es ácida cuando requiere de electrones.

En general según el concepto de ácido y base, los protones son ácidos fuertes mientras que los iones metálicos (ácidos de Lewis) son ácidos débiles. La mayoría de las técnicas útiles para probar la acidez/basicidad de un compuesto no pueden diferenciar entre un sitio acido de Brønsted o Lewis, por lo que es indispensable usar por lo menos dos técnicas para tener un resultado confiable.

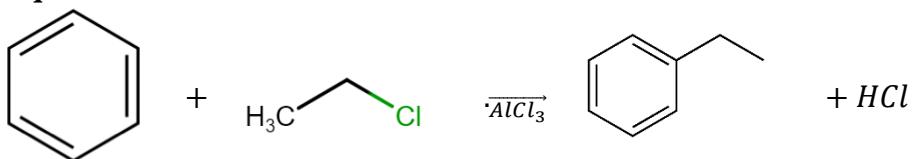
Las zeolitas son de los materiales más investigados por su utilidad en selectividad de reacciones y separaciones por adsorción, y constantemente se expande el rango conocido de composiciones estructurales y distribuciones de tamaño de poro, sin embargo, la relación cuantitativa entre actividad y estructura se ha rezagado. Un ejemplo son las zeolitas como catalizadores de hidrocarburos que han sido usados desde 1960s, de los cuales las relaciones de actividad y selectividad con composiciones estructurales solo se conocen de manera cualitativa, a pesar de haber pasado más de 50 años.

2.3 Reacción Friedel-Crafts y sus mecanismos en porosidad

La reacción Friedel-Crafts se genera de la sustitución aromática de un átomo de hidrógeno (H) en un compuesto aromático por un grupo alquilo o acilo halogenado. Se define como reacción del tipo sustitución electrofílica a la sustitución de uno de los átomos de hidrógeno H^+ del compuesto aromático, por ejemplo, por un grupo alquilo o un acilo. Los grupos alquilo son el resultado de la eliminación de un hidrógeno en hidrocarburo, mientras que los grupos acilos son resultado de la eliminación de un hidroxilo en un grupo carbonilo usando un catalizador ácido de Lewis. (Bandini, 2009)

Ejemplo:

Alquilación



Acilación

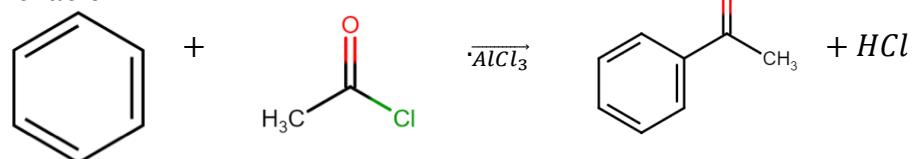


Figura 2 – Reacciones de alquilación y acilación Friedel-Crafts

El mecanismo de las reacciones de alquilación y acilación son iguales en su procedimiento con la simple diferencia de la presencia del grupo alquilo o acilo.

Para la reacción de Friedel-Crafts se ha estudiado el mecanismo utilizando un catalizador homogéneo y heterogéneo. En el mecanismo homogéneo el sitio ácido de Lewis reacciona con el haloalcano formándose un carbocatión que ataca al anillo aromático y se forma un intermediario del anillo para posteriormente ser desprotonado y reformar al anillo y al catalizador.

A diferencia del mecanismo heterogéneo donde la molécula es adsorbida en los sitios ácidos insaturados (como es el caso de Al^+ en zeolitas) y donde los sitios ácidos de Brønsted generan un catión de benzoilo y HCl , posteriormente el catión reacciona con el alquilo y se regenera el sitio ácido de Brønsted.

El catalizador de tipo homogéneo sirve para activar un electrófilo y ponerlo disponible por ataque aromático, de esta forma analizando el mecanismo propuesto para la reacción de Indol con cloruro de benzoilo en medio homogéneo mostrado en la Figura 3. (Yan, 2015)

El catalizador homogéneo es enlazado directamente con el cloruro de benzoilo (1) lo cual activa la molécula y la convierte en electrofilia por medio de la donación de electrones del halógeno y genera que el aluminio tenga 4 enlaces y se forme el complejo activado (2) por el ataque al electrófilo por el anillo aromático que al estabilizarse es desprotonado y transformado en el ion acilo (3). De esta forma, el benceno (4) puede atacar al ion acilo al eliminar uno de los dobles enlaces por medio de una reacción de sustitución electrofílica para producir el intermediario (5) que al transferir la carga al ion cloruro se obtiene un nuevo ion

acilo con el doble enlace regenerado y el ácido clorhídrico, lo que lleva al producto (7) al separar el compuesto del catalizador que puede ser regenerado y reusado.

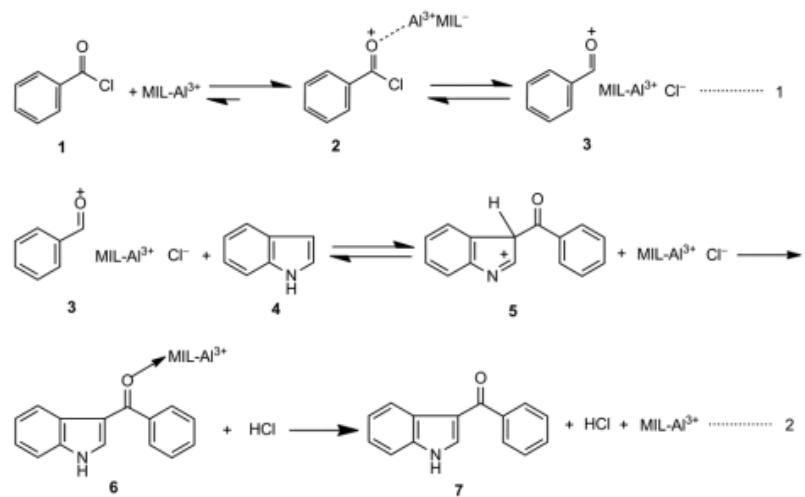


Figura 3 – Mecanismo para la reacción de Indol con cloruro de benzoilo en medio homogéneo propuesta por Yan, Jiang

Realizando el análisis del mecanismo propuesto para la reacción heterogénea de metoxibenceno con alcohol bencílico mediante la adsorción de la molécula de cloruro de bencilo en los sitios ácidos de Lewis formados por cationes Ti^{4+} insaturados, es decir, expuestos en la superficie de los nanotubos de titanato (1) mostrado en la Figura 4. (Kitano, 2017)

Un protón del sitio ácido del Brønsted adyacente (2) se enlaza al átomo de Cl , el cual sale como HCl . Dejando activado el bencilo con carga positiva (3). Por último, los cationes de bencilo reaccionan con tolueno (4) para formar “bencil tolueno” y regenerar los sitios Brønsted.

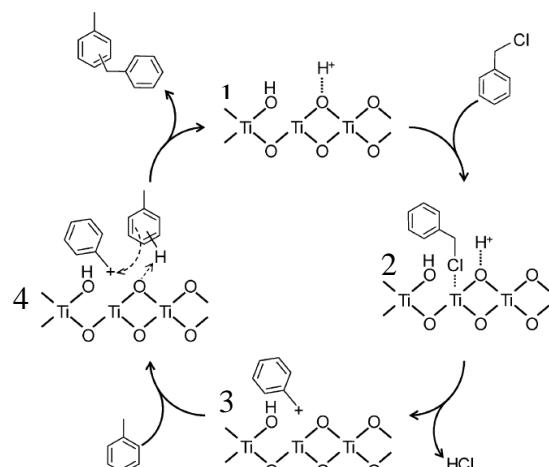


Figura 4 – Mecanismo para la reacción de tolueno con cloruro de bencilo en medio heterogéneo propuesta por Kitano, Kobayashi, Hayashi y Hará

Como se pudo observar, en las reacciones de medio homogéneo se llevan a cabo con catalizadores ácidos de Lewis, mientras que en el caso del medio heterogéneo existen ambos, sitios ácidos de Lewis y Brønsted, las nano varas de titanato cuentan con una cantidad mayor de sitios ácidos de Lewis en la superficie del catalizador gracias a su estructura en forma de capas y que permiten adsorción de diferentes iones. Sin embargo, también se demostró que los sitios ácidos de Brønsted no se encuentran expuestos en la superficie (Kitano, 2017).

2.4 Reacción Friedel-Crafts con zeolita ZSM-5

Las reacciones Friedel-Crafts comenzaron siendo sistemas homogéneos, sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos ha llevado a resolver grandes problemas de los catalizadores homogéneos como la alta corrosividad, toxicidad y problemas en la separación y recuperación de catalizadores.

El reemplazar los catalizadores líquidos por sólidos ácidos para reacciones Friedel-Crafts de alquilación de compuestos orgánicos es una tarea difícil, sin embargo, debido a la naturaleza de los sólidos microporosos de promover cierta selectividad al mantener una estructura estable, a su fácil recuperación y regeneración, y reusabilidad los ha convertido en catalizadores deseados para la industria. Se realizó el experimento del uso de diferentes zeolitas como catalizadores donde se demostraron las características de buena actividad y selectividad orto/para en zeolitas protónicas (Coq, 1993).

Los primeros registros de investigación del uso de zeolita ZSM-5 con la reacción de Friedel-Craft, fueron hasta inicios de la década de los 2000's donde se realizaron estudios que demuestran la eficiencia de las zeolitas como catalizadores para las reacciones Friedel-Crafts y donde se demostró que las zeolitas del tipo jerárquica son aún más eficientes en este tipo de reacciones, entre los estudios realizados con alquilación Friedel-Crafts de aromáticos con alcohol bencílico se encuentran los realizados por Sun 2008, sobre organosilanos anfífilicos donde las zeolitas MFI fue 9 veces más activa que en su forma estándar y donde la limitante fue la difusión en la mesoporosidad de la muestra, el estudio de Wang sobre la desilicación con y sin post tratamiento ácido donde la desilicación por sí sola no mostro un incremento en la acidez del catalizador, sin embargo, cuando se realizó el post tratamiento ácido la acidez del catalizador se vio mejorada considerablemente y en el estudio de Zhang se demostró que la alquilación de mesitileno con alcohol bencílico ocurre en los sitios

externos del catalizador al mismo tiempo que la auto eterificación del alcohol bencílico ocurre en los sitios ácidos MFI de los microporos. (Hartmann, 2016)

Una de las principales aplicaciones, y quizá la más importante, de la zeolita ZSM-5 es en el área de la petroquímica (Khaleque, 2020), donde la reacción Friedel-Crafts ayuda a generar isómeros con grupos carboxilos.

2.5 Alquilación de benceno por alcohol bencílico a difenil metano y subproductos

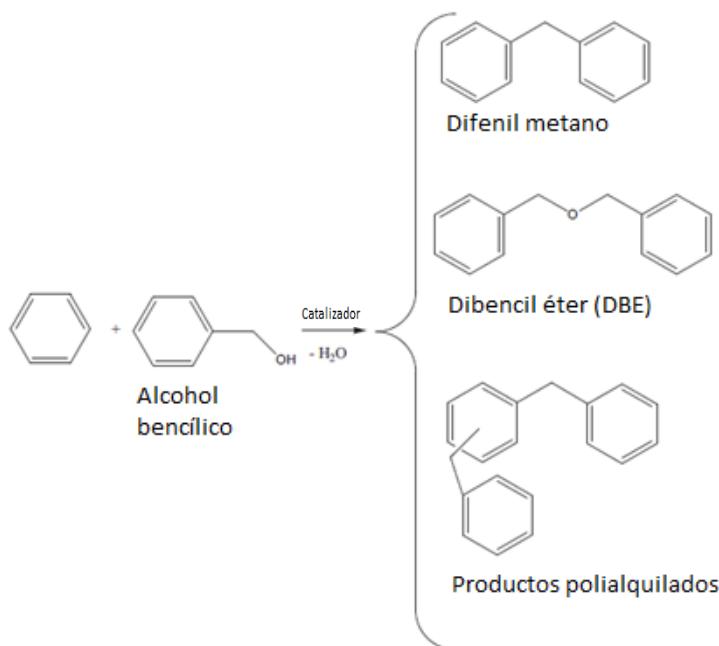


Figura 5 – Reacción de prueba Friedel-Crafts para jerarquicidad (Alquilación de benceno por alcohol bencílico a difenil metano y subproductos). (Candu, 2011).

La reacción de prueba que se utilizará es la alquilación de benceno con alcohol bencílico, lo cual da como producto difenil metano y subproductos como difenil éter y productos poli alquilados. Esta reacción ha sido mencionada y utilizada (Sun, 2008) con zeolitas con características ácidas de Brønsted que son los catalizadores ideales para la reacción de alquilación Friedel-Crafts en medio heterogéneo, principalmente en zeolitas jerárquicas debido al tamaño molecular de compuestos como el alcohol bencílico y el dibencil éter que requieren de una mesoporosidad para facilitar la difusión a través de los poros hacia los sitios ácidos del catalizador (Pérez-Ramírez, 2008). Esta reacción se utiliza como reacción de prueba al comparar la conversión del alcohol bencílico y selectividad del difenil metano, entre las versiones microporosas y jerárquicas.

Las zeolitas jerárquicas demuestran mejor actividad (por sitio) para la reacción Friedel-Crafts de moléculas grandes debido a que sobrepasan las limitaciones de difusión manteniendo una mejor estabilidad y acidez sin desactivación, lo cual es demostrado por el módulo de Thiele, al mantener una distancia para la difusión pequeña y aumentando el coeficiente de difusión dentro del catalizador (Pérez-Ramírez, 2008).

CAPÍTULO 3

3. Justificación; hipótesis y objetivos

Justificación:

La principal preocupación de la catálisis heterogénea es sustituir a los catalizadores homogéneos generando catalizadores económicos que permitan una fácil separación del producto, sea fácil de reactivar y reutilizar disminuyendo la generación de residuos corrosivos, así como utilizar materiales reciclables que permita darles un valor agregado.

También se requieren catalizadores más eficientes y que permitan la reacción de reactivos más grandes como es el caso del petróleo y la biomasa los cuales con el paso del tiempo se ha visto una composición más pesada o moléculas más complejas que requiere catalizadores de mayor porosidad, pero con la misma eficiencias.

Hipótesis:

Será posible la síntesis de zeolita jerárquica H-ZSM-5 usando desechos de vidrio y aluminio teniendo un impacto favorable en el valor agregado del material, aún con la presencia de impurezas la zeolita podrá competir con zeolitas comerciales en su actividad y selectividad en pruebas de reacción de alquilación de benceno con alcohol bencílico.

Objetivo General:

Modificar métodos de síntesis para la generación de zeolitas H-ZSM-5, caracterizar sus estructuras y propiedades, y corroborar su jerarquiedad mediante la reacción Friedel-Crafts.

Objetivos específicos:

- Sintetizar ZSM-5 a partir de desechos reciclados de aluminio y vidrio.
- Corroborar muestras ZSM-5 mediante técnicas caracterización como difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno a 77 K y pruebas de acidez FT-IR con adsorción de piridina.
- Estandarizar protocolo de análisis por medio de cromatografía de gases
- Realizar pruebas de reacción de jerarquiedad de alquilación de benceno con las muestras caracterizadas.
- Proponer un modelo de reacción para la alquilación de benceno y sus subproductos

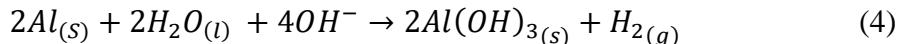
CAPÍTULO 4

4. Materiales y metodología

4.1 Pretratamiento de materiales

Las fuentes usadas de aluminio son el Alu-C (>99.8 % EVONIK) y el papel aluminio, sin embargo, el papel de aluminio utilizado (de la marca comercial de OXXO) se encuentra como aluminio puro.

En un vaso de precipitado con una solución de 150mL de NaOH [2.5M] se agregaron 5 gramos del papel de aluminio, en el momento de contacto del aluminio con la solución esta comienza a presentar un burbujeo proveniente del sólido debido a la producción de una gran cantidad de gases de H₂, esto mediante la reacción



Esta solución fue reposada por 2 días tras los cuales se obtuvo un precipitado de color café el cual fue filtrado y lavado con agua desionizada, para posteriormente ser secados a 90°C por 12 horas. Este material fue utilizado para generar las muestras ZPAN, ZPVN, ZPAG, ZPVG, ZWV1 y ZWV2.

Las fuentes de silicio utilizadas son Aerosil 380 (Evonik) y botellas de vidrio (JUMEX), las botellas de vidrio fueron molidas en una trituradora (BICO inc.) en el Instituto de Metalurgia de la UASLP donde fueron puestas en un ciclo de 30 para posteriormente ser separadas a través de tamices (FIIC) con mallas #60, #120 y #150 en un agitador de tamices (TYLER RX29), donde los polvos grises de las mallas #60 y #120 fueron molidos en otro ciclo hasta pasar por la malla #150 y ser utilizados solamente los polvos de vidrio de los fondos.

4.2 Síntesis de zeolitas

4.2.1 Síntesis Rollman y Valyocsik

En este estudio se realiza la síntesis de zeolita ZSM-5, la primera síntesis es una nucleación a partir de un gel, propuesta por Rollman y Valyocsik. La síntesis requiere 3 soluciones, la primera es la fuente de alúmina, de iones sodio y de iones hidróxido, la segunda contiene el agente plantilla (tetrapropilamonio), y la tercera la fuente de silicio.

Los reactivos usados como materia prima fueron Aeroxide Alu-C (Al_2O_3) y papel aluminio, como fuentes de aluminio, y Aerosil 380 y vidrio de botella, como fuente de silicio, también se utilizaron NaOH (99-100% Sigma) y bromuro de tetrapropilamonio (+98% Sigma) como agente director de estructura.

La metodología se muestra como un diagrama de flujo en la Figura 6.

Se preparan las 3 soluciones, la primera de 25 mL de agua a los cuales se le agregan 0.3 g de Alu-C y 0.2 g de NaOH, se agita rigurosamente hasta disolver y posteriormente agregar 2.95 g extras de NaOH, la segunda solución es de 50 mL de agua con 1.7 mL de H_2SO_4 al 96% y 4 g de TPABr, la tercera solución de 21 mL de agua y se agregan 8.52 g Aerosil o 18.67 g de vidrio molido. Todas las soluciones se vierten en un envase de polipropileno controlando el pH en un valor entre 11 y 12 para agitar por 30 minutos, posteriormente se introduce en la estufa para su calentamiento a 95°C por 7 días hasta obtener una solución con un precipitado blanco y fino.

Se filtran los sólidos y se enjuagan hasta tener un pH de 8, posteriormente se realiza un secado y se introduce en la mufla para su calcinación a 500 °C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min para impedir el cambio abrupto de temperatura que pueda destruir los enlaces de Si-O y Al-O de las zeolitas.

Las muestras obtenidas con este método son ZW15 y ZW30, usando como materia prima el Alu-C y Aerosil 380, y ZWV1 y ZWV2 usando el papel aluminio y el vidrio molido.

Estas muestras se encuentran en su forma sódica, por lo que se realiza un lavado con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1 M], usando 10 mL/g de muestra, agitando rigurosamente por 30 minutos para filtrar y posteriormente volver a realizar el proceso de calcinación.

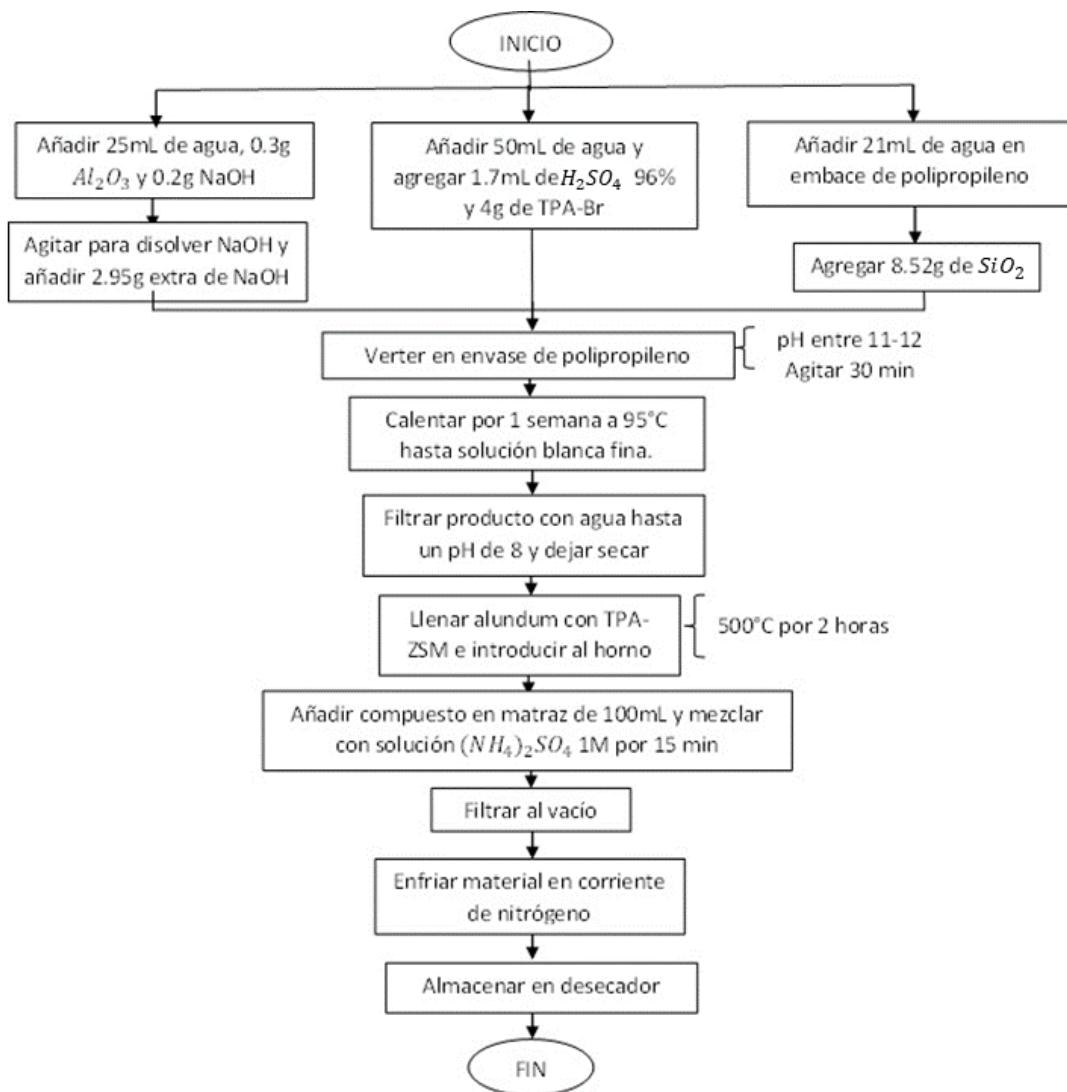


Figura 6 - Síntesis por método Rollman y Valyoscik

4.2.2 Síntesis con materiales reciclables

El segundo método de síntesis es una modificación al método de Huerta-Muñoz, 2022. La síntesis propuesta es del tipo hidrotermal, debido a la síntesis por reacciones químicas en solución acuosa en condiciones de presión y temperatura mayores a los estándares. Este método también muestra una modificación al realizado por Pacheco-Malagón, 2007, en la cual se utiliza glicerol en lugar de un medio acuoso para la reacción. Las modificaciones fueron realizadas a las composiciones, temperaturas y tiempos de reacción, utilizando los mismos reactivos y materia prima que en el método anterior.

La metodología se muestra como un diagrama de flujo en la Figura 7.

Se disuelve 0.21 g del papel aluminio AlFOIL en 17 mL de una solución acuosa de NaOH 1.3 M y se combina con una solución usando 23 g de vidrio o 6.728 g de Aerosil en 97.5 mL de agua, se agregan 4 g de TPABr y se calienta a 75°C por 2 horas y posteriormente se deja reposar por 12 horas, para después pasar la solución a un recipiente de autoclave calentar a 170 °C por 3 días, después se enjuaga y seca a 100 °C por 12 horas y posteriormente se usa el mismo método de calcinación a 500 °C por 4 horas. De este método se obtuvieron las muestras ZPAN y ZPVG, donde se usó Aerosil 380 y vidrio respectivamente.

Para la modificación al método de Pacheco-Malagón se calentó glicerol a 200°C antes de introducir la materia prima y se mantuvo un calentamiento por 1.5 horas. Después se agregó TPABr para ser calentado a 85 °C por 48 horas. Posteriormente se lavó y centrifugó la solución para volver a realizar el proceso de hidrólisis, pero a 60 °C por 1 hora. Después se pasó la solución a un recipiente de autoclave y se calentó a 135 °C por 3 días, se filtró y seco para posteriormente usar el procedimiento de calcinación.

Las muestras se encuentran en su forma sódica por lo que, al terminar la calcinación, se realizó el mismo procedimiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1 M] para obtener las formas protonadas.

De este procedimiento se obtuvieron las muestras ZPAG y ZPVG, usando Aerosil 380 y vidrio respectivamente.



Figura 7 - Muestras con materiales reciclados

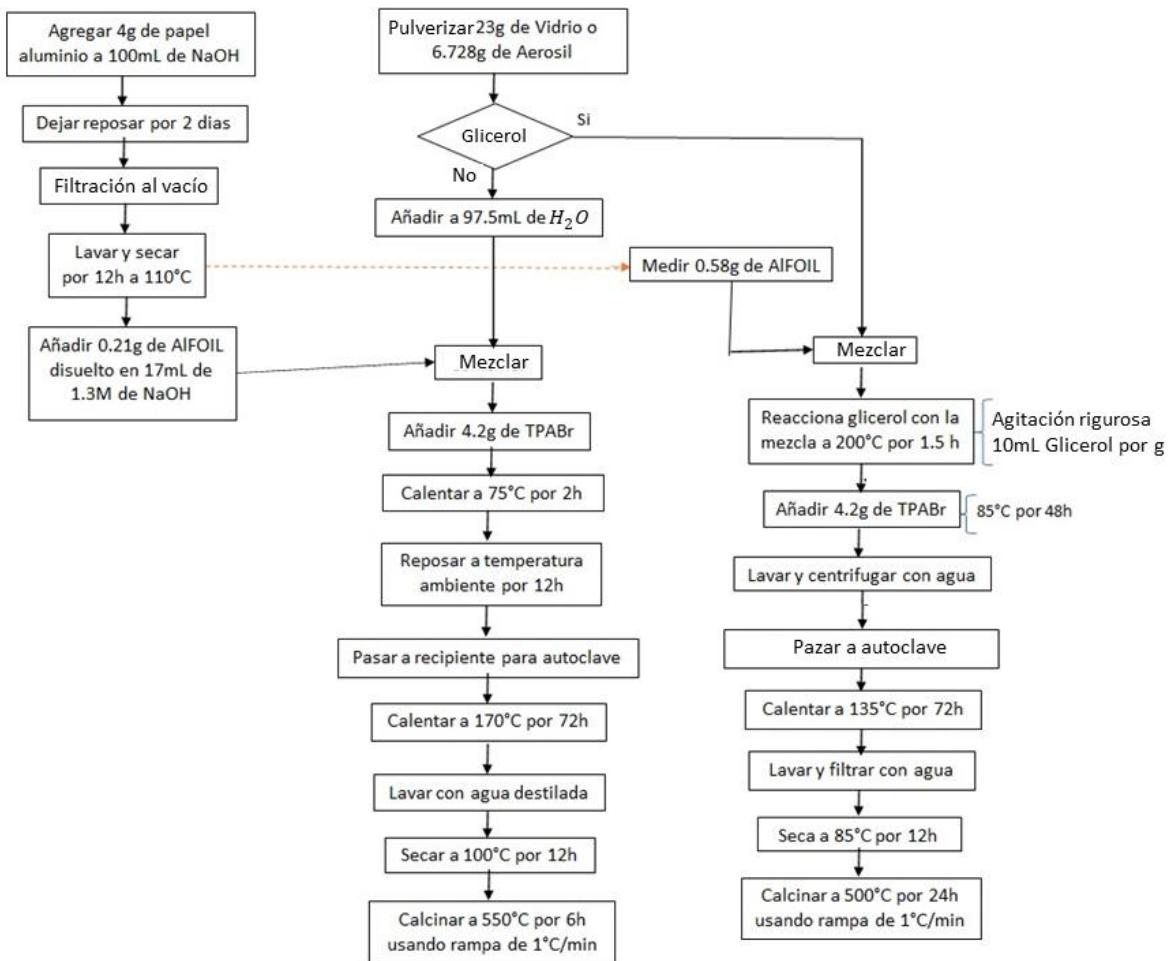


Figura 8 - Modificación a los métodos de Huerta-Muñoz y Pacheco-Malagón

4.3 Postratamiento – desilicación

El uso de un tratamiento alcalino el cual consiste en introducir la zeolita microporosa en una solución de NaOH 0.2 M, a 65°C por 30 minutos para obtener mesoporosidad intra cristalina (Christian Fernández, 2010), se propone el uso de este tratamiento en las muestras ZW30, ZPAN y CBV8014 para observar la generación de la jerarquicidad deseada y su posterior análisis por fisisorción de N₂ para demostrarlo, las muestras serán identificadas como HZW30, HZPAN y HCBV8014.

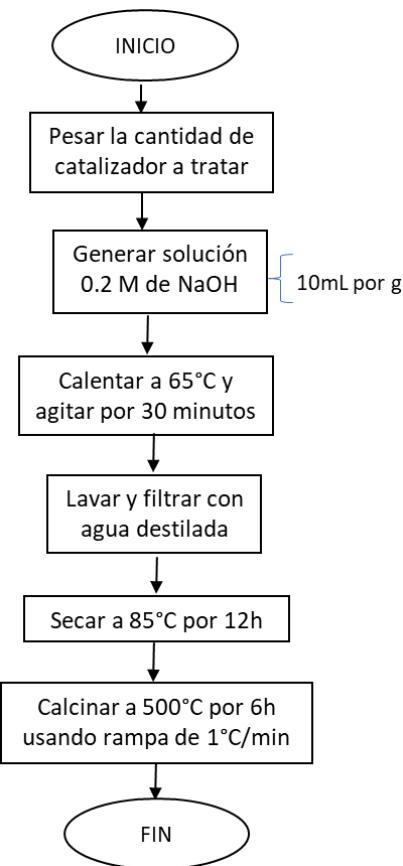


Figura 9 - Post tratamiento de desilicación

4.4 Caracterización de zeolitas

4.4.1 DRX

La difracción de rayos X de polvos, utiliza como muestra polvos con diámetros menores a 44 micrómetros, los cuales son montados en un porta muestras de vidrio de una manera compactada, los cuales reciben un haz incidente de rayos x que es reflejado con un ángulo específico el cual es medido, analizado y presentado en una gráfica.

La gran cualidad de esta técnica es que revela un patrón único de cada compuesto dependiente de su estructura que es visualizado en la combinación de las redes de Bravais con sus parámetros de red que facilita la identificación de los minerales. Esta técnica es usada principalmente para la identificación de la fase cristalina. Al comparar minerales isoestructurales, su composición química, también tendrá una influencia en los ángulos e intensidades de las señales de difracción originadas. Las bases de la difracción de rayos X está fundamentado en la ley de Bragg.

$$2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

En donde n corresponde al orden de difracción (en difracción de polvos se emplea $n=1$), λ es la longitud de onda de los rayos X, d distancia interplanar, y θ ángulo de difracción.

Los análisis requieren de un difractómetro, instrumento compuesto por tres partes: la fuente de rayos X que incide el haz, el porta-muestras que genera la difracción de haz y el detector que recibe la señal del haz difractada.

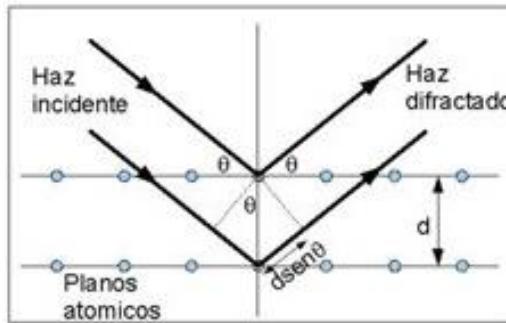


Figura 10 - Haz de rayos X difractado al entrar en contacto con los átomos de una estructura cristalina

Para la difracción de rayos X es cuestión de comparar el difractograma obtenido con los existentes en una base de datos en la cual deben coincidir las líneas o picos más intensos representativos de cada compuesto.

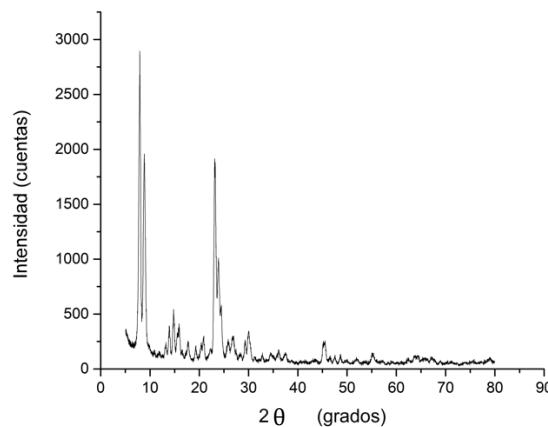


Figura 11 - Difractograma de rayos X de muestras ZSM-5 CBV8014

Los espectros de rayos X fueron obtenidos en un equipo D8 Advance Marca Bruker con diseño Davinci y detector rápido ojo de lince (LYNXEYE), óptica secundaria twin-twin.

4.4.2 Fisisorción de nitrógeno N_2

La adsorción de gas nitrógeno es el método más común para las isotermas de adsorción usando nitrógeno líquido a 77 K. Es conocido como un método de aproximación volumétrica pues se basa en la determinación de volúmenes antes y después de la adsorción. La técnica convencional usa un procedimiento de punto por punto, donde se inyecta cantidades sucesivas de gas y se llega a un equilibrio, la otra técnica es la continua donde el gas es introducido de manera lenta para poder indicar una isoterma constante.

El fenómeno de fisisorción ocurre cuando las moléculas del gas (adsorbato) entran en contacto con la superficie del sólido (adsorbente) mediante interacciones débiles como enlaces Van der Waals. La cantidad de gas que es adsorbido en la superficie depende de la naturaleza y estructura del adsorbente y del adsorbato. El equipo utilizado ha sido construido en el laboratorio de síntesis de reacciones catalíticas y termodinámicas de superficie y cuenta con una sensibilidad para medir presiones relativas de hasta 10^{-4} torr.

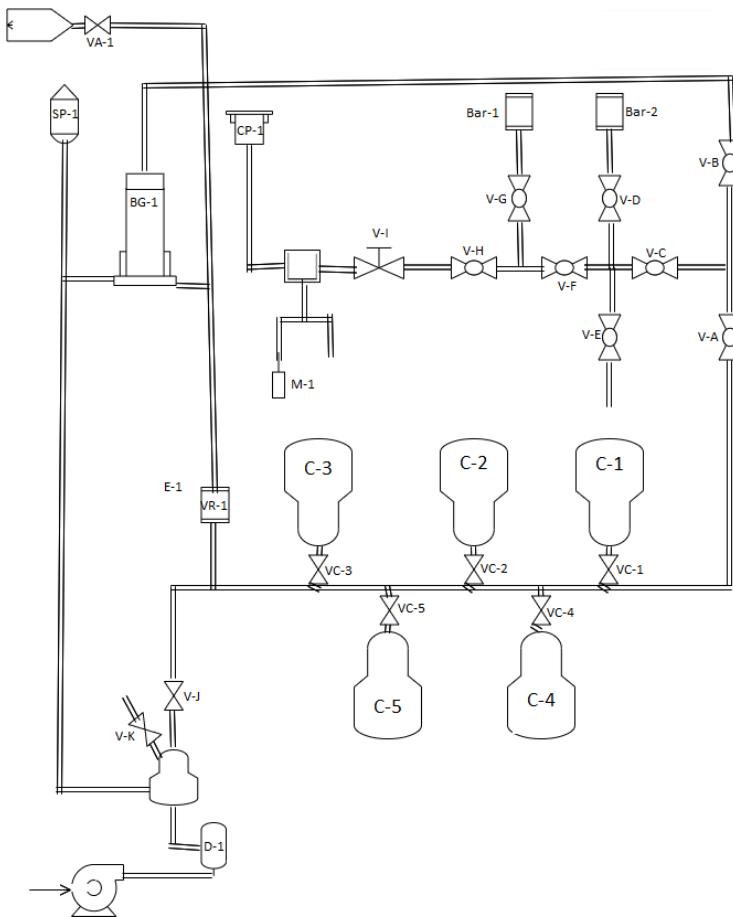


Figura 12 - Esquema de equipo de fisisorción

Los sólidos porosos son clasificados de acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC con base al tamaño promedio de los poros, los cuales pueden ser microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) o macroporosos (>50 nm). (Thommes, 2015)

Se realiza un pretratamiento a las muestras el cual consiste en introducir la celda al equipo y calentar con horno hasta 300 °C por 12 horas previas al análisis de fisisorción, y posteriormente se introduce la celda a un baño criogénico de nitrógeno líquido para comenzar con la toma de muestras. Despues de obtener la isoterma de adsorción se deben de realizar los cálculos del método BET y el método BJH de desorción, para obtener datos como el área superficial específica del catalizador, volumen de poro, área BET y distribución de tamaño de poro.

4.4.3 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier

4.4.3.1 IR-pastillas

La espectroscopía tiene el fundamento de la absorción de la luz en la región infrarroja por parte de las moléculas de una muestra para generar vibraciones moleculares características de los enlaces químicos presentes y poder ser detectados en función de longitudes de onda del espectro infrarrojo (principalmente 4000 a 400 cm^{-1}).

Los primeros equipos de infrarrojo encontrados desde el siglo 20 analizaban cada longitud de onda individualmente, a diferencia de los equipos de infrarrojo con transformada de Fourier que toman los datos de todas las longitudes de ondas especificadas de una luz IR que pasan a través de un interferómetro y después a la muestra. En estos casos la señal obtenida del detector no es en base de la longitud de onda, sino en función de la posición de un espejo del interferómetro por lo que se requiere de transformar la señal por medio de la función de la transformada de Fourier y obtener el espectro característico de intensidad contra longitud de onda.

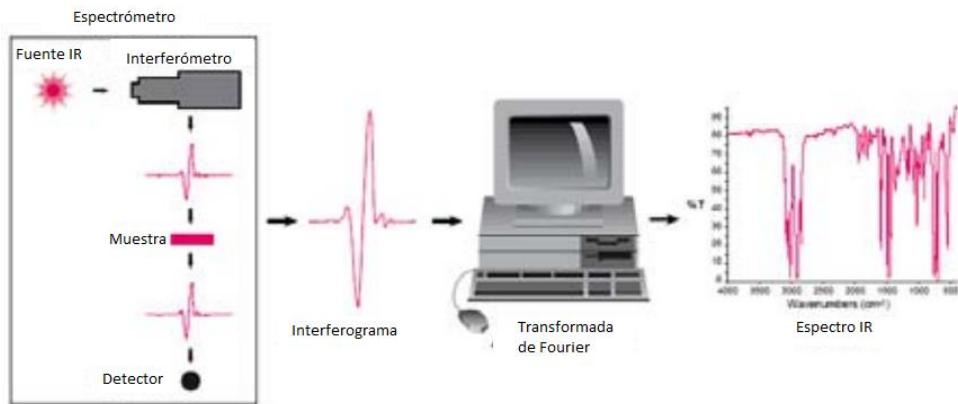


Figura 13 - Esquema de las partes y proceso de un FTIR

Los equipos cuentan con varios modos de análisis infrarrojo como: transmisión, emisión, reflectancia difusa y reflectancia atenuada. En este proyecto se utilizan los modos de análisis de FTIR de transmisión, reflectancia difusa y reflectancia total atenuada.

Para el análisis de FTIR la muestra es convertida de polvos a una pastilla de 1 mm de espesor y 2 cm de diámetro. Se utiliza como divisor de haz una cantidad de 0.12 g de KBr con un 10 % de catalizador. Se utiliza una prensa donde se proporciona una presión de 8.5 ton/m² por 60 segundos, girando 90° la cápsula para pastillas.

Se realizaron los primeros análisis con un 10% de muestra en 0.135 g de KBr formando pastillas, se utilizó una resolución de 4 cm⁻¹ y un total de 150 escaneos para todas las muestras.

Se realizaron estudios con la cantidad óptima de KBr y porcentaje de catalizador, detallados en el apéndice A, que permitieron obtener las cantidades óptima de 0.12 g de catalizador con un 4.5% de catalizador.

El equipo utilizado es un espectrómetro IR marca BRUKER modelo IFS-22 VECTRA, con divisor de haz KBr y detector DTGS, utilizando una resolución de 4 cm⁻¹ y realizando 150 escaneos. Se toma una pastilla de KBr puro, colocada en el portamuestras para sostenerla, se analiza la muestra para obtener un fondo del análisis del divisor y después se coloca la pastilla de muestra y se vuelven a realizar los escaneos.

4.4.3.1 IR-Piridina

La espectroscopia infrarroja es la base para examinar los sitios ácidos de las zeolitas. Se utiliza para analizar las características de las zeolitas jerárquicas, al analizar las bandas de

estiramientos de los enlaces de piridina. La adsorción de piridina es especialmente útil para el análisis cualitativo de la densidad de sitios.

Se mide a través de una celda de reflectancia difusa en donde un haz de luz infrarroja es reflejado en la muestra y analizado por el detector para presentar un diagrama infrarrojo, el cual nos permite determinar los sitios ácidos externos mediante la vibración de bandas características.

Para los análisis de IR-Piridina se utiliza el mismo equipo BRUKER con adición de una celda ambiental con espejo elíptico y un controlador de temperatura marca HARRICK, que requieren un flujo de gas nitrógeno (N_2) de 40 mL/min.

El procedimiento para el equipo acoplado requiere:

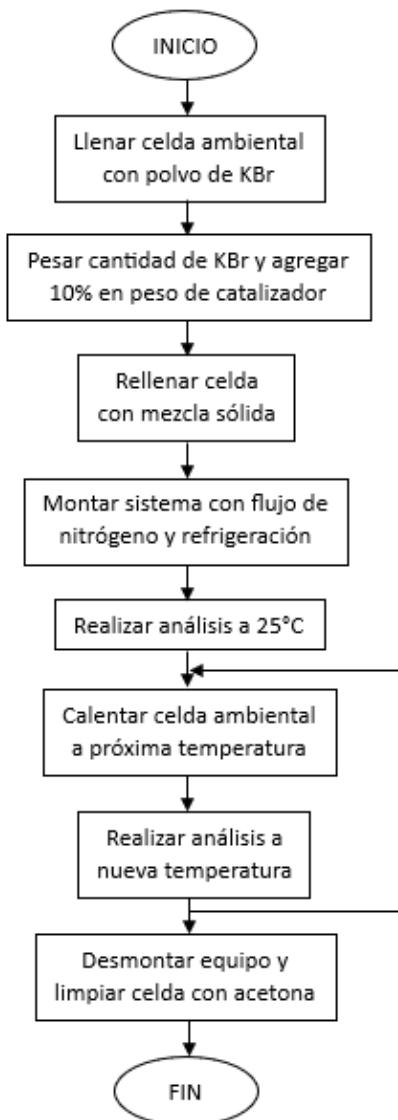


Figura 14 - Metodología de espectrómetro IR con adsorción de piridina

Llenar celda ambiental con polvo de KBr para realizar un análisis de fondo a temperatura ambiental. Luego se pesa la cantidad de KBr, se adiciona el 10% en peso de muestra y se vuelve a cargar la celda ambiental. Despues se acoplan el flujo de N₂, el sistema de enfriamiento y el controlador de temperatura. Se toma un análisis de 150 escaneos a la temperatura ambiental y con el controlador de temperatura se toman análisis a 60, 70, 80, 100, 200, 300 y 400 °C.

Al terminar estos análisis se enfria el sistema nuevamente a temperatura ambiental, después se procede a inyectar 1 mL de piridina (99.8% Sigma) al flujo de nitrógeno para que sea adsorbida por la muestra durante 30 minutos. Se procede a calentar la celda ambiental, manteniendo las temperaturas previamente indicadas. Al finalizar los espectros obtenidos de piridina son restados con los espectros sin piridina y los espectros observados nos indicaran la presencia de sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

4.4.4 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente es una técnica usada para el análisis y la cuantificación de elementos traza en muestras sólidas y líquidas. Las muestras son introducidas en forma líquida y es transformado en aerosol con sistemas de nebulización y el gas es conducido a la zona de ionización creada por un plasma generado de gas argón a 8000 K.

Los análisis por ICP-OES excitan los átomos o iones desde su estado fundamental a un estado energético superior, esto hace que los átomos o iones excitados devuelvan la energía adsorbida como radiaciones electromagnéticas donde cada átomo y ion cuenta con una longitud de onda fijas características.

La intensidad de la radiación medida es proporcional a la concentración de los elementos por lo que el análisis cuantitativo es realizado mediante curvas de calibración.

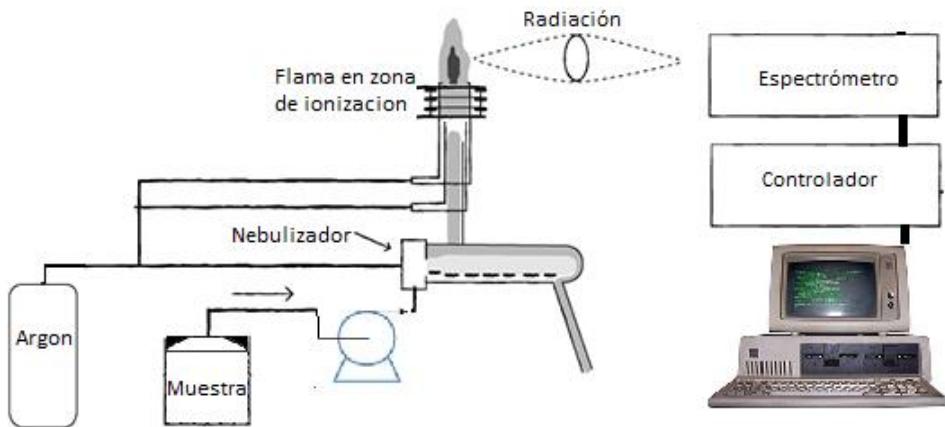


Figura 15 - Esquema de ICP-OES

El equipo utilizado es un espectrómetro de Thermo Scientific modelo ICAP 7000 series con el software Intelligent Scientific Data Solution de Thermo Scientific. Todos los estándares utilizados en el análisis son de la marca HIGH-PURITY STANDARDS.

Las muestras de zeolitas se encuentran en estado sólido por lo que antes de realizar el análisis con ICP-OES son pretratadas con un método de digestión donde se pesaron 0.2 g de muestra y se le agregaron 5 mL de HNO₃ Ultrex y 2.5 mL de HF (48%), estos fueron introducidos al horno de CEM Corporation ONE TOUCH Technology modelo MARS 6 usando el método de digestión precargado “Zeolites”, posteriormente se retiran las muestras, se agrega HB a las soluciones y se vuelven a introducir al horno para neutralizarlas. Posteriormente son analizadas con el ICP-OES.

4.5 Cromatografía de gases y reacción de prueba Friedel-Crafts para medición de jerarquicidad

La reacción deseada es la alquilación del alcohol benzílico con benceno

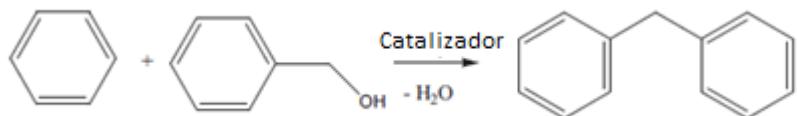


Figura 16 - Reacción de alquilación de benceno

La reacción se lleva a cabo en un matraz de 3 bocas equipado con un condensador de reflujo y con un control de temperatura. El sistema armado fue con base en el artículo de Sun (2008), donde se utilizó un matraz de 50mL y un sistema de refrigeración con agua fría.



Figura 17 - Fotografía del sistema de reacción

El método requiere de 4 pasos

- Añadir 20mL de benceno a 0.1g de catalizador
- Mantener mezcla reactiva a 353.15K por 30 minutos
- Añadir 0.5 mL de alcohol bencílico
- Retirar muestra en intervalos regulares y analizar con cromatógrafo de gases

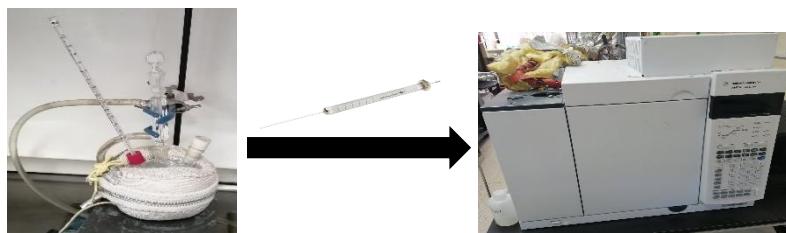


Figura 18 - Sistema para la reacción de jerarquicidad

Las mediciones se realizan en un cromatógrafo de gases, esta técnica permite separar compuestos de forma individual en mezclas homogéneas y posibilita su identificación cualitativa y cuantitativa, para ello los compuestos deben tener una volatilidad y estabilidad térmica adecuadas con las características de la columna utilizada.

Las muestras inyectadas al cromatógrafo son principalmente líquidas por lo que el cromatógrafo vaporiza las muestras y las arrastra por medio de un gas portador, principalmente He, H₂, N₂ o Ar, a través de la columna y hasta el detector que genera una señal electrónica de acuerdo con la interacción entre el detector y el vapor de la muestra.

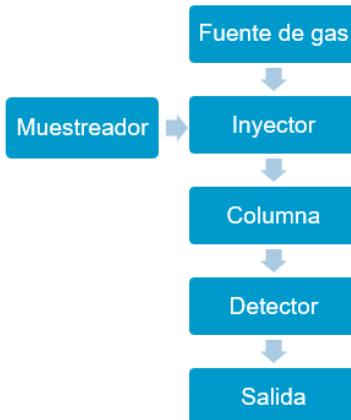


Figura 19 - Esquema de partes del cromatógrafo de gases

Algunas consideraciones para cada componente del sistema son, el gas portador debe ser puro para impedir que contaminantes reaccionen con la muestra o la columna o se creen picos falsos, los gases para detectores son compatibles con determinados detectores.

Los inyectores, principalmente válvulas de muestreo, permiten el uso de muestras líquidas o gaseosas que son inyectadas a través de un septum.

La columna utilizada dependerá de la polaridad de los componentes. Las columnas se componen de tubos capilares estrechos con diámetros entre 0.05 y 0.53 mm y cuentan con recubrimientos poliméricos finos entre 0.1 y 10 μm , es esencial el seleccionar la columna capilar adecuada con las propiedades polares correspondientes a los compuestos de la muestra.

Todos los detectores cumplen la función de generar una señal electrónica estable cuando el gas portador pasa a través del detector y generar una señal diferente cuando uno de los compuestos de la muestra atraviesa al detector, sin embargo, existen diferentes detectores para la detección usando técnicas como conductividad térmica, ionización, capturar electrones, entre otros, y es importante elegir uno capaz de detectar los compuestos deseados o usarlos en modo paralelo o en series para ampliar el rango de detección.

Se comenzó a utilizar el equipo de cromatografía de gases Agilent modelo A7890 con el software ChemStation, para ello se realizaron pruebas de arranque del equipo donde se estudió el efecto de modificar parámetros del método como lo son la presión y los flujos de gas de arrastre, la cantidad de muestra inyectada y modo Split. Con ayuda del método de Al-

Dalali (2016), se obtuvo el método para el cromatógrafo de gases el cual puede consultarse en el apéndice B.

Para el análisis de las muestras se retira $1\mu\text{L}$ del matraz y es inyectado en un cromatógrafo de gases Agilent modelo A7890 y una columna Agilent HP-5. El software utilizado es ChemStation, los parámetros son una modificación a los utilizados por Al-Dali (2016), con una temperatura de inyección de 250°C a una presión de 6psi y un modo splitless, la columna comienza a una temperatura de 55°C por 3 minutos, después aumenta $7^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 90°C y por último se aumenta la temperatura $12.5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C donde se mantiene por 10 minutos. El detector se mantiene a 325°C con un flujo de He de $5\text{mL}/\text{min}$.

Como resultado obtenemos un reporte con un cromatograma que representa la abundancia del compuesto conforme al tiempo, donde el tamaño de los picos indica la cantidad del compuesto presente, y el tiempo que tardan en ser mostrados o tiempo de retención, teniendo en cuenta que mientras no se modifiquen las condiciones del método de análisis, los compuestos tendrán siempre el mismo tiempo de retención.

Se realizó una evaluación de los efectos en los tiempos de retención al modificar diferentes parámetros del método de análisis, los resultados desarrollados se encuentran en el Anexo D.

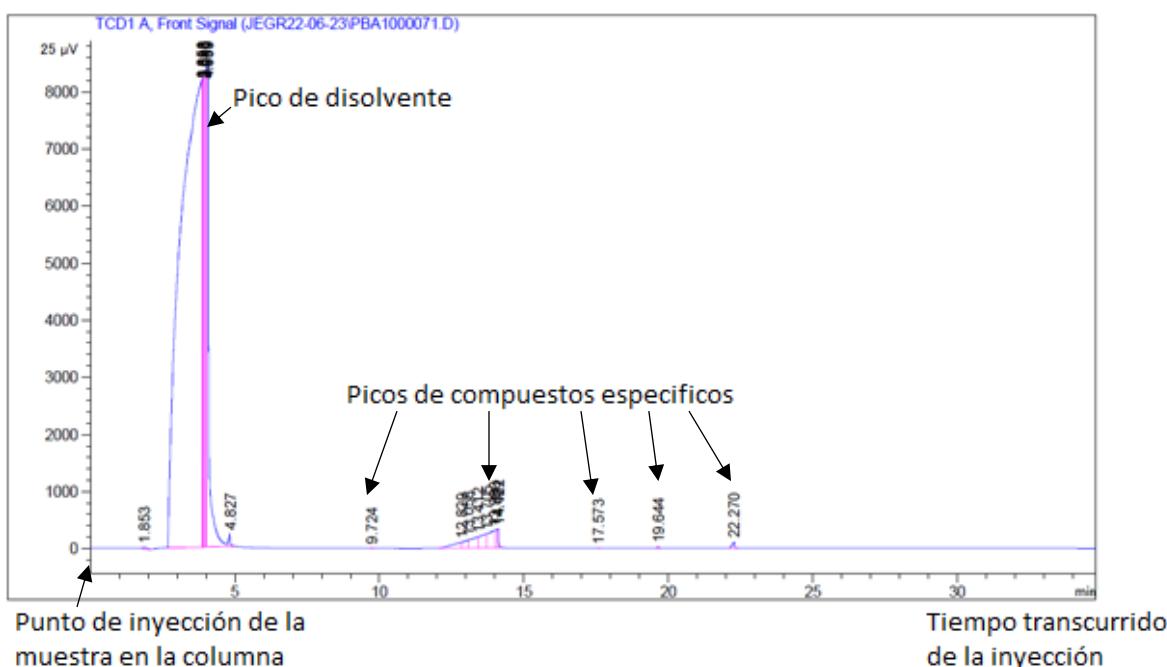


Figura 20 - Ejemplo de cromatograma y su identificación

4.5.1 Identificación

Para la identificación de los compuestos obtenidos se requiere de realizar pruebas con los reactivos conocidos de la reacción.

Como primer paso se realizó un análisis utilizando el método del cromatógrafo obtenido para un muestreo de 1 μL de benceno para identificar el tiempo de retención correspondiente con el solvente, en este caso benceno, posteriormente se generaron mezclas de 10 mL de benceno con 1 mL de reactivo y se realizaron los muestreos de 1 μL de mezclas para identificar los tiempos de retención de cada uno de los reactivos.

4.5.2 Calibraciones

Para realizar el análisis de las calibraciones se preparan soluciones de 20mL de benceno y 0.05, 0.1, 0.2 y 0.5 mL del reactivo (Alcohol bencílico, difenil metano y dibencil éter), los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich con purezas <99%. Posteriormente se analizan utilizando el cromatógrafo de gases inyectando 4 muestreos de 1 μL de muestra y generando un promedio del área bajo la curva obtenida en el cromatograma.

Con los datos de área obtenida y utilizando la densidad y el peso molecular de los reactivos se genera una gráfica de calibración del área de pico (u.a.) contra la masa del reactivo en la solución.

CAPÍTULO 5

5. Resultados

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de los 3 métodos de síntesis y las diferentes caracterizaciones realizadas a las muestras. Las caracterizaciones usadas se centraban en obtener resultados estructurales de los catalizadores y observar el efecto que tienen estas diferencias en la reacción de carácter jerárquico.

La primera caracterización realizada es IR con transformada de Fourier, esto con la finalidad de observar las bandas características de zeolita ZSM-5 en las muestras sintetizadas, posteriormente se comenzó con la caracterización con ICP-OES para obtener las composiciones de las zeolitas y comenzar con su caracterización estructural y las pruebas de acidez, y así realizar los estudios de reacción de jerarquicidad.

5.1 ICP-OES

El primer paso fue realizar el análisis ICP-OES al vidrio molido para conocer su composición elemental y su relación de Si/Al (Tabla 1) con estas relaciones se realizó el cálculo para la preparación de zeolitas con la relación Si/Al aproximada de 30, esto con el fin de sintetizar zeolitas ácidas.

Después del análisis ICP-OES al vidrio, se realizó el análisis a las muestras confirmadas de ZSM-5 ZW30 y ZPAN, así como a la primera muestra con vidrio ZPVN.

Los estándares usados son de la marca HIGH-PURITY STANDARDS (con incertidumbres menores al 0.001 mg/g). Los resultados obtenidos en composición de mg/g de todas las muestras se encuentran en la Tabla 1, también se incluyen los porcentajes en base óxido de los componentes principales suponiendo la generación de Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , Na_2O y Al_2O_3 .

mg/g (%w)	Fe (Fe ₂ O ₃)	Ca (CaO)	Si (SiO ₂)	Na (Na ₂ O)	Al (Al ₂ O ₃)
Vidrio	0.6 (0.09)	42.6 (6.81)	289.4 (53.67)	86.1 (17.60)	3.4 (0.64)
ZPVN	0.4 (0.06)	39.5 (6.32)	260.4 (48.29)	74.6 (15.25)	3.7 (0.70)
ZW30	0.1 (0.01)	0.6 (0.10)	371.1 (68.82)	1.9 (0.36)	17.9 (3.38)
ZPAN	0.4 (0.06)	0.1 (0.02)	366.4 (67.95)	3.4 (0.69)	13.0 (2.46)

Tabla 1 - Composición elemental mg/g de muestras y porcentaje base óxido

Tomando como nota que el porcentaje en base óxidos no llega al 100 por ciento debido a que se toman en cuenta solo los elementos más abundantes en la muestra y también el equipo de ICP-OES no identifica al oxígeno.

Los resultados de la Tabla 1 nos permiten calcular las relaciones elementales en cada una de las muestras.

	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/Fe
Vidrio	82.9	9.7	2.8	976.2
ZPVN	67.0	9.4	2.9	1422.7
ZW30	19.9	831.3	157.0	9614.3
ZPAN	27.0	867.6	88.1	1932.2

Tabla 2 - Relaciones molares en muestras

Como se puede observar en la Tabla 2 las zeolitas sintéticas sin vidrio tienen relaciones de Si/Al menores a 30, sin embargo, en el caso del vidrio molido y la muestra ZPVN las relaciones de Si/Al son 3.5 o 4 veces más grandes pero siguen debajo de la relación de la zeolita comercial CBV8014, pero observando las relaciones de Si/Ca y Si/Na podemos ver que existe una gran cantidad de estos elementos en el vidrio y que pueden estar ocasionando que los cationes de Ca y Na se incorporen a los enlaces de Al dentro de la zeolita o se mantengan las fases óxido de CaO y Na₂O puras dentro de los polvos como precipitado insoluble durante la síntesis.

5.2 Muestras: forma y apariencia

Las muestras obtenidas por cada método de síntesis se encuentren en la Tabla 3. Las muestras obtenidas por la síntesis de nucleación presentaron una apariencia de polvos blancos, sin embargo, las muestras ZWV1 y ZPVN mostraban una coloración grisácea previa a la calcinación y sola la ZWV1 después, ocasionado por la presencia del vidrio el cual tenía la misma coloración.

Método	Nombre	Materiales
Nucleación de geles	ZW15 y ZW30	Alu-C y Aerosil 380
	ZWV1 y ZWV2	Papel Al y Vidrio
Hidrotermal acuosa	ZPAN	Papel Al y Aerosil 380
	ZPVN	Papel Al y Vidrio
Hidrotermal en glicerol	ZPAG	Papel Al y Aerosil 380
	ZPVG	Papel Al y Vidrio

Tabla 3 - Muestras con designación y materias primas

Las muestras por síntesis hidrotermal mostraron las mismas características físicas que las muestras ZW15 y ZW30 (Tabla 4). Sin embargo, las muestras realizadas por la síntesis hidrotermal en glicerol presentaron una apariencia amarillenta y de gel aun después de la filtración por centrifugado, al igual que una disminución notable en la cantidad producida comparada con los polvos de las demás muestras.



Figura 21 - Muestras calcinadas a)ZW30 b)ZPAN c)ZWV1 d)ZPVG

5.3 Caracterización

5.3.1 FT-IR

Se realizó la técnica de espectroscopia infrarroja en modo de transmitancia con mezclas sólidas (ZW15, ZW30, ZWV1, ZWV2, ZPVN, ZPAN, ZPVG y ZPAG), y se compararon con una zeolita ZSM-5 comercial CBV8014 (Zeolyst International, Figura 22).

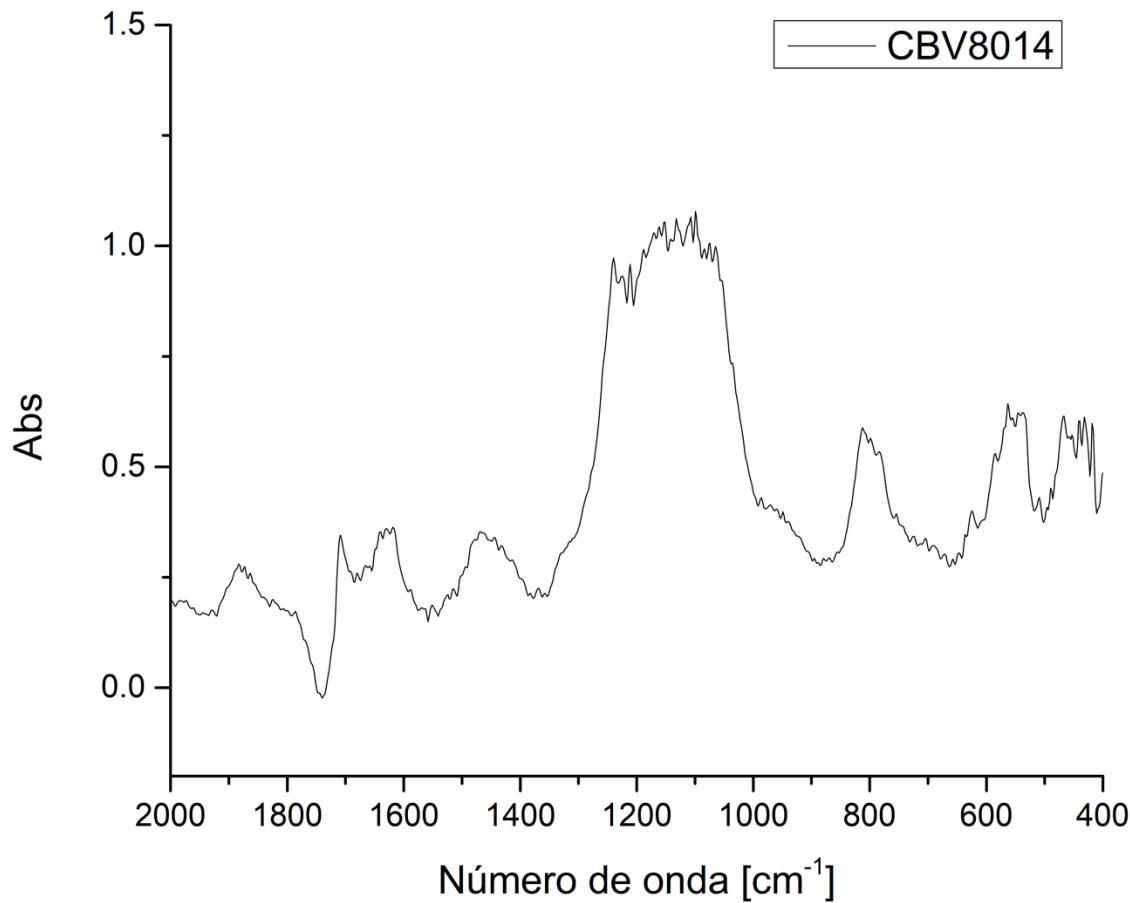


Figura 22 - Espectro Infrarrojo de zeolita comercial CBV8014

Los infrarrojos obtenidos en el espectro de 4000 a 200 cm^{-1} se encuentran en el anexo A para más detalle.

En la Figura 23 se puede ver la comparativa de los espectros de todas las muestras.

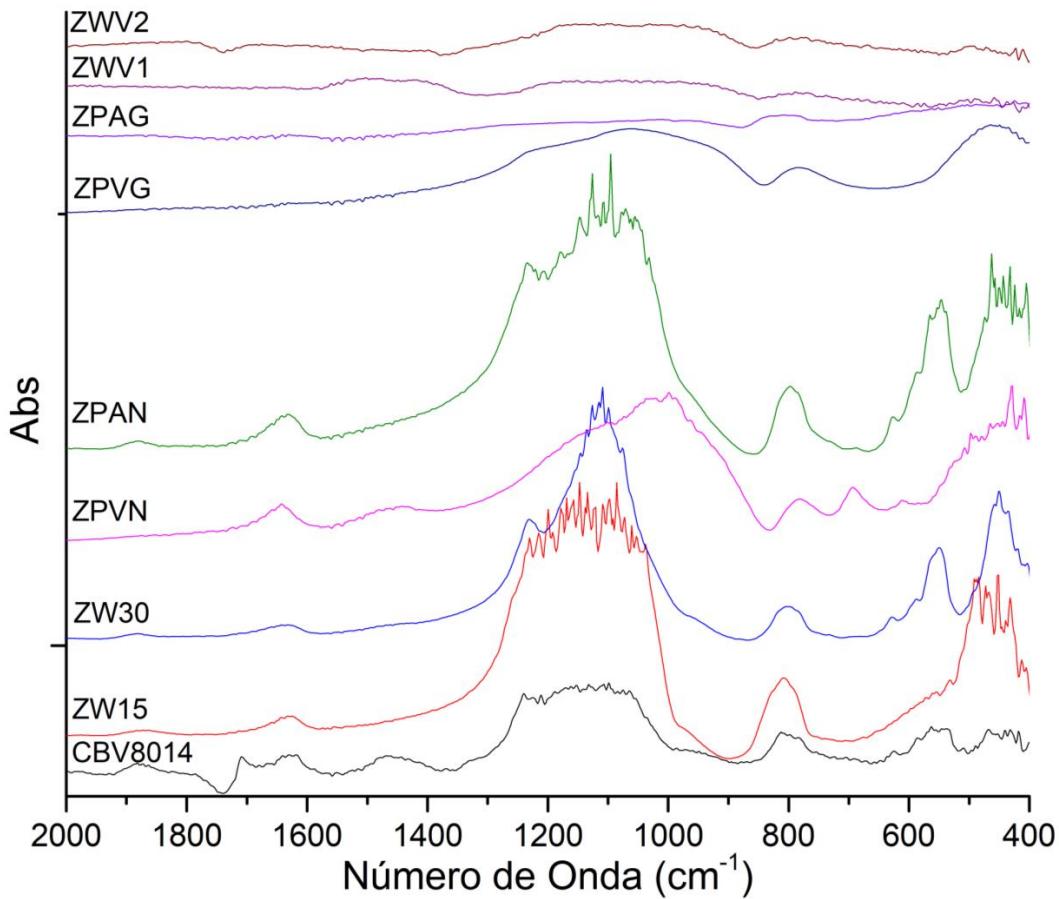


Figura 23 - Espectros de infrarrojo, rango 2000-400 cm⁻¹ de las muestras ZW15, ZW30, ZPVN, ZPAN, ZPVG, ZPAG y CBV8014.

Las bandas características que identifican a una zeolita son los estiramientos externo simétrico (EES), interno simétrico (EIS) y externo asimétrico (EEA) de los enlaces *Si* – *O* y *Al* – *O*, que se encuentran en las longitudes de onda 795 cm⁻¹, 1050-1150 cm⁻¹ y 1224 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, la banda característica de una zeolita ZSM-5 representa la vibración del doble anillo pentagonal (D5R) del cristal y se encuentra en la longitud de onda 546 cm⁻¹. (Sabarish, 2019)

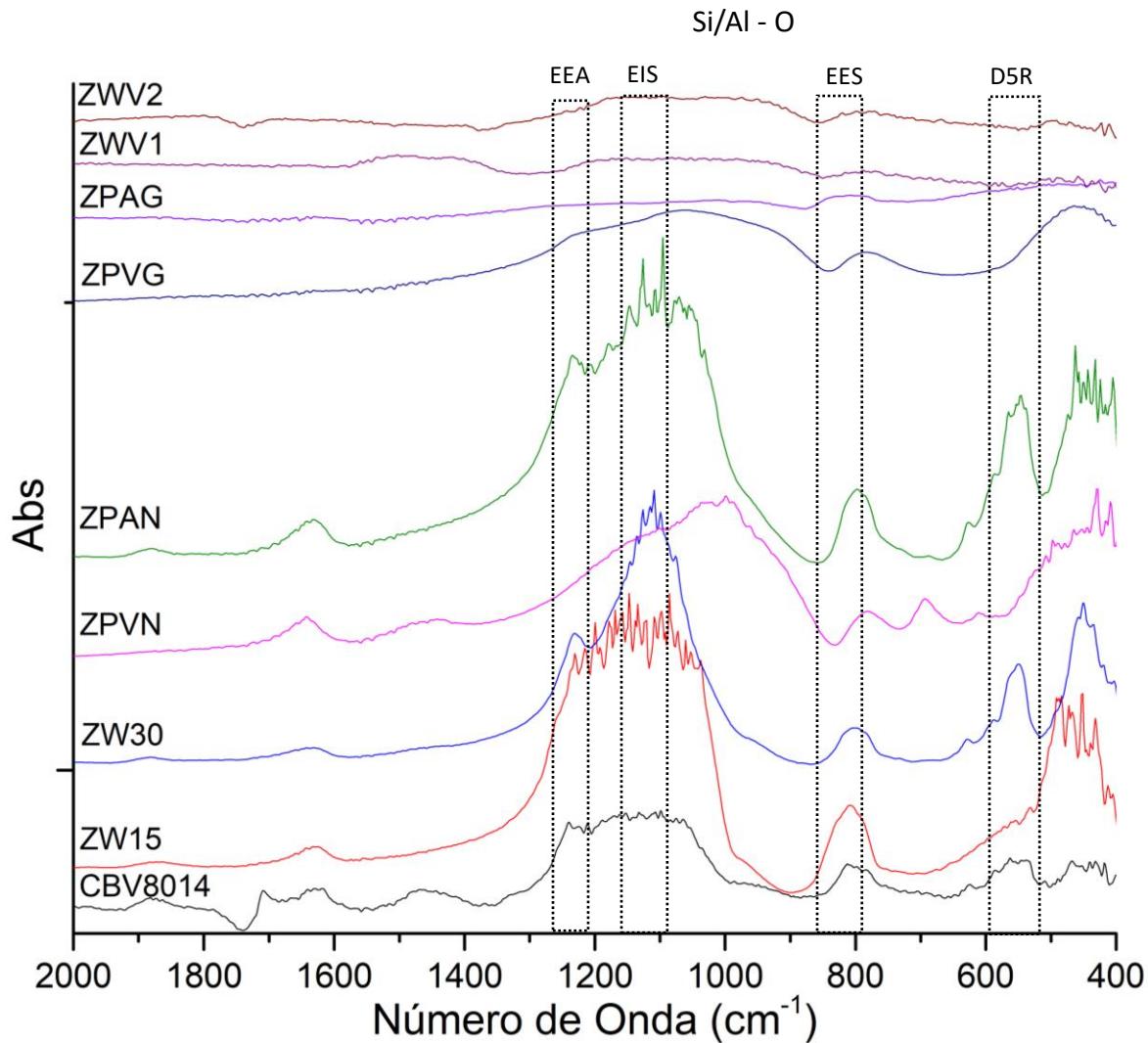


Figura 24 - Identificación de bandas características de zeolita ZSM-5

Observando los espectros de la Figura 24 se puede notar que las zeolitas sintéticas que cuentan con las bandas característicos de una ZSM-5 son las zeolitas ZW30 y ZPAN. Las zeolitas ZW15, ZWV1, ZWV2 y ZPVN tienen bandas características de los enlaces de Si-O y Al-O, podemos ver que son muy similares y comparando el procedimiento de síntesis de la ZW15 y ZW30 podemos definir que el problema de la muestra ZW15, puede ser una falta de medio básico adecuado y el problema de las muestras ZWV1, ZWV2 y ZPVN puede ser causado por la alta cantidad de Ca en el vidrio, esto reforzado con la investigación de Park, (2002), donde indica que muestras con alto contenido de Ca y Si generan una señal alargada en longitudes de onda entre 800-1200 debido a la presencia de enlace CaO y SiO₂ en lugar de los enlaces Si/Al-O de la zeolita. Por último, al observar las síntesis de zeolitas con el método de despolimerización de glicerol podemos observar que en este caso no cuentan con

las bandas de enlaces Si-O y Al-O y muestran un comportamiento más lineal que indica una señal baja. Por lo tanto, las muestras que cuentan con las vibraciones de una zeolita ZSM-5 son CBV8014, ZW30 y ZPAN. Sin embargo, como se puede observar en todas las muestras se presenta ruido en la señal de las bandas, así como a lo largo de todo el espectro.

Como objetivo de minimizar el ruido en los espectros, se utilizó como base la mezcla de 0.135 g de KBr más 10% de catalizador CBV8014 y se realizó un conjunto de experimentos con la finalidad de obtener una disminución en el ruido mejorando la señal de los espectros infrarrojo. La metodología usada se puede encontrar en el apéndice B, esto derivado del ruido generado al impedir el paso a través de la muestra. Se ha obtenido como resultado que las pastillas de mezcla sólida deben contar con 0.12 g de KBr y un 4.5 % en peso de catalizador, esto indicando que una mejor definición depende de una menor cantidad de muestra, pero manteniendo la cantidad necesaria para tener una buena intensidad en las bandas. Con estas cantidades se realizaron pastillas para las muestras de zeolita ZSM-5 (CBV8014, ZW30 y ZPAN), que genera los espectros de la Figura 25.

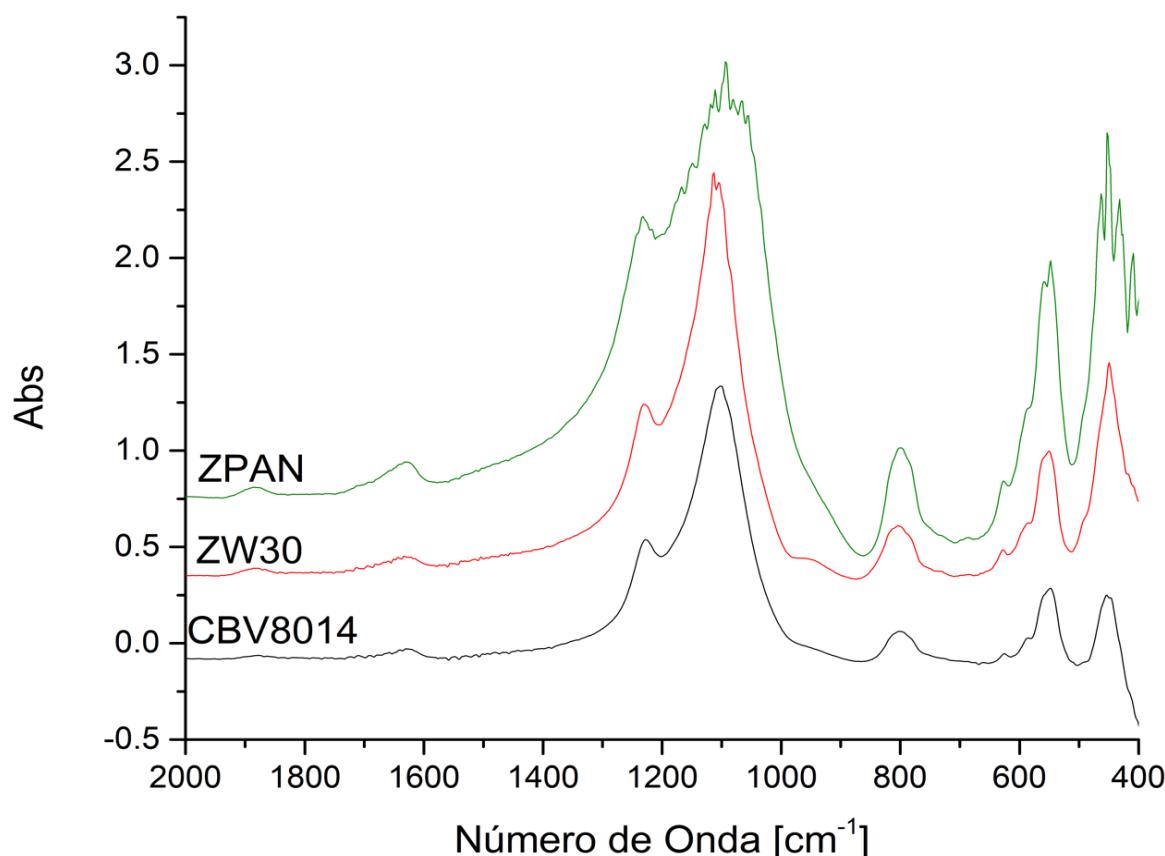


Figura 25 - Espectros infrarrojos de transmisión de muestras suavizadas con características ZSM-5

Se puede observar cómo entre las Figuras 24 y 25 la optimización de la mezcla sólida de pastillas de las bandas entre ~ 1000 y ~ 1300 son mejor definidas llegando a cambiar la forma de la banda de 1050-1100, al mismo tiempo que se ve una menor señal de error a los largo de los espectros en comparación con los de la Figura 24.

5.3.2 ATR

Se realizó el análisis de los infrarrojos de reflectancia total atenuada (ATR) con el objetivo de comparar las señales, el ruido y las bandas de los enlaces y dio como resultado los espectros de la Figura 26.

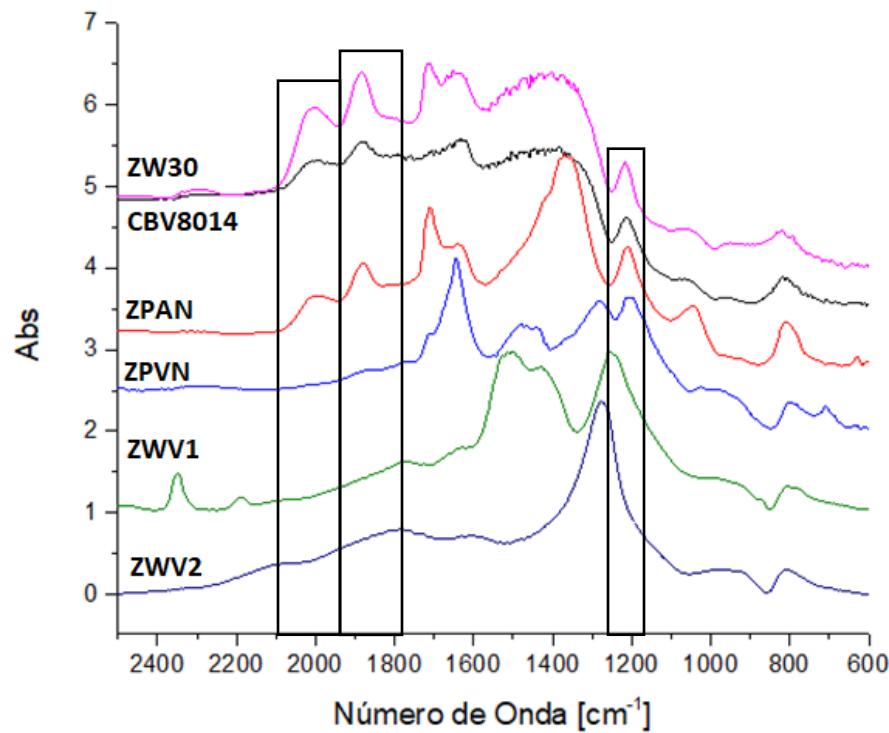


Figura 26 - Espectros infrarrojo de reflectancia atenuada (ATR)

De la Figura 26 se pueden comparar las zeolitas confirmadas ZSM-5 (CBV8014, ZW30 y ZPAN) podemos observar las bandas representativas en $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. Conociendo la composición de las síntesis podemos definir la banda de ~ 1400 como la representativa del enlace Si-O. De esta forma observamos que las muestras sintetizadas con vidrio no cuentan con las bandas características que se muestran en las zeolitas ZSM-5 confirmadas y en cambio llegan a mostrar bandas en otras longitudes de onda como $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$.

5.3.3 IR-Piridina

El análisis de los sitios ácidos se llevó a cabo por medio de espectroscopia infrarroja con adsorción de piridina. Como se muestra en la Figura 27 el espectro infrarrojo de una muestra de CBV8014 a 25°C antes y después de la inyección de piridina.

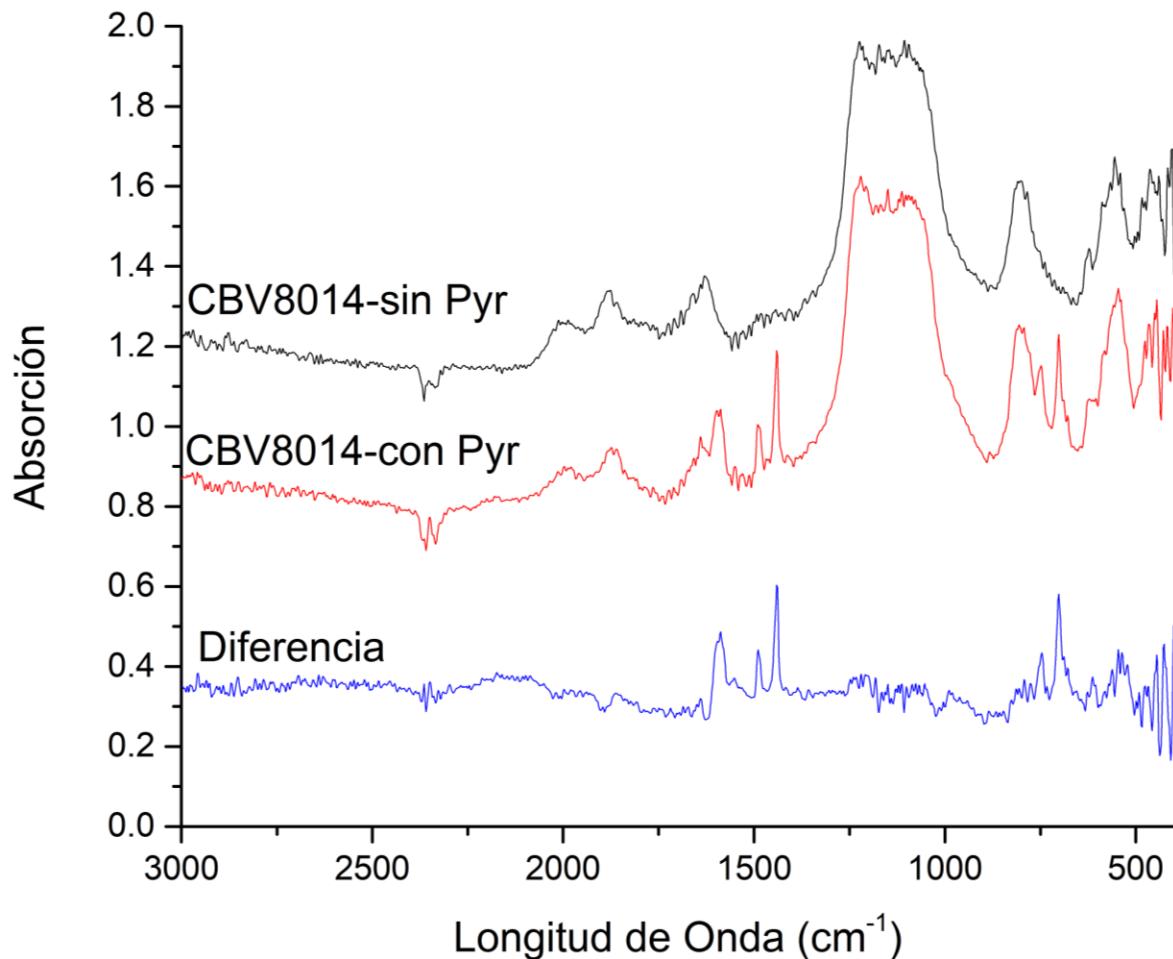
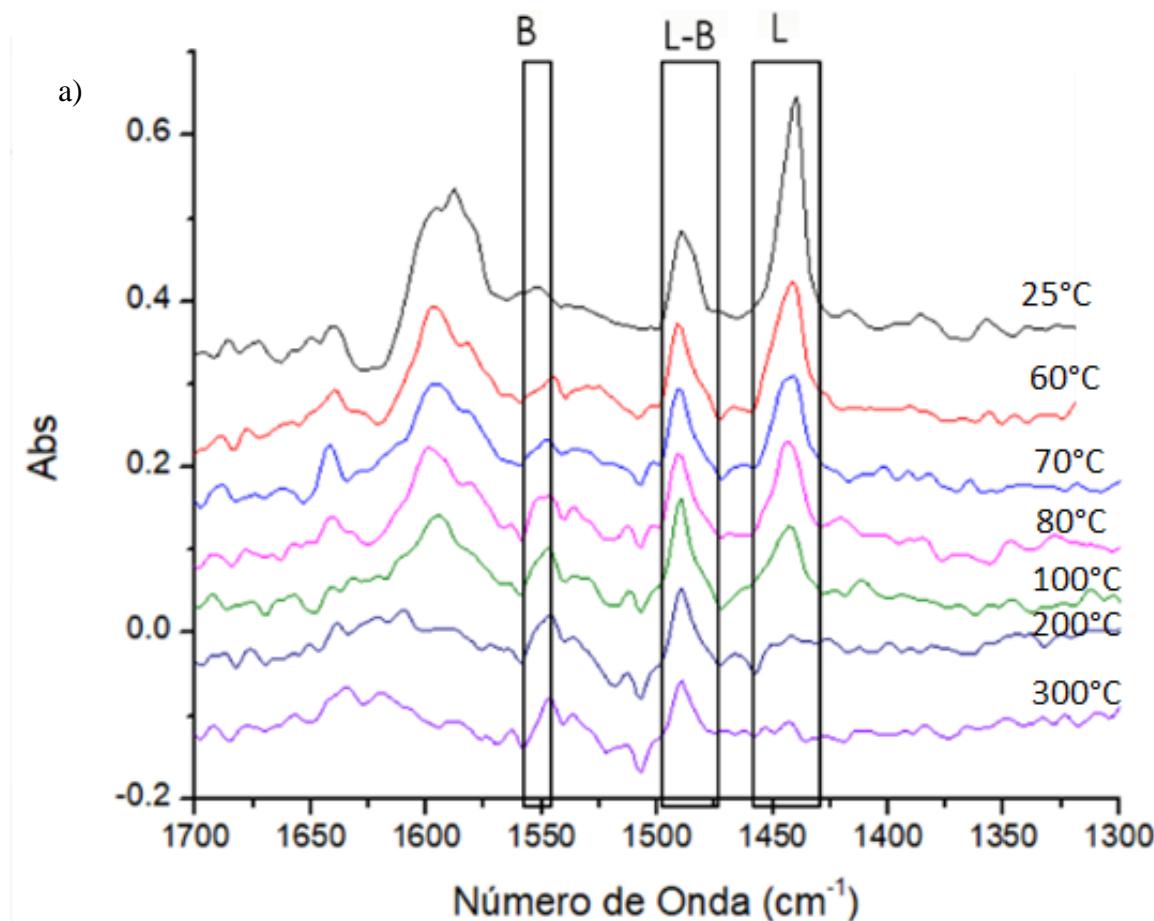


Figura 27 - Espectro infrarrojo de la muestra CBV8014 a 25 °C con y sin piridina

El espectro es casi idéntico, sin embargo, las bandas características para la adsorción de piridina se encuentran principalmente en un rango de longitud de onda entre 1400-1650 cm^{-1} . Siendo la banda de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ la vibración de estiramiento del enlace N-H de la piridina, en 1540 cm^{-1} la banda representativa del estiramiento del enlace C-C en el ion piridinio usado para la identificación de sitios Brønsted, en 1450 cm^{-1} el estiramiento de los enlaces C-C del enlace coordinado del complejo piridina que se usa en la identificación de sitios Lewis, y la banda de 1480 cm^{-1} que es común para ambos sitios ácidos. (Topsoe, 1981).

En la Figura 28 se presentan los espectros infrarrojos de las 3 zeolitas ZSM-5 (CBV8014, ZW30 y ZPAN). Como se pueden observar de los espectros en la Figura 28 de la desorción de piridina en función de la temperatura, las zeolitas muestran una alta cantidad de sitios ácidos de Lewis, a diferencia de los sitios ácidos de Brønsted los cuales son observados principalmente en las muestras CBV8014 y ZW30, aunque con señales de intensidad baja.



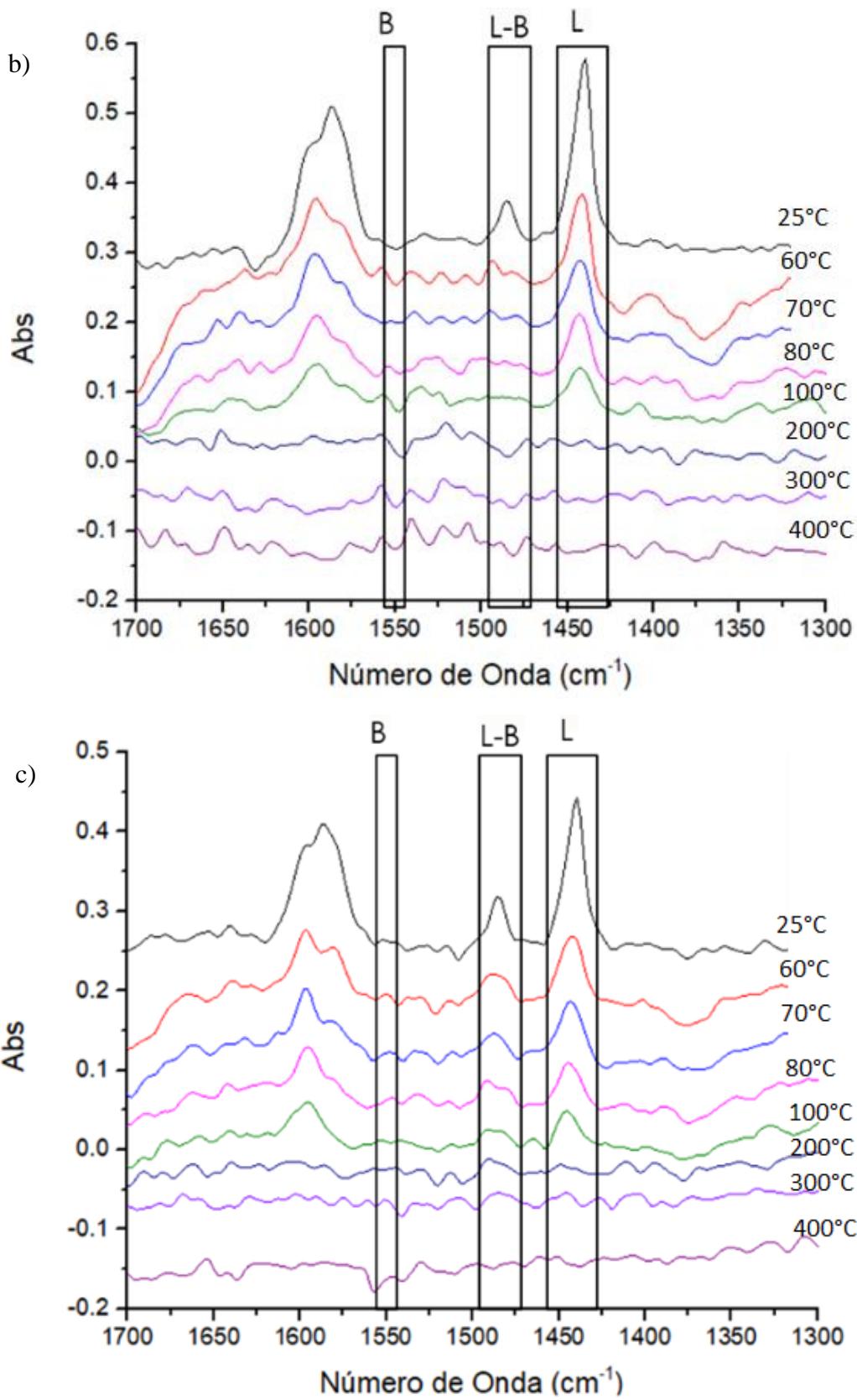


Figura 28 - Espectros infrarrojo con adsorción de piridina de las muestras a) CBV8014, b) ZW30 y c) ZPAN

De la Figura 28-a correspondiente a la zeolita CBV8014 se observa la progresiva disminución de los sitios ácidos de Lewis al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor de 200°C donde la piridina es desorbida completamente, sin embargo, podemos ver que la banda de 1480 cm^{-1} sigue presentando intensidad al igual que la banda de 1540 cm^{-1} de sitios ácidos Brønsted. En la Figura 28.b se observa un comportamiento similar donde la piridina es desorbida completamente a una temperatura igual de 200°C, pero en este caso la banda de 1480 cm^{-1} desaparece. En la Figura 28.c ocurre un caso similar al de la Figura 28.b con la diferencia de que la intensidad de la señal es menor por lo que se puede deducir una menor cantidad de sitios ácidos en el catalizador.

5.3.4 DRX

Se realizó un análisis de DRX a las muestras confirmadas como ZSM-5 y los difractogramas resultantes se muestran en la Figura 29.

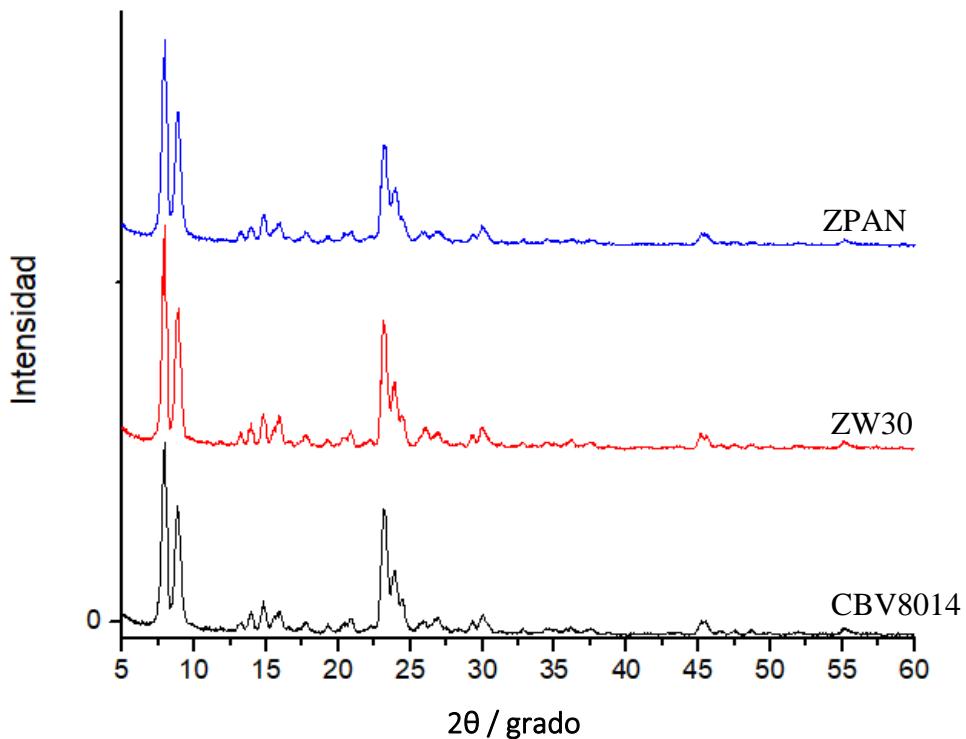
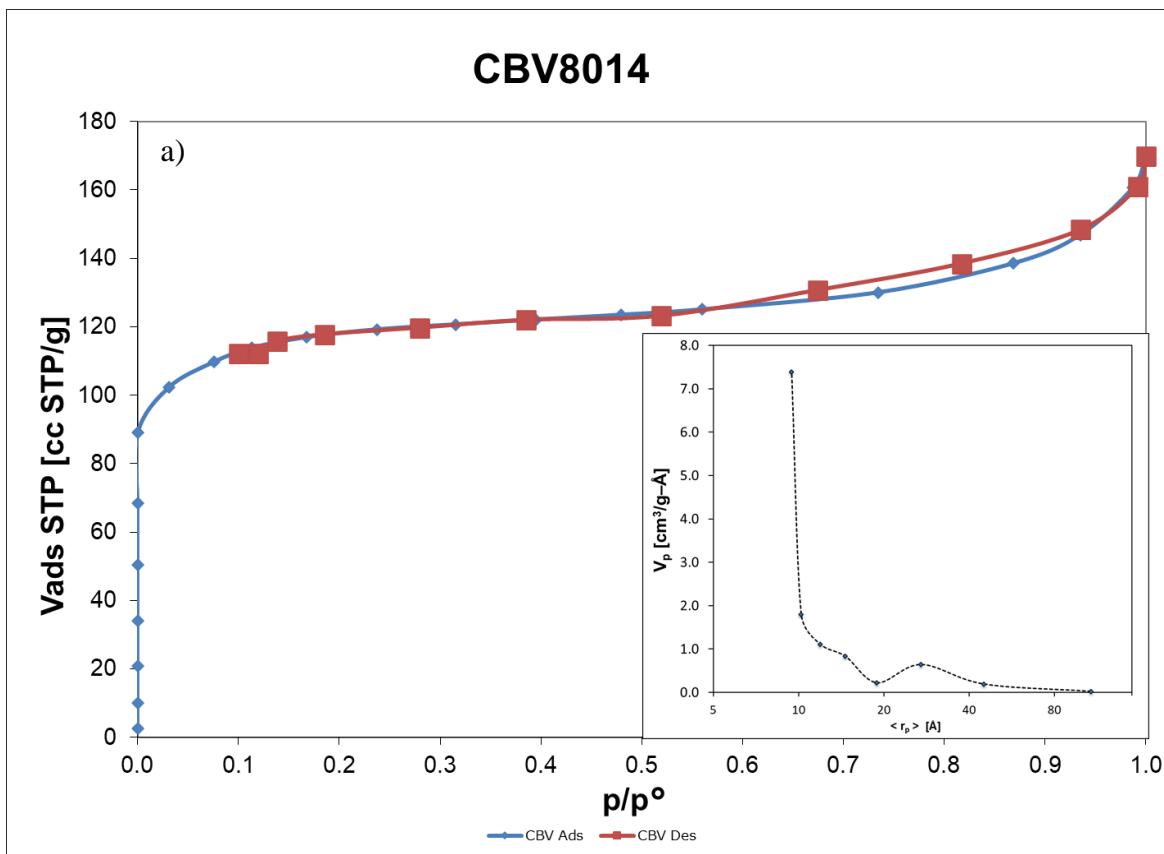


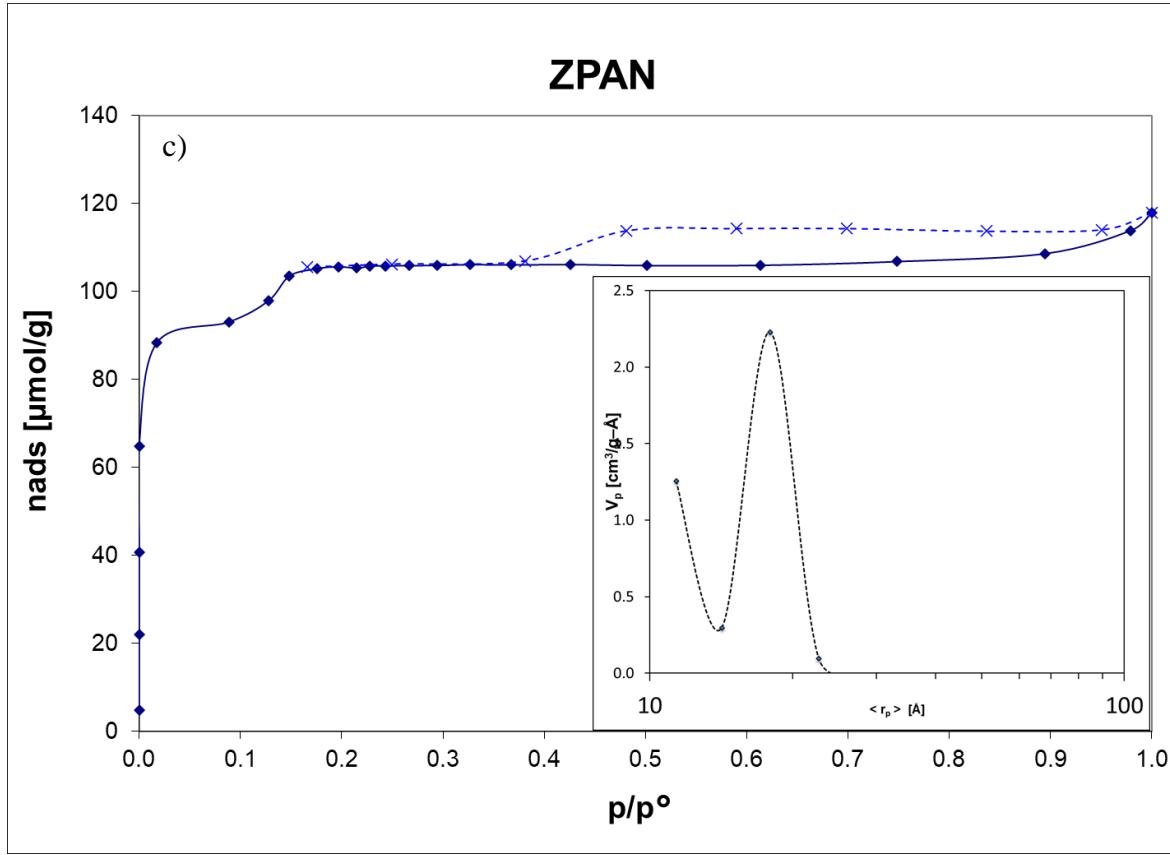
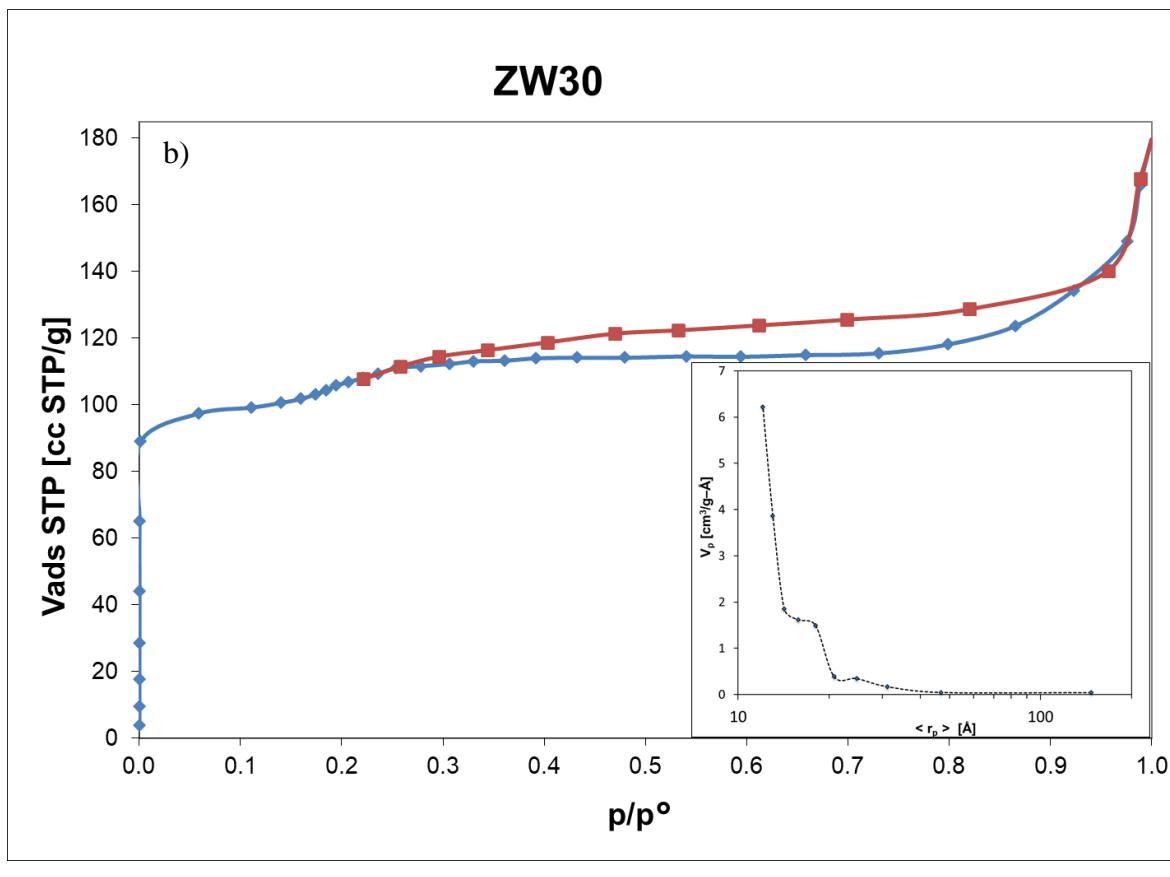
Figura 29 - Difractogramas de Rayos X de las muestras a) CBV8014, b) ZW30 y c) ZPAN

Los difractogramas obtenidos se compararon con la tarjeta JCPDS no: 42-0024 (Narayanan, 2016), donde se indican los picos de difracción en los valores de 7.89° , 8.82° , 14.82° , 23.14° , 23.96° y 24.44° que se asocian con los planos [011], [020], [031], [051], [303] y [313] respectivamente, y confirman la estructura cristalina de una zeolita ZSM-5. Al mostrar los picos agudos de difracción se representa una buena cristalinidad.

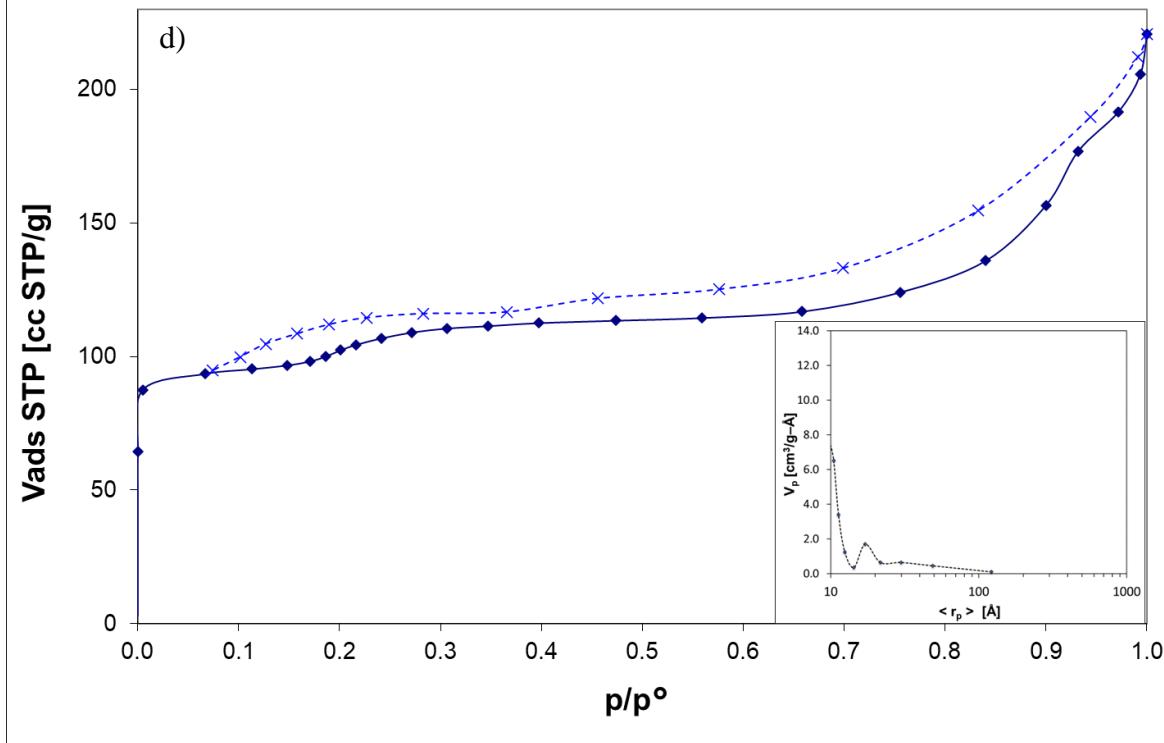
5.3.5 Fisisorción de N_2

Se realizó caracterización de fisisorción de nitrógeno a las muestras CBV8014, ZW30, HZW30, ZPAN, HZPAN y ZPVN, esto con el fin de comparar la porosidad entre las muestras.

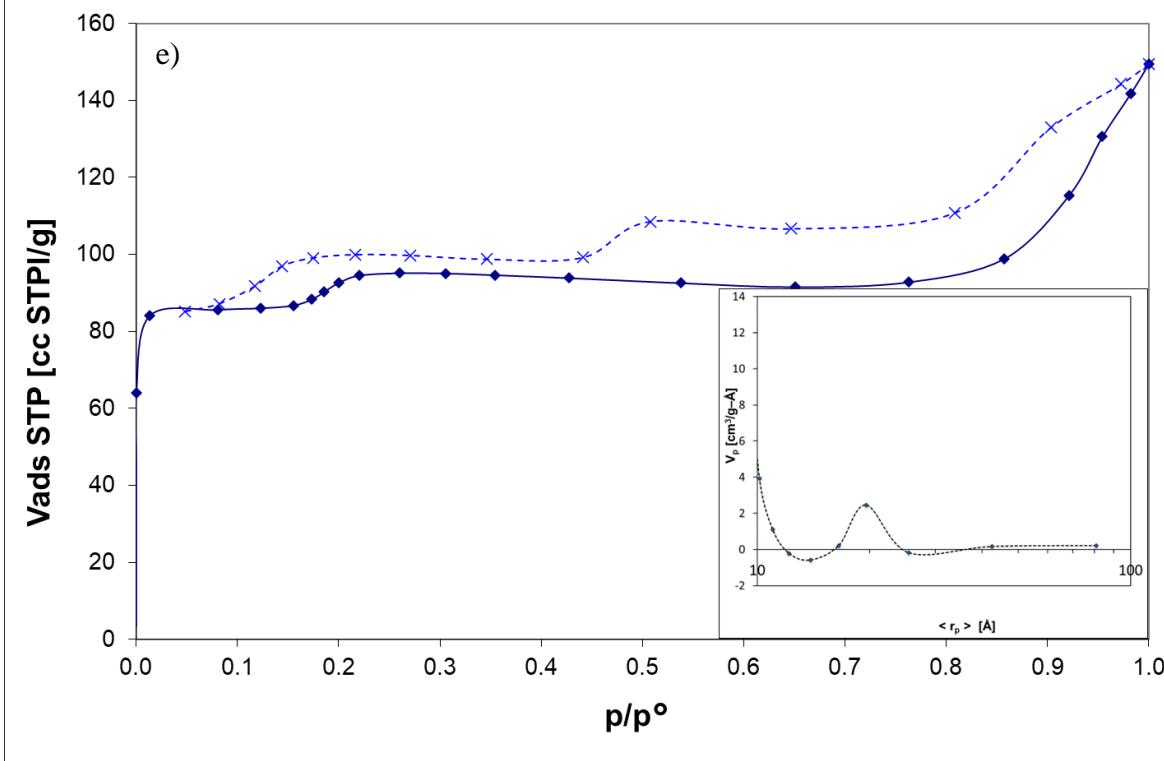




HZW30



HZPAN



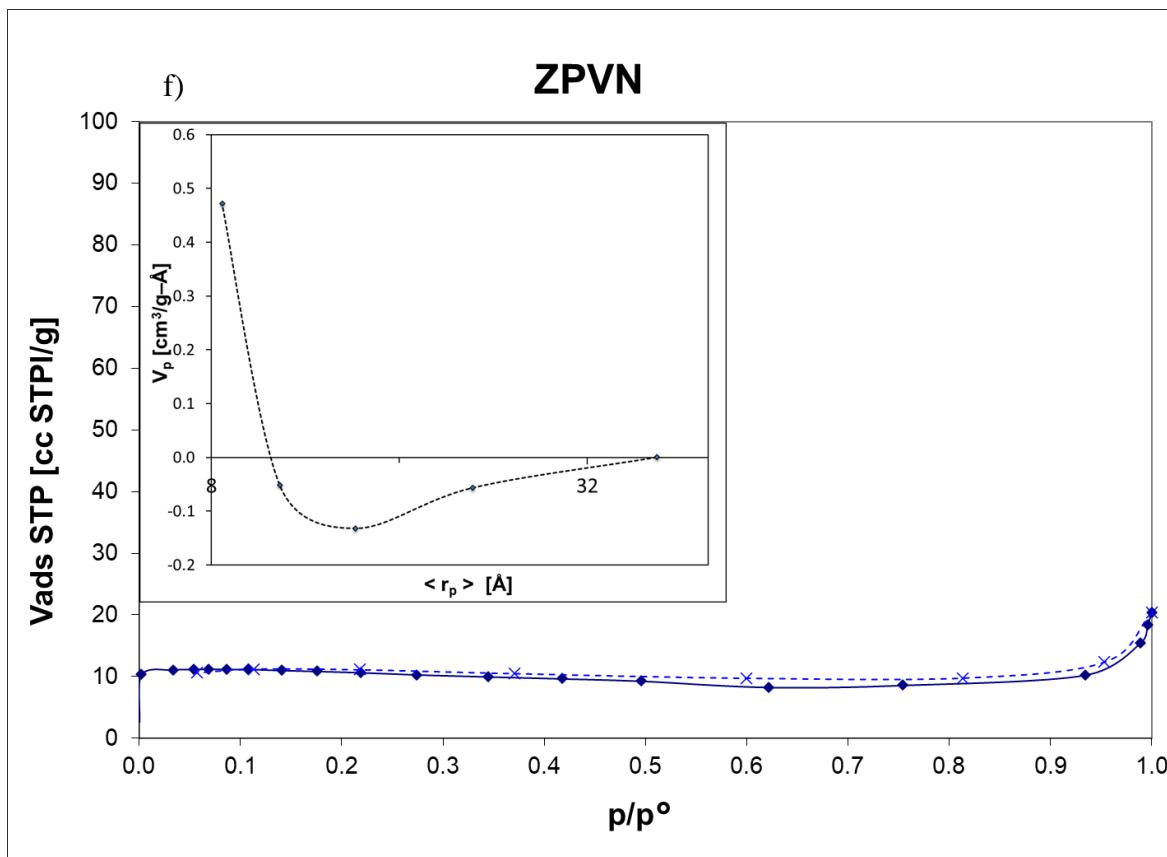


Figura 30 - Isotermas de adsorción de N₂ y distribución de poros de las muestras a)CBV8014, b)ZW30, c)ZPAN, d)HZW30, e)HZPAN y f)ZPVN

En se pueden observar las isotermas de adsorción y desorción, así como las distribuciones de tamaño de poro de cada una de las muestras. Tomando como base la clasificación propuesta por la IUPAC, la zeolita CBV8014 correspondiente a una combinación del tipo I y tipo II que indica la presencia de un alto número de microporos y una fisisorción multicapa que genera la curvatura en $p/p^0 > 0.85$, y como se puede observar en la distribución de tamaño de poro cuenta en su mayoría de microporos. Una característica que se debe de observar es que las zeolitas sintéticas tienen un comportamiento combinado del tipo I y IV(a) donde de igual manera se ve la alta presencia de microporos, más la presencia de condensación capilar por histéresis, que es característica del tipo IV(a) y que indica la presencia de poros con un diámetro mayor a 4 nm, así como la presencia de mesoporos de poco tamaño. Otra nota importante es que todas las zeolitas sintéticas muestran una curvatura en forma de escalón en $p/p^0 \cong 0.2$, este comportamiento se identifica por la presencia de una aglomeración de nitrógeno indicativo de la transición de fase por la adsorción a una fase sólida superficial

donde se muestra la inflexión (Groen, 2004). Por último, la muestra ZPVN no demostró características de zeolita ni tampoco dio resultado a ningún tipo de porosidad.

Se realizó el cálculo de área BET y el método t-plot para adquirir las áreas superficiales, externas y el volumen de microporo, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Muestra	Área BET [m ² /g]	Área Externa [m ² /g]	V _{micro} [cm ³ /g]
CBV8014	412	87.2	0.148
ZW30	360	85.3	0.177
HZW30	346	234.3	0.174
ZPAN	352	40.6	0.164
HZPAN	311	140.2	0.147
ZPVN	35	8.0	0.017

Tabla 4 - Áreas superficiales, externas y volumen microporoso de muestras

La primera diferencia observada es que la muestra ZPVN tiene 1/10 de área BET en comparación con las muestras de zeolitas. La otra diferencia es la forma de las 2 muestras tratadas con lo cual al observar la Tabla de datos se muestra que se disminuye ligeramente el área BET y el volumen de microporo, pero el área externa se incrementa más de 2 veces su valor inicial, lo cual concuerda con el fin del tratamiento alcalino de desilicalización.

Se analizó la jerarquicidad con una correlación desarrollado por Pérez-Ramírez (2009), donde se empleó las relaciones de área mesoporosa y área total contra el volumen microporoso y el volumen total, que nos daría un índice conocido como el factor de jerarquicidad.

Los autores usaron distintos métodos para generar jerarquicidad, entre ellos la desilicalización empleada en este trabajo y en la Tabla 5 se observan los datos usados de cada muestra para obtener el factor jerárquico y poderlos incluir en la Figura 31, se puede observar el crecimiento en el factor jerárquico

Muestra	S_{Ext} [m ² /g]	S_{BET} [m ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	V_{T} [cm ³ /g]	Factor de Jerarquicidad
CBV8014	87	412	0.148	0.249	0.125
ZW30	85	360	0.177	0.257	0.163
ZPAN	41	352	0.164	0.176	0.107
HZW30	234	346	0.174	0.318	0.371
HZPAN	140	311	0.147	0.220	0.301
ZPVN	8.0	35	0.017	0.028	0.140

Tabla 5 - Valores de área, volumen y factor jerárquico

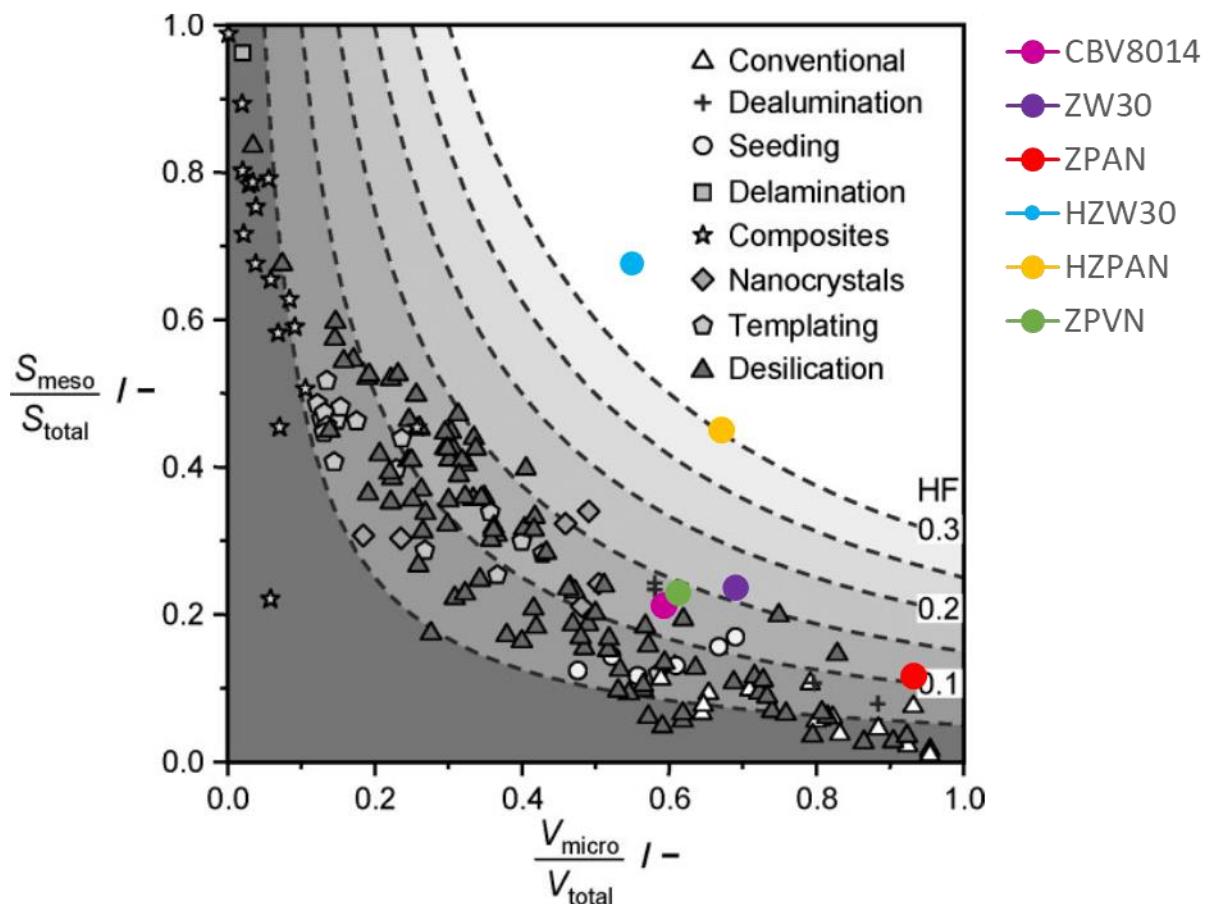


Figura 31 – Adaptado de Figura 8 (Pérez-Ramírez, 2009).

5.4 Alquilación Friedel-Crafts de Benceno por Alcohol Bencílico

5.4.1 Identificación y calibración de reactivos

Realizando la metodología de identificación se obtuvieron cromatogramas donde el tiempo promedio de retención de los reactivos es el indicado en la Tabla 6

Reactivos	Tiempo de retención (min)
Benceno	3
Alcohol bencílico	13
Difenil metano	17
Dibencil éter	19
Poli alquilados	21+
Dibencil benceno	25

Tabla 6 - Tiempos de retención de reactivos

En el análisis de productos podemos ver en la Figura 32 el cromatograma de la muestra HZW30 obtenido después de 7 horas de reacción, en él se muestra el primer pico de retención obtenido entre 3 y 5 minutos, el cual corresponde al solvente en este caso el benceno, después se muestra otro pico de retención a un tiempo 12.23 minutos el cual analizando con estándares se determinó como el pico correspondiente al alcohol bencílico. El siguiente pico a 15.28 minutos no se encuentra en todas las muestras por lo cual se considera como un subproducto y con los estándares usados de difenil metano y difenil éter, correspondientes a los posibles productos obtenidos de la reacción, solo se determinaron los picos de retención asociados con estos reactivos en los tiempos 17.33 y 19.93 respectivamente.

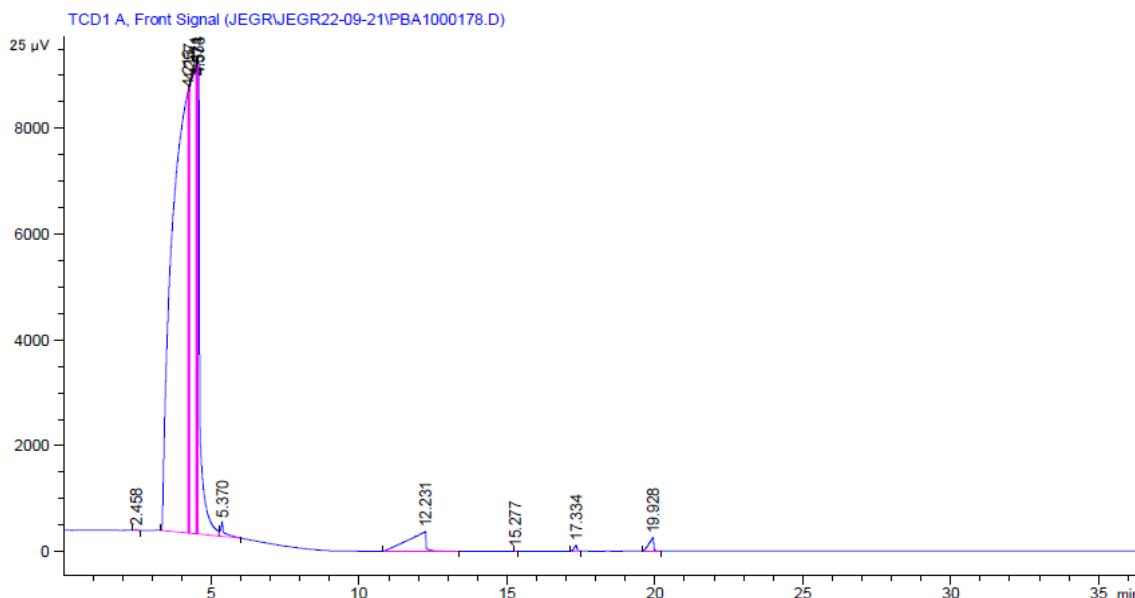


Figura 32 - Cromatograma de HZW30 tras 7 horas de reacción

Para la calibración de los reactivos se utilizaron los promedios de las áreas obtenidas para cada inyección se muestran en las Tablas 7 y 8. Para obtener la masa del cada reactivo se utiliza la densidad del reactivo por la cantidad inyectada y la densidad del benceno por los 20 mL de la mezcla. Luego se pasa a obtener la fracción mísica del compuesto con la ecuación (5). Posteriormente, se obtiene la cantidad de masa inyectada de reactivo por medio de la ecuación (6).

$$f_{mas} = \frac{\text{Masa de reactivo}}{\text{Masa de reactivo} + \text{Masa de benceno}} \quad (5)$$

$$\text{Masa inyectada} = 0.001(\text{Cantidad inyectada})(\rho_{Ben} + f_{mas}(\rho_{AB} - \rho_{Ben}))f_{mas} \quad (6)$$

Así obtenemos los siguientes datos presentados en la Tabla 8. Lo cual dio como resultado las calibraciones de la Figura 33

Alcohol Bencílico			Dibencil éter (DBE)			Difenil metano		
0.05 mL	0.2 mL	0.5 mL	0.05 mL	0.1 mL	0.2 mL	0.01 mL	0.02 mL	0.05 mL
Area [U.A.]			Area [U.A.]			Area [U.A.]		
50.7	213.1	622.5	49.6	106.9	201.5	19.4	44.2	104.1

Tabla 7 - Área promedio de muestras

Masa AB	Área [U.A.]	Masa DBE	Área [U.A.]	Masa DFM	Área [U.A.]
2.61E-06	50.7	2.60E-06	49.6	5.05E-07	19.4
1.04E-05	213.1	5.19E-06	106.9	1.01E-06	44.2
2.55E-05	622.5	1.03E-05	201.5	2.52E-06	104.1

Tabla 8 - Área y masa de cada reactivo

Lo cual dio como resultado las calibraciones de la Figura 37

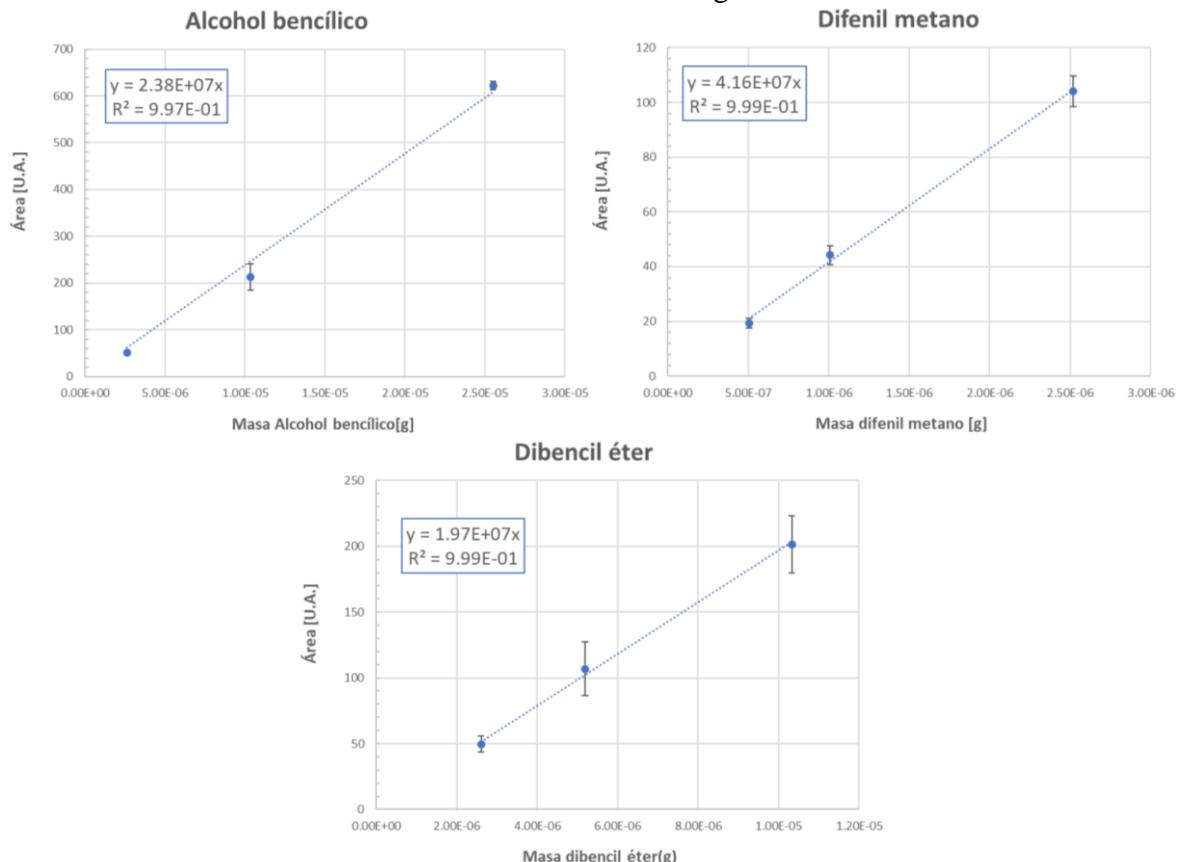


Figura 33 - Calibraciones de reactivos

5.4.2 Conversión y efectos de variar cantidad de catalizador

La conversión del alcohol bencílico se obtuvo con la ecuación (7)

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{(\text{Área inicial AB}) - (\text{Área } t_x \text{ AB})}{\text{Área inicial de AB}} * 100 \quad (7)$$

En la Figura 34 se pueden observar las conversiones de alcohol bencílico a lo largo de las 7 horas de reacción, de esta forma podemos observar que la zeolita HZW30 es más activa en todos los tiempos medidos, seguido de la zeolita HCBV8014, lo cual concuerda con las

propiedades estructurales y acidas de las muestras sobre el resto, también hay que mencionar que las muestras tienden a un comportamiento lineal durante los análisis.

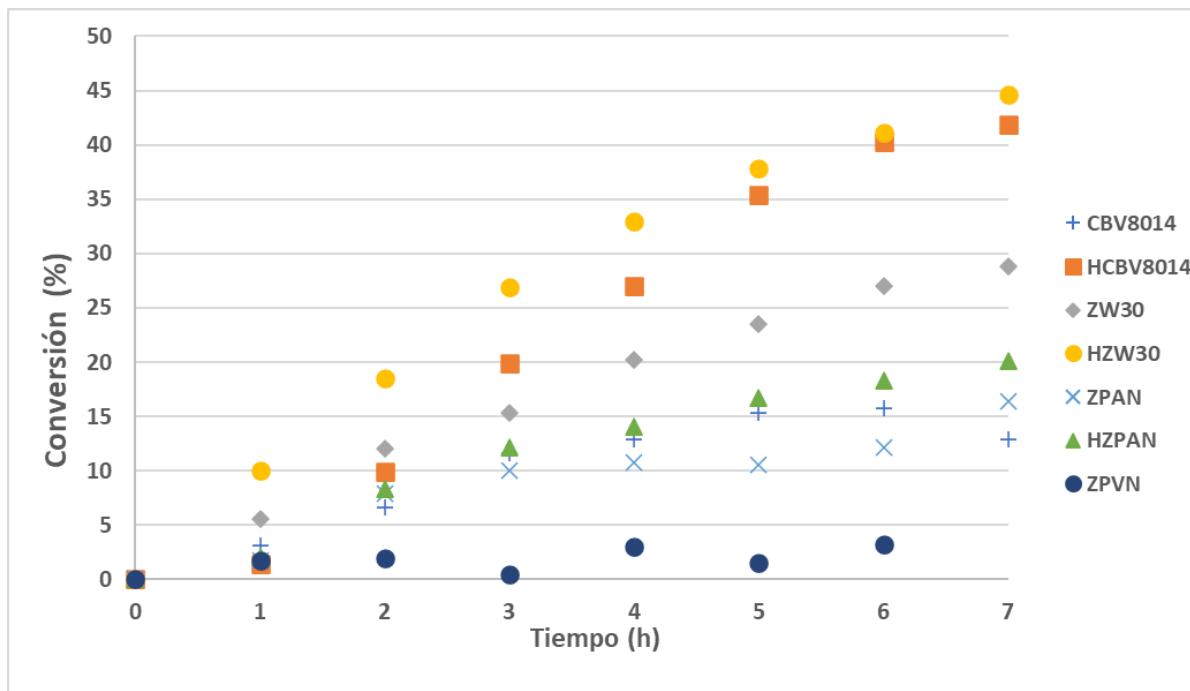


Figura 34 - Conversión de alcohol benzílico (u.a.) a T=75°C con 0.2g de catalizador durante 7 horas de reacción

En la Figura 35 podemos observar el valor de conversiones finales de alcohol benzílico en unidades arbitrarias y en porcentajes de conversión, después de las 7 horas de reacción.

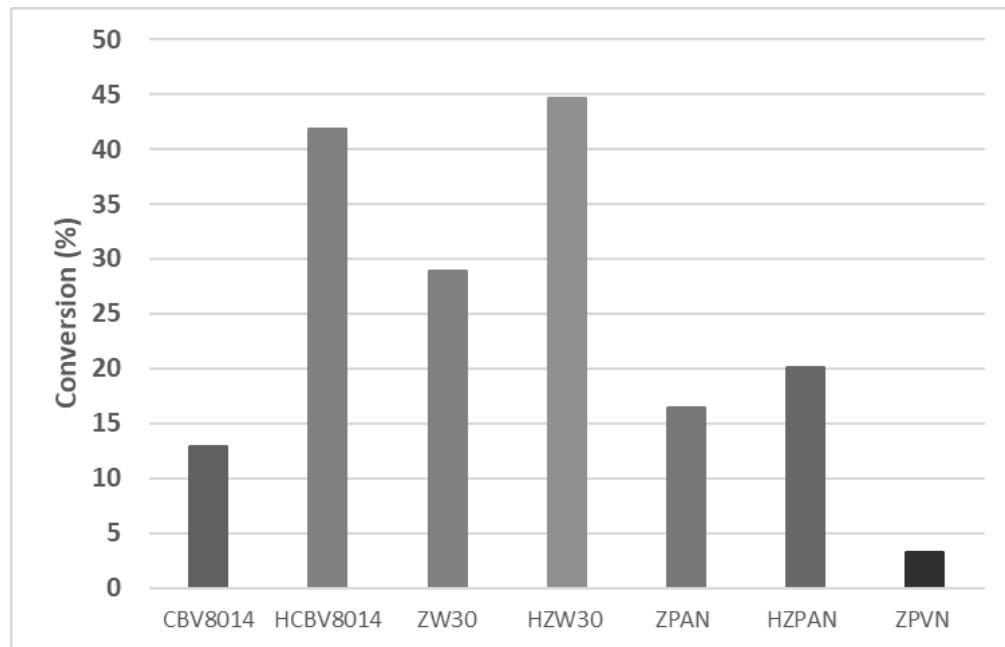


Figura 35 - Porcentaje de conversión del alcohol benzílico después de 7 horas de reacción

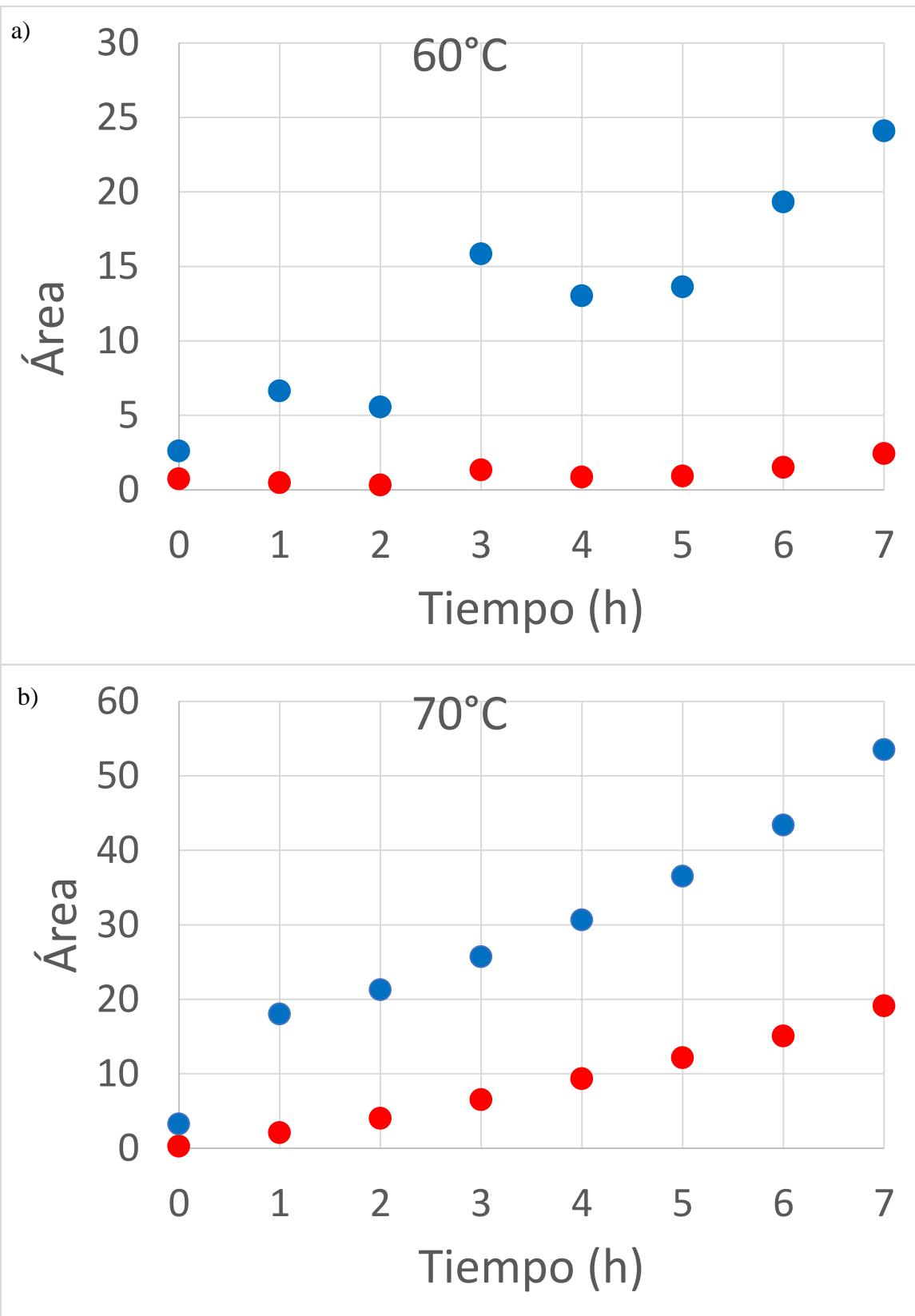
Como se puede observar de la Figura 35, la muestra de vidrio tiene el menor valor de conversión, seguido de la zeolita comercial CBV8014 y de la zeolita sintética ZPAN, después la zeolita sintética ZW30.

Las zeolitas tienen una mejora en la conversión de alcohol bencílico después del tratamiento de desilicación, teniendo conversiones de hasta el 40%, siendo esta hasta 3 veces mayor que su forma normal. En el caso de la muestra HCBV8014 y HZW30, una mejora del 25% y 15% respectivamente, sin embargo, en el caso de HZPAN la diferencia es de aproximadamente el 5%, esto puede deberse a que el tratamiento alcalino convirtiera una pequeña parte de los microporos a mesoporos, pero de bajo tamaño y esto no genere un gran cambio en la conversión.

En el caso de las dos zeolitas sintéticas se observa que la zeolita ZW30 es más efectiva que la ZPAN esto posiblemente debido a tener una mayor área superficial una acidez mayor generada por la relación Si/Al menor en ZW30. Mientras que podemos observar que la muestra ZPVN generaba una cantidad insignificante de productos comparado con las demás muestras.

5.4.3 Conversión variando temperatura y selectividad

El primer análisis del efecto de la temperatura en la muestra CBV8014 de la Figura 36 en el cual se puede ver el efecto en la generación de productos, después se realizaron las pruebas de reacción a las 7 muestras principales, CBV8014, HCBV8014, ZW30, HZW30, ZPAN, HZPAN y ZPVN, y por último la modificación a la cantidad de muestra usada de 0.1 a 0.2 g.



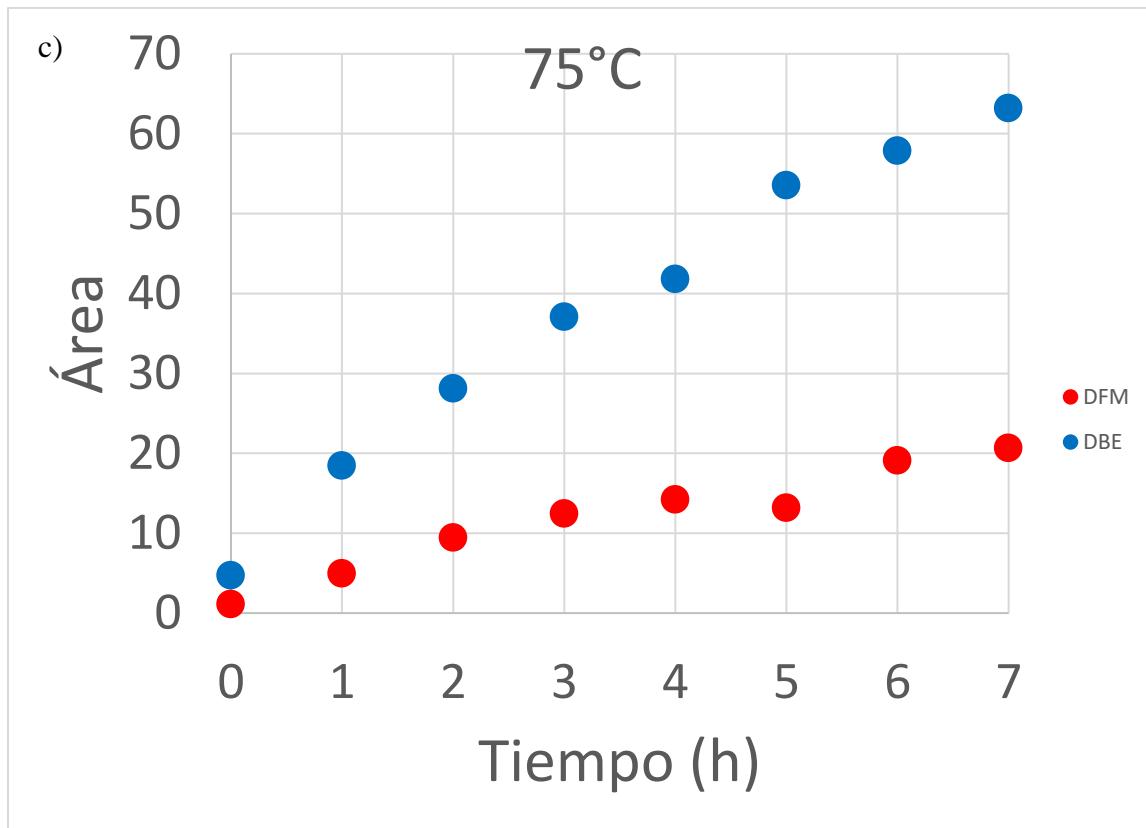


Figura 36 - Generación de productos con catalizador CBV8014. a) 60°C , b) 70°C y c) 75°C durante 7 horas.

Observando los perfiles de la Figura 36 podemos ver que al tener una menor temperatura se observa la tendencia a un comportamiento lineal en la generación de los productos. Cabe mencionar que el experimento a 80°C fue realizado a 75°C debido al punto de ebullición del benceno por la presión atmosférica de San Luis Potosí de 614 mm Hg.

Para la evaluación de la selectividad de los productos se utilizó la ecuación (8)

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Área } t_x \text{ producto}}{\text{Área total de productos } t_x} * 100 \quad (8)$$

Con esto podemos comparar la conversión del alcohol bencílico y la selectividad de los productos como se muestra en la Figura 37.

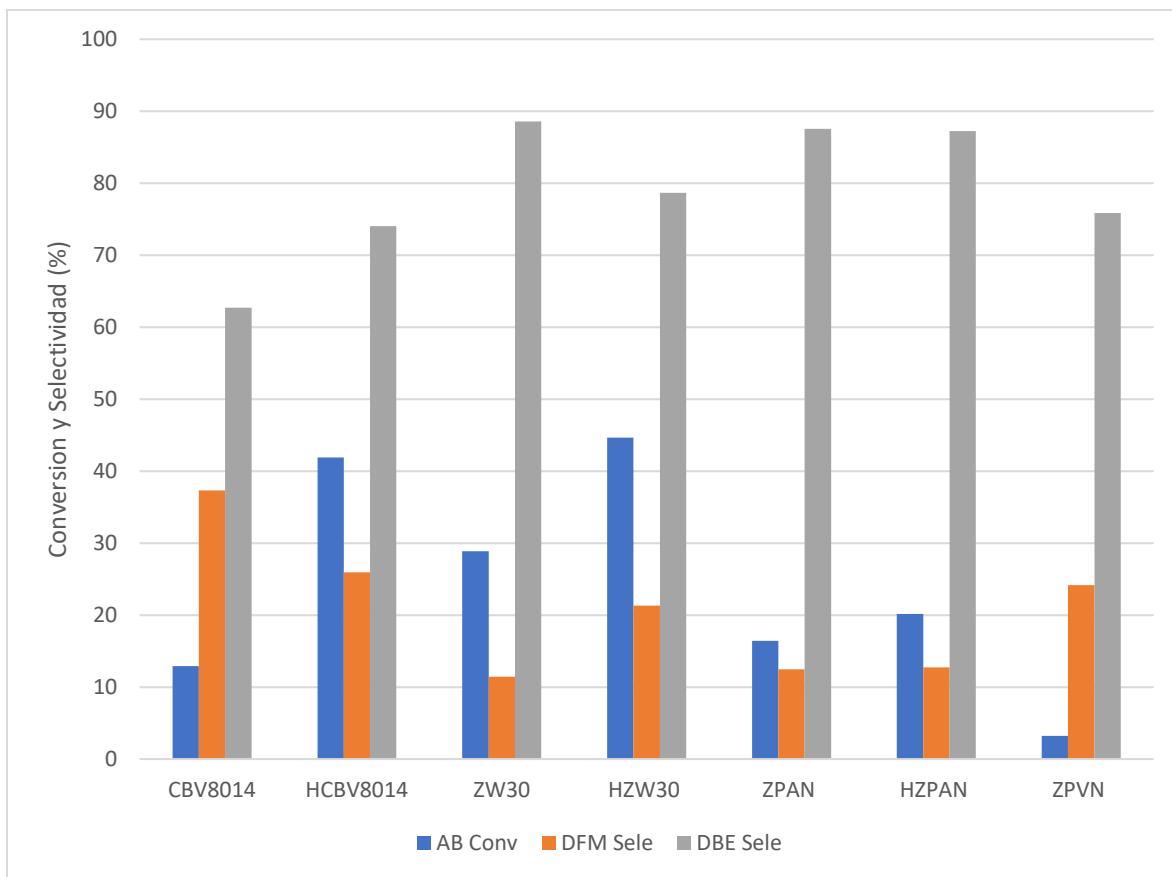


Figura 37 - Conversión (%) de AB y selectividad (%) de productos

En el análisis de conversión al aumentar la cantidad de catalizador usado de 0.1 a 0.2 g se observó un crecimiento del doble en la conversión al doblar la cantidad de catalizador introducida, por lo que los experimentos se realizaron con 0.2 g de catalizador para obtener diferencia de conversión más notables.

5.4.4 Análisis de orden de reacción y constante de velocidad

Para el análisis del orden de reacción se evaluaron las conversiones en primer y segundo orden usando el método de mínimos cuadrados con esto se definió un primer orden para la conversión y generación de productos y reactivos. En la Figura 38 se muestra la evaluación de los datos en la zeolita HZW30. Obteniendo el modelo cinético de primer y segundo orden (Anexo E) se realizó la evaluación de mínimos cuadrados a cada muestra mediante las ecuaciones (9) y (10)

$$\ln(1 - f_{AB}) = -\frac{k}{m_{cat}} t \quad (9)$$

$$\frac{f_{AB}}{1-f_{AB}} = -\frac{k C_{A0}}{m_{cat}} t \quad (10)$$

Donde f_{AB} es la conversión del alcohol bencílico, k es la constante de velocidad, m_{cat} es la masa de catalizador usada y t es el tiempo.

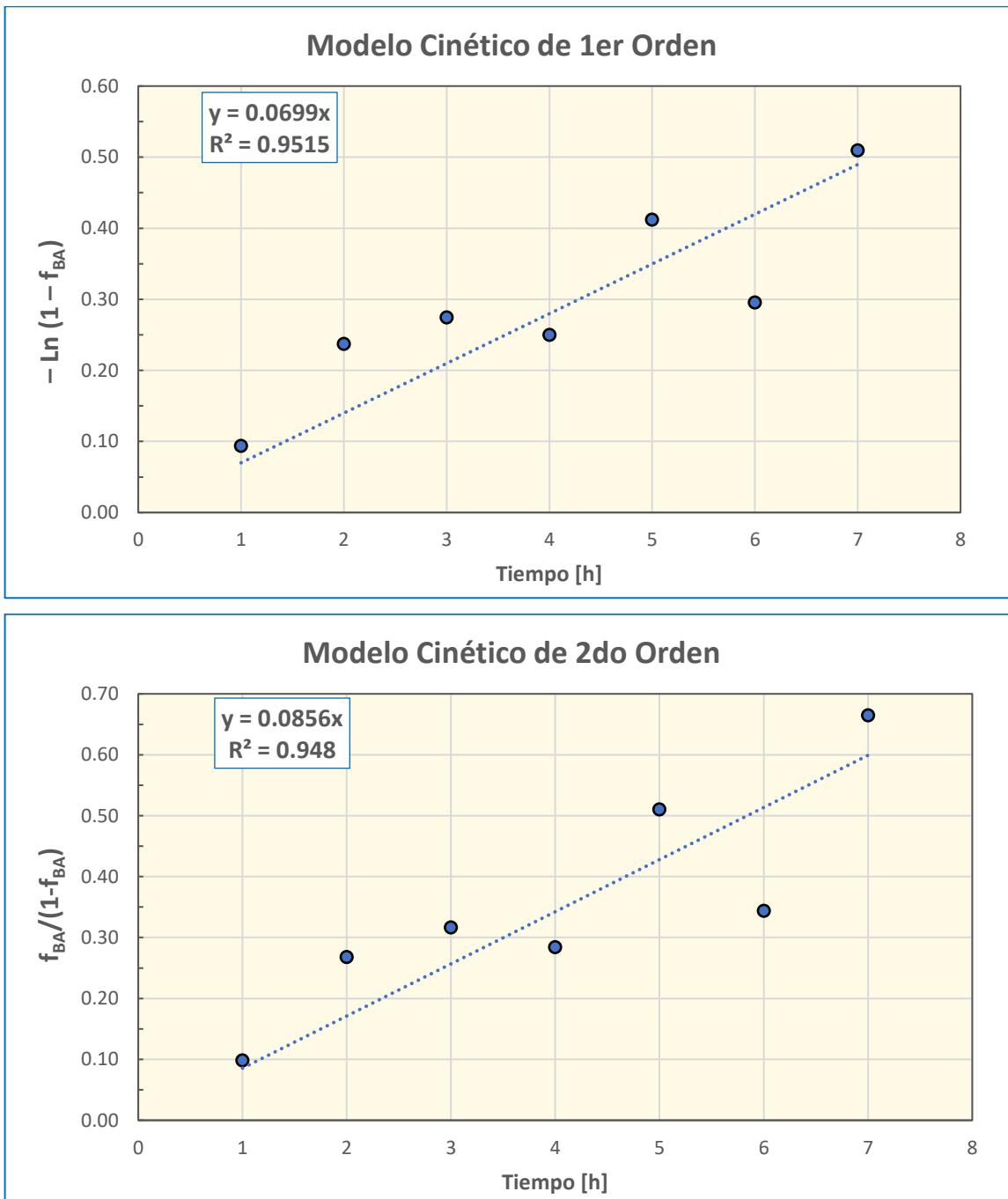


Figura 38 - Evaluación del orden de reacción en zeolita CBV8014

	$k_2 \left[\frac{L}{mol \cdot h^{-1}} \right]$	Incertidumbre
CBV8014	0.0546	± 0.0007
HCBV8014	0.0919	± 0.0006
ZW30	0.0670	± 0.0016
HZW30	0.0987	± 0.0016
ZPAN	0.0395	± 0.0005
HZPAN	0.0362	± 0.0012
ZPVN	0.0119	± 0.0005

Tabla 9 - Constantes de velocidad de segundo orden y valores de incertidumbre

pendiente(m)	0.06995	0	intersección (b)
Error(m)	0.00644	#N/D	SE(intercept)
r2	0.9515	0.076	Error(y)
F	117.8	6	DF
SSmodel	0.6850	0.0349	SSR

Tabla 10 – Análisis estadístico del modelo cinético de primer orden

pendiente(m)	0.08559	0	intersección(b)
Error(m)	0.00818	#N/D	Error(b)
r2	0.9480	0.097	Error(y)
F	109.4	6	DF
SSmodel	1.0256	0.0563	SSR

Tabla 11 - Análisis estadístico del modelo cinético de segundo orden

En la Tabla 9 se muestran los valores de las constantes de velocidad “ k ” de 2do orden y el valor de incertidumbre de cada constante. Los valores de la constante de velocidad se obtienen del despeje de la ecuación (10). Se puede observar que la incertidumbre disminuye con el aumento de la actividad de los catalizadores. Entre las zeolitas no jerárquicas se puede ver que la muestra ZW30 cuenta con la mejor actividad seguida por la zeolita comercial que cuenta con un 25% menos de actividad que la ZW30, lo cual es atribuido a una relación Si/Al

más alta. La muestra con la menor actividad es la ZPVN también debido a que no es una zeolita, sino una muestra amorfa y que cuenta con acidez y porosidad casi nulas. Las muestras de zeolitas muestran un incremento notable en su actividad tras el tratamiento alcalino lo cual es atribuido a la transformación de microporos a mesoporos, sin embargo, la muestra ZPAN tiene un decrecimiento en el valor de su actividad después del tratamiento, con la información de la Tabla 5 sobre las propiedades superficiales en el análisis de fisisorción de N₂, podemos observar que la muestra ZPAN aunque incrementa notablemente su área externa, su volumen microporoso también tiene una reducción de aproximadamente el 10% lo que puede indicar que se está teniendo una menor cantidad de sitios ácidos en los microporos, principalmente del tipo Brønsted, y se incrementan los sitios Lewis de la superficie disminuyendo la actividad de esta muestra después del tratamiento alcalino.

Debido a la dispersión presentada en ambos ordenes de reacción, no es posible definir el orden solamente con el análisis estadístico, sin embargo, al conocer que durante la reacción se forma el dibencil éter en mayor cantidad se puede definir al 2do orden como el dominante en la reacción.

CAPÍTULO 6

6. Discusión

6.1 Zeolitas y acidez

Los materiales obtenidos de la recristalización de geles y del tratamiento hidrotermal, son sólidos que dependen de una fuente de silicio pura para presentar características de zeolitas o en el caso del vidrio, las características de un material amorfó. Solo algunas muestras pudieron lograr las características de zeolitas ZSM-5 y son materiales donde la fuente de silicio usada era el Aerosil 380, una fuente con un porcentaje de pureza mayor a 99%. En el caso de las muestras obtenidas a partir de vidrio ninguna mostró las características de una zeolita, sino de un material amorfó, la principal causa de esto se refiere a la alta presencia de calcio en el vidrio molido. Como se demostró en los FT-IR de las muestras de vidrio, estas cuentan con una gran cantidad de enlaces Ca–O después de la síntesis. El caso contrario a los materiales que usaban al Aerosil 380 como la fuente de silicio donde si se confirmó la síntesis de zeolitas ZSM-5, independientemente del método y la fuente de aluminio.

En el caso del tratamiento hidrotermal en glicerol no se pudo generar ninguna estructura o enlace con ningún material, sin embargo, cabe notar que Pacheco-Malagón & col. (2007) utilizaron una síntesis donde se mezclaba la fuente de silicio (RHA) con un porcentaje de zeolita por el método asistido por semilla (“seeding”), a diferencia de este trabajo donde se realizó la prueba del uso de vidrio en su totalidad sin zeolitas, lo cual podría ser una mejora en un estudio futuro.

Comparando las muestras de zeolitas se observó como la zeolita más efectiva, más ácida, con mayor actividad, área superficial y jerarquicidad, fue la zeolita HZW30 realizada con el método de recristalización de geles, siendo mejor que la zeolita comercial y la zeolita del método hidrotermal donde ambas mostraron características como menor área superficial, una actividad menor y una selectividad mayor hacia subproductos.

El uso del post tratamiento de desilicación es para la extracción selectiva de silicio estructural en medio alcalino con sosa para obtener mesoporos, debido a que con poros más grandes se facilita la difusión de los reactivos y productos hacia los sitios ácidos del

catalizador en los microporos y en la superficie de mesoporos, lo cual resulta en una actividad catalítica mayor.

Como se mencionó anteriormente, las muestras de vidrio mostraron el mismo comportamiento en FTIR, donde solo contaban con las bandas de vibraciones de los enlaces Si–O y Al–O igual que las muestras de zeolita, pero mostraban la bandas de vibración de los enlaces Ca–O y no las bandas características de las zeolitas ZSM-5 en específico, por lo que las muestras de vidrio bajo las condiciones de síntesis fueron inhibidas permaneciendo como precipitados sólidos de CaO principalmente debido a la alta concentración de impurezas como Ca, Mg, Fe y Na que impiden la formación de otras fases para generar un aluminosilicatos (Park, 2002).

En los espectros de infrarrojo se podía observar como las bandas en las muestras de vidrio eran menos intensas y en todos los casos del uso de vidrio no se presentaban las bandas características de una zeolita ZSM-5. La espectroscopia ATR nos permite observar las vibraciones en muestras de polvo o con un tamaño menor a 5 micras, sin embargo, en el caso de las zeolitas ZSM-5 nos interesan los sitios activos encontrados también dentro de la estructura de la muestra por lo que es más conveniente usar la espectroscopia de reflectancia difusa o transmisión con una penetración mayor y una mejor definición en los espectros para identificar las vibraciones en las muestras. Las muestras caracterizadas como ZSM-5 por infrarrojo de transmitancia fueron corroboradas con los análisis de DRX, que nos permiten definir la cristalográfia de la muestra, y mostraron la generación de zeolita ZSM-5 con una cristalinidad altamente definida demostrada por las bandas definidas mostradas en el difractograma en las muestras ZW30 y ZPAN. En los análisis de espectroscopia IR de la adsorción de piridina para la determinación de acidez se observó que las muestras de zeolita tenían una acidez de Lewis, aun cuando la zeolita ZSM-5 debe contar con una acidez de Brønsted, esto incluyendo a la zeolita comercial, y esto podría ser uno de los factores que generaron un rendimiento mayor al DBE en las pruebas de reacción.

Durante la caracterización de fisisorción para la obtención de las propiedades superficiales de las muestras se demostró que de igual manera las muestras de vidrio no estaban formando una estructura definida y esto llevaba a que contaran con una área superficial externa de hasta la décima parte de una muestra de zeolita. Las zeolitas sintéticas contaban con una cantidad de área superficial de aproximadamente 10% menor que la comercial, pero con un volumen

microporoso mayor lo que podía indicar una mayor cantidad de sitios ácidos en los poros de la muestra. Cabe destacar que la muestra realizada por el método hidrotermal (ZPAN) mostraba un escalón más definido en la isoterma de adsorción en comparación de la muestra ZW30 con la recristalización de geles, que se identifica como una transición en la fase adsorbida de nitrógeno interpretada por Groen y colaboradores (2004) y no como indicación de la creación de nuevos supermicroporos con diámetros entre 1 y 2 nm.

De igual manera el tratamiento alcalino de desilicación rompe los enlaces Si–O en la estructura cristalina de las zeolitas generando un incremento en mesoporosidad y esto se puede observar al disminuir el volumen de los microporos pero aumentando el área externa de todas las muestras tratadas, esto facilitó el desplazamiento de los reactivos a los sitios ácidos y por ello las pruebas de reacción dieron un mejor resultado en las muestras jerárquicas con excepción de la muestra ZPAN que se demostró una menor actividad posible resultado de la disminución de microporos con sitios ácidos de Brønsted, por lo que es ideal mantener la cantidad de microporos solamente aumentando la mesoporosidad, sin embargo, aunque se generó un mejor acceso a los sitios ácidos aumentando la porosidad de los materiales, en el análisis BJH se demostró por medio de la distribución de poro que las muestras solamente comenzaban a tener una mesoporosidad de diámetro bajo y la conversión no lograba alcanzar el 100% como en los casos de Choudhary (1999), Sun (2008) y Candu (2011), donde si cuentan con zeolitas mesoporosas.

6.2 Pruebas de reacción

Con las pruebas de reacción se corroboraron las evidencias de cristalinidad y porosidad obtenidas con las caracterizaciones. Las muestras ZW30 y ZPAN contaban con buena actividad para la reacción, a diferencia de las muestras de vidrio, con sus bajas áreas superficial y acidez. Se demostró que el método de síntesis de recristalización de geles es más efectivo para obtener zeolita ZSM-5 con características iguales a las comerciales, pero teniendo un mayor grado de acidez que generó una mejor conversión.

Las conversiones de alcohol bencílico obtenidas de la zeolita comercial son iguales comparadas con otras reportadas (Sun 2008, Candu 2011, Choudhary 1999), y aunque las zeolitas sintéticas tienen una buena conversión de hasta el 50%, no cuentan con las características de jerarquicidad como las reportadas que llegan a tener conversiones desde el

60 hasta el 100% en periodos iguales o de 3 horas más de reacción, esto podría deberse a que el tratamiento de desilicación está centrado en generar cristales más pequeños rompiendo enlaces en lugar de ampliar los poros sin destruir la estructura, por lo que se debe de considerar modificar la técnica de síntesis de modo que se obtenga una jerarquicidad desde el procedimiento de generación de muestra en lugar de un post tratamiento, o buscar cual post tratamiento es el más adecuado para el fin de ampliar el ancho de los poros en los cristales de zeolita.

En el análisis de la acidez por IR con piridina se definió una acidez mayormente de Lewis en todas las zeolitas, esto puede afectar a la reacción y sea el motivo principal de la generación de DBE debido a que en la superficie de las muestras se encuentran principalmente sitios ácidos de Lewis y que genera la esterificación del alcohol bencílico (Zhang, 2012). En la Figura 39 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la generación de DFM y DBE, donde la reacción de alquilación Figura 39a. indica como el catalizador debe de ceder la acidez necesaria para protonar el grupo hidroxilo. Sin embargo, puede ser que falte la energía requerida para mantener el carbocatión intermediario antes de la producción de DFM, como muestra Sun (2008) la temperatura de su reacción si mantenía 80 °C constantes y puede que esta energía ayudara a la producción del carbocatión intermediario, otro ejemplo es el mostrado por Candu (2011) donde llega a tener la reacción a una temperatura de 100 °C, Candu también demuestra que la selectividad entre el DFM y el DBE, es más favorable al DBE a temperaturas por debajo de los 60-70 °C, mientras que a mayores temperaturas se favorece el DFM.

Debido la altitud de San Luis Potosí no es posible mantener la reacción a una temperatura mayor de 75°C, el punto de ebullición normal del benceno, siempre que se esté manteniendo un sistema abierto por lo que podría ser una buena modificación el pasar a un sistema cerrado, así como modificar las relaciones de alimentación del benceno y del alcohol bencílico.

El mecanismo de reacción propuesto que ocurre en las pruebas de reacción es el caso de la Figura 39. Donde $B: H^+$ son los sitios ácidos de Brønsted y LA los sitios ácidos de Lewis.

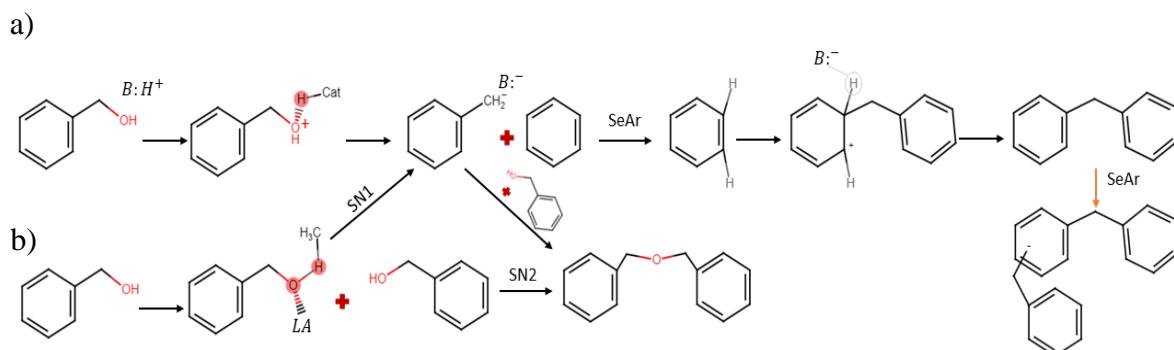


Figura 39 - Mecanismos de reacción propuestos para la generación de a) DFM y b) DBE

La zeolita ZSM-5 al ser un catalizador de Brønsted debería seguir el camino 39a. y mediante una sustitución electrofílica aromática ser transformado en DFM y quizá en algunos poli alquilados, sin embargo, al tener una baja relación Si/Al se propone que existen una gran cantidad de sitios ácidos del tipo Lewis que están reaccionando con el alcohol bencílico mediante una reacción tipo S_N2 donde el oxígeno del alcohol forma un enlace directo con otro átomo del alcohol bencílico para formar el DBE. Al mismo tiempo, como menciona Candu (2011), no se está proveyendo de la energía para hacer el cambio de selectividad que ocurre al generarse una mayor cantidad de especies electrofílicas activadas. Algunas posibles modificaciones que podrían ser implementadas son el uso de un sistema cerrado a presión, evaluar el efecto con mezclas iniciales a diferentes porcentajes y el uso de otros catalizadores característicos de acidez Brønsted y Lewis.

CAPÍTULO 7

7. Conclusiones

El objetivo principal de sintetizar zeolitas catalíticas a partir de la reutilización de vidrio de botellas, para dar un valor agregado al material, fue investigado. El estudio realizado mostró que al tener una gran cantidad de impurezas de Ca es indispensable un pretratamiento que pueda eliminarlo para poder hacer uso de esta fuente de silicio, a diferencia de materiales como el Aerosil comercial, que son casi en su totalidad SiO₂, o buscar una zeolita alternativa rica en Ca.

La caracterización de los materiales fue fundamental para identificar el material usado, sin embargo, uno de los análisis complementarios requerido sería el TEM para identificar la morfología de los materiales sintetizados y su comparación con los comerciales.

Se corroboraron los efectos de los diferentes métodos de síntesis y se definió a la recristalización de geles como el método para sintetizar zeolita ZSM-5 con las mejores características de área, actividad y selectividad, así como la efectividad del método de desilicación para obtener una mejor actividad en zeolitas, aunque no fue efectivo en la generación de jerarquicidad en las muestras, lo que pudo ser uno de los factores en limitaron la conversión del alcohol bencílico en las pruebas de reacción, sin embargo, los materiales con tratamiento alcalino tuvieron un rendimiento bueno en comparación con los originales.

El análisis por ATR es una técnica más rápida y sencilla que la reflectancia difusa o transmitancia, sin embargo, la técnica de reflectancia difusa o transmitancia muestra una mejor definición de las bandas individuales de los enlaces para las zeolitas y nos permite agregar la técnica de adsorción de piridina para identificar los sitios ácidos por lo que es más útil y confiable usar la técnica de reflectancia difusa o transmitancia.

El rendimiento no fue el deseado con respecto de la reacción de alquilación del benceno, esto fue atribuido mayormente a la acidez del catalizador, y a otros factores como la energía de activación de los intermediarios propuestos en el mecanismo.

Se observó como la modificación a la cantidad de catalizador tenía un comportamiento proporcional a la conversión a diferencia del efecto que tenía la temperatura que podría ser

el primer factor por modificar con estudios próximos, así como las cantidades de reactivos usados que en mezclas de diferentes porcentajes podría favorecer la selectividad a DFM.

8. Bibliográfica

- [1] Candu, N., Florea, M., Coman, S. M., & Parvulescu, V. (2011). Benzylation of benzene with benzyl alcohol on zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.044>
- [2] Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). *Zeolites and catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH., ISBN: 978-3-527-32514-6
- [3] Choudhary, V. R., Jana, S. K., & Kiran, B. (1999). Alkylation of benzene by benzyl chloride over H-ZSM-5 zeolite with its framework Al completely or partially substituted by Fe or Ga. *Catalysis Letters*, 59, 217-219. <https://doi.org/10.1023/a:1019032907686>
- [4] Colella, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31(6), 554-562. <https://doi.org/10.1007/bf00196136>
- [5] Colella, C., & Wise, W. S. (2014). The IZA Handbook of Natural Zeolites: a tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 4-10. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.028>
- [6] Coq, B., Gourves, V., & Figueras, F. (1993). Benzylation of toluene by benzyl chloride over protonic zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 100(1), 69-75. [https://doi.org/10.1016/0926-860x\(93\)80116-8](https://doi.org/10.1016/0926-860x(93)80116-8)
- [7] Corma, A., & García, H. (2003). Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 103(11), 4307-4366. <https://doi.org/10.1021/cr030680z>
- [8] Delmás R., D., Muñoz H., P., & Lizardo H., J. (2009). Síntesis de ZSM-5 para uso Catalítico y caracterización por DRX y FTIR. *Revista Peruana De Química e Ingeniería Química*, 12(2), 49–53.
- [9] Devi, K.R.P.S., Sreeja, P.B. & Sugunan, S. (2013) Enviromentally benign Friedel-Crafts benzylation over nano- TiO_2/SO_4^{2-} . *International Nano Letters* 3(1), 40-42
- [10] E.R. Farneth / R. J. Gorte, (1995), Methods for Characterizing Zeolite Acidity, Chem. Rev. 96, 615-635
- [11] Friedel, C., Craft, J.M., (1877) The Friedel–Crafts Alkylation and Acylation Reactions Compt. Rend. Acad. Sci., Paris DOI: 10.1055/s-0036-1591444
- [12] Groen, J. C., & Pérez-Ramírez, J. (2004). Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Applied Catalysis A-General*, 268(1-2), 121-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.031>
- [13] Gutierrez, L., & Vazquez, G. (2017), *Determinación de las Propiedades Acidas en Materiales de Al_2O_3 y TiO_2 Sulfactadas*. (Tesis de doctorado, Instituto Politécnico Nacional). Recuperado de <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/23251>

- [14] Hartmann, M., Machoke, A., & Schwieger, W. (2016). Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3313-3330. <https://doi.org/10.1039/c5cs00935a>
- [15] Heinert, M. E. J., De Las Mercedes Grijalva Endara, A., & Solórzano, H. X. P. (2020). Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES). RECIMUNDO, 4(4), 4-12. [https://doi.org/10.26820/recimundo/4.\(4\).octubre.2020.4-12](https://doi.org/10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12)
- [16] Huerta-Muñoz, J. G., De Lourdes Guzmán-Castillo, M., Armendáriz-Herrera, H., Valente, J. S., Aragón-Piña, A., Cárdenas-Galindo, M., & Handy, B. E. (2022). Upcycling of municipal glass and aluminum wastes for synthesis of hierarchical ZSM-5. *Clean-soil Air Water*, 50(4). <https://doi.org/10.1002/clen.202100209>
- [17] Ishihara, A., Mori, K., Mori, K., Hashimoto, T., & Nasu, H. (2019). Preparation of hierarchical catalysts with the simultaneous generation of microporous zeolite using a template and large mesoporous silica by gel skeletal reinforcement and their reactivity in the catalytic cracking of N-dodecane. *Catalysis Science & Technology*. <https://doi.org/10.1039/c9cy00693a>
- [18] Jiang, Z., Wu, J., Li, L., Chen, X., Lai, G., Jiang, J., Lu, Y., & Xu, L. (2010). Efficient Lewis Acid-assisted Brønsted Acid (LBA) catalysis in the iron-catalyzed Friedel-Crafts alkylation reaction of indoles. *Open Chemistry*, 8(3), 669-673. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0016-0>
- [19] Karabulut, D., & Akyalçın, S. (2021). Friedel-Crafts alkylation of benzene with benzyl alcohol over H-MCM-22. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 19(5), 541-551. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0175>
- [20] Khaleque, A., Alam, M. M., Hoque, M., Mondal, S., Haider, J. B., Xu, B., Johir, M., Karmakar, A. K., Zhou, J., Ahmed, M. B., & Moni, M. A. (2020). Zeolite synthesis from Low-cost Materials and Environmental Applications: a review. *Environmental advances*, 2, 100019. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>
- [21] Kitano, M., Kobayashi, H., Hayashi, S., & Hara, M. (2017). Acid properties of protonated titanate nanotubes. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 60(3), 113-120. <https://doi.org/10.1627/jpi.60.113>
- [22] L. D. Rollman & E. W. Valyocsik, (1983), "Zeolite Molecular Sieves", Chapter 12, in Smith L. Holt Jr. (Ed.), *Inorganic Syntheses*, 22, 61-68. <https://doi.org/10.1002/9780470132531.ch12>
- [23] Li, J., Wang, L., Zhang, D., Qian, J., & Liu, L. (2020). One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites and their catalytic performance on the conversion of methanol to aromatics. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 130(1), 519-530. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01786-9>
- [24] Marco Bandini, Achille Umani-Ronchi. (2009). Catalytic Asymmetric Friedel-Crafts Alkylation (1st ed.). Wiley. Recuperado de <https://www.perlego.com/book/2754077/catalytic-asymmetric-friedelcrafts-alkylations-pdf>

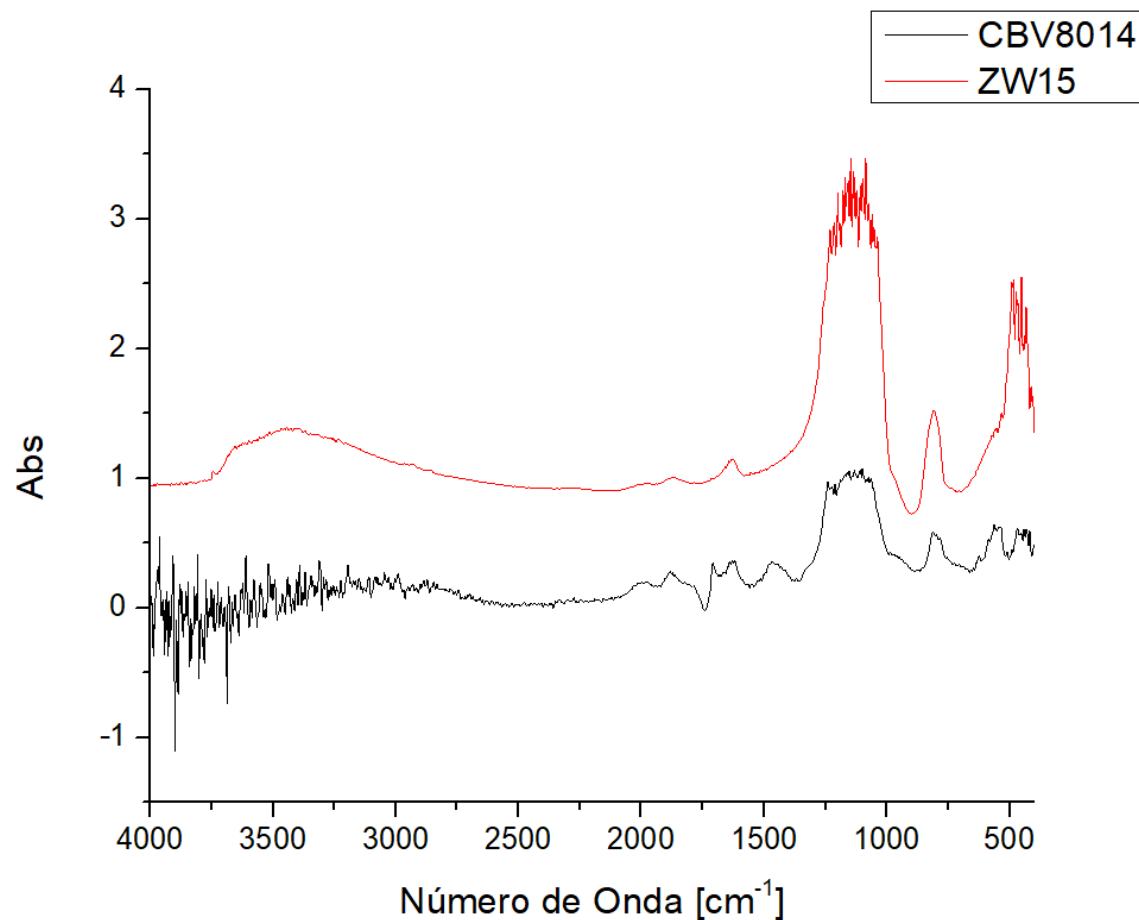
- [25] Narayanan, S. S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Ragupathi, C., Sankaranarayanan, T., & Kennedy, L. J. (2016). Hierarchical ZSM-5 catalytic performance evaluated in the selective oxidation of styrene to benzaldehyde using TBHP. *Journal of Porous Materials*, 23(3), 741-752. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0129-8>
- [26] Oliveira, F. G., Rodrigues, F. L., De Oliveira, A. V. B., Marçal, D. V. L. M., & Esteves, P. M. (2017). Thoughts about the electrophilic aromatic substitution mechanism: the Friedel-crafts alkylation and acylation of benzene with acetyl and T-butyl cations in the gas phase. *Structural Chemistry*, 28(2), 545-553. <https://doi.org/10.1007/s11224-017-0915-1>
- [27] Pacheco-Malagón, G., Sánchez-Flores, N. A., Saniger-Blesa, J. M., Baños, L., Pérez-Romo, P., Valente, J. S., De L Guzman-Castillo, M. J., Hernández-Beltrán, F., & Fripiat, J. J. (2007). New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.043>
- [28] Park, J. H., Min, D. J., & Song, H. S. (2002). FT-IR Spectroscopic Study on structure of CAO-SIO₂ and CAO-SIO₂-CAF₂ SLags. *Isij International*, 42(4), 344-351. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.344>
- [29] Pérez-Ramírez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., & Abelló, S. (2009). Zeolite Catalysts with tunable hierarchy factor by Pore-Growth moderators. *Advanced Functional Materials*, 19(24), 3972-3979. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901394>
- [30] Radoor, S., & Unnikrishnan, G. (2019). Synthesis, characterization and evaluations of micro/mesoporous ZSM-5 zeolite using starch as bio template. *SN applied sciences*, 1(9). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1036-9>
- [31] Rueping, M., & Nachtsheim, B. J. (2010). A review of new developments in the Friedel-Crafts alkylation – from green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.6>
- [32] Schwanke, A. J., & Pergher, S. B. C. (2017). Hierarchical MWW Zeolites by Soft and Hard Template Routes. *In Handbook of Ecomaterials* (1.a ed., p. 23). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_89-1
- [33] Segovia, A. D. (1996). Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas acetona/N-butanol en hidrocarburos [Microforma]. Univ de Castilla La Mancha. ISBN: 8489492263
- [34] Sing, K. S. W. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 3-9. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00612-4)
- [35] Sun, Y., & Prins, R. (2008). Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts. *Applied Catalysis A-general*, 336(1-2), 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.015>
- [36] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

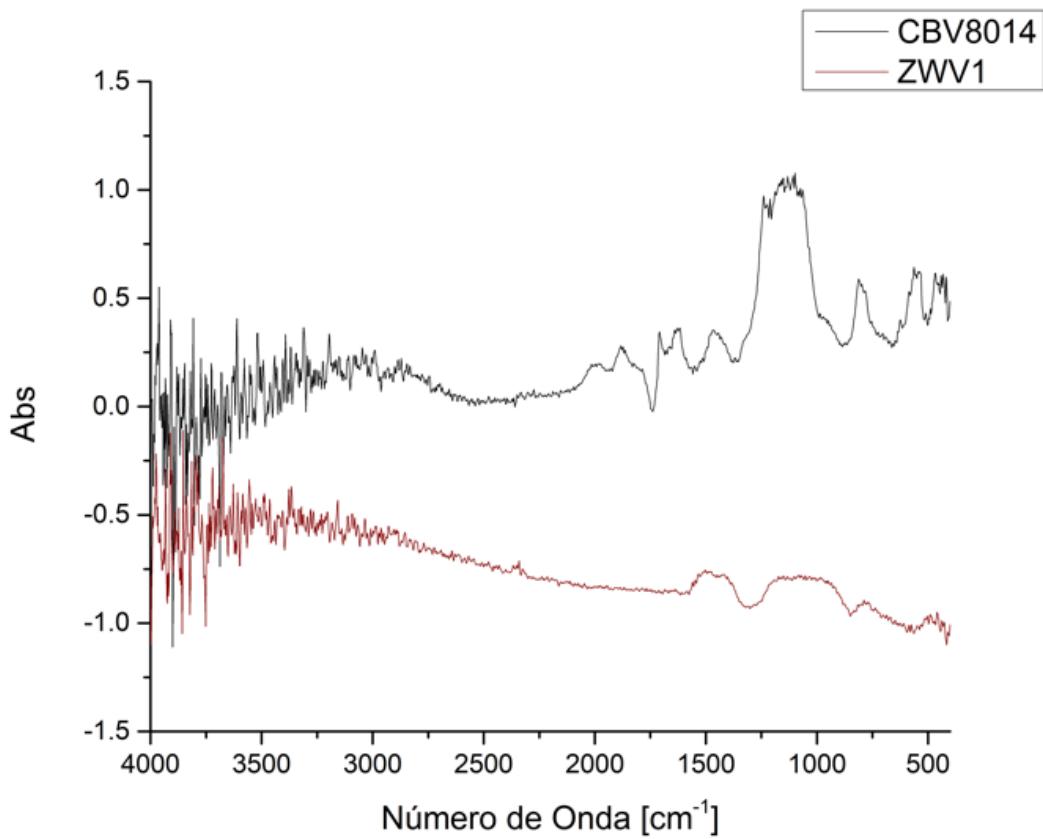
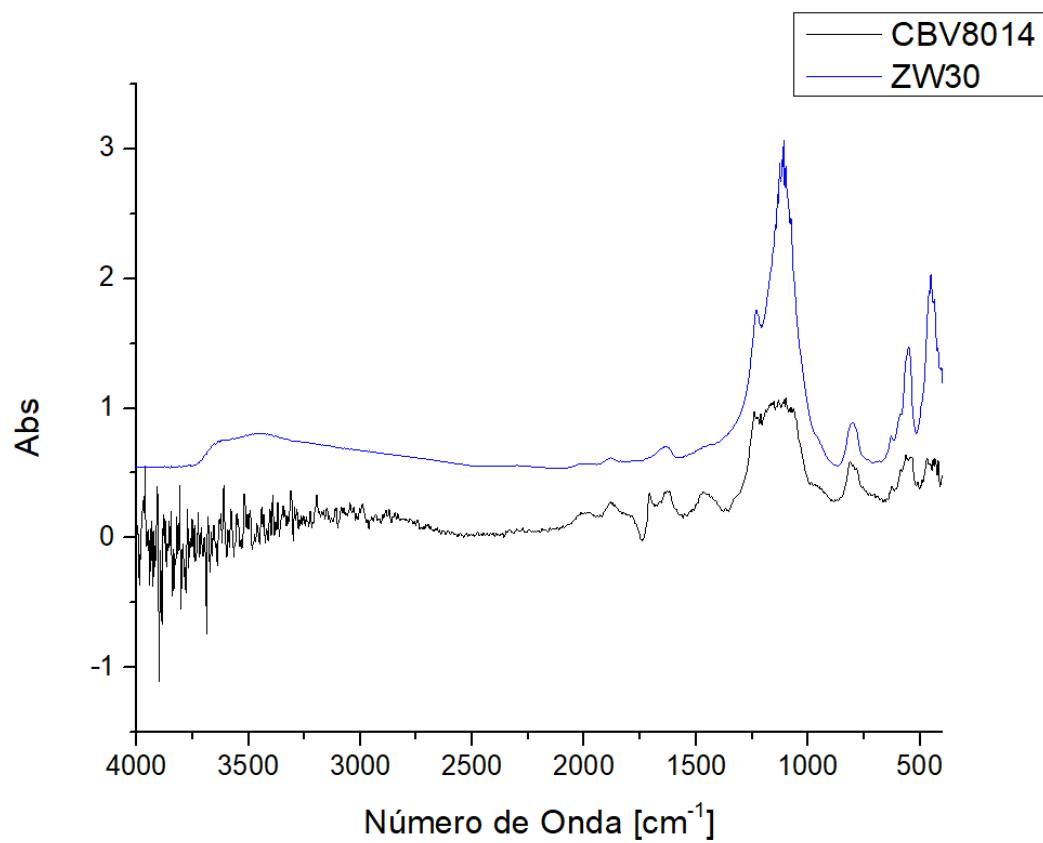
- [37] Topsøe, N., Pedersen, K., & Derouane, E. G. (1981). Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1), 41-52. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90315-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90315-8)
- [38] Wei, Q., Zhang, P., Liu, X., Huang, W., Fan, X., Yan, Y., Zhang, R., Wang, L., & Zhou, Y. (2020). Synthesis of Ni-Modified ZSM-5 zeolites and their catalytic performance in N-Octane hydroconversion. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.586445>
- [39] Yan, J., Jiang, S., Ji, S., Shi, D., & Cheng, H. (2015). Metal-Organic Framework MIL-53(AL): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism. *Science China Chemistry*, 58(10), 1544-1552. <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5359-0>
- [40] Zhang, X., Liu, D. X., Xu, D., Asahina, S., Cychosz, K. A., Agrawal, K. V., Wahedi, Y. A., Bhan, A., Hashimi, S. A., Terasaki, O., & Thommes, M. (2012). Synthesis of Self-Pillared zeolite nanosheets by repetitive branching. *Science*, 336(6089), 1684-1687. <https://doi.org/10.1126/science.1221111>
- [41] Zheng, J., Zeng, Q., Yi, Y., Wang, Q., Ma, J., Qin, B., Zhang, X., Sun, W., & Li, R. (2011). The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. *Catalysis Today*, 168(1), 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.006>

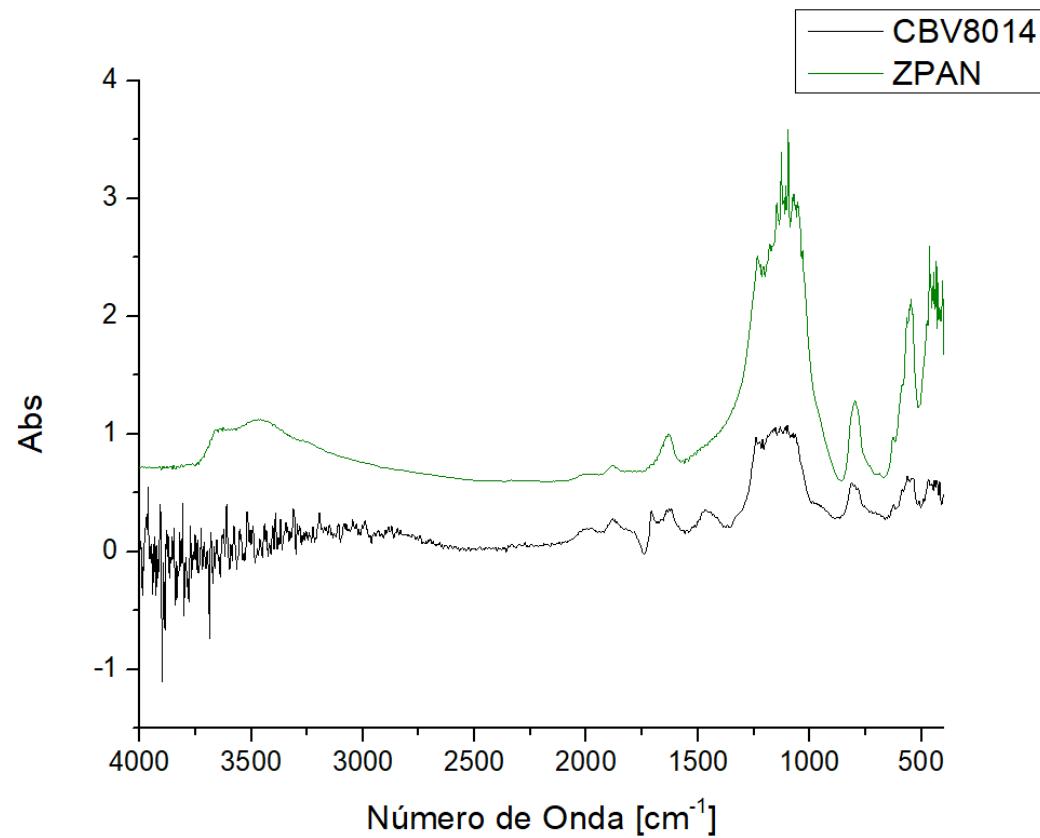
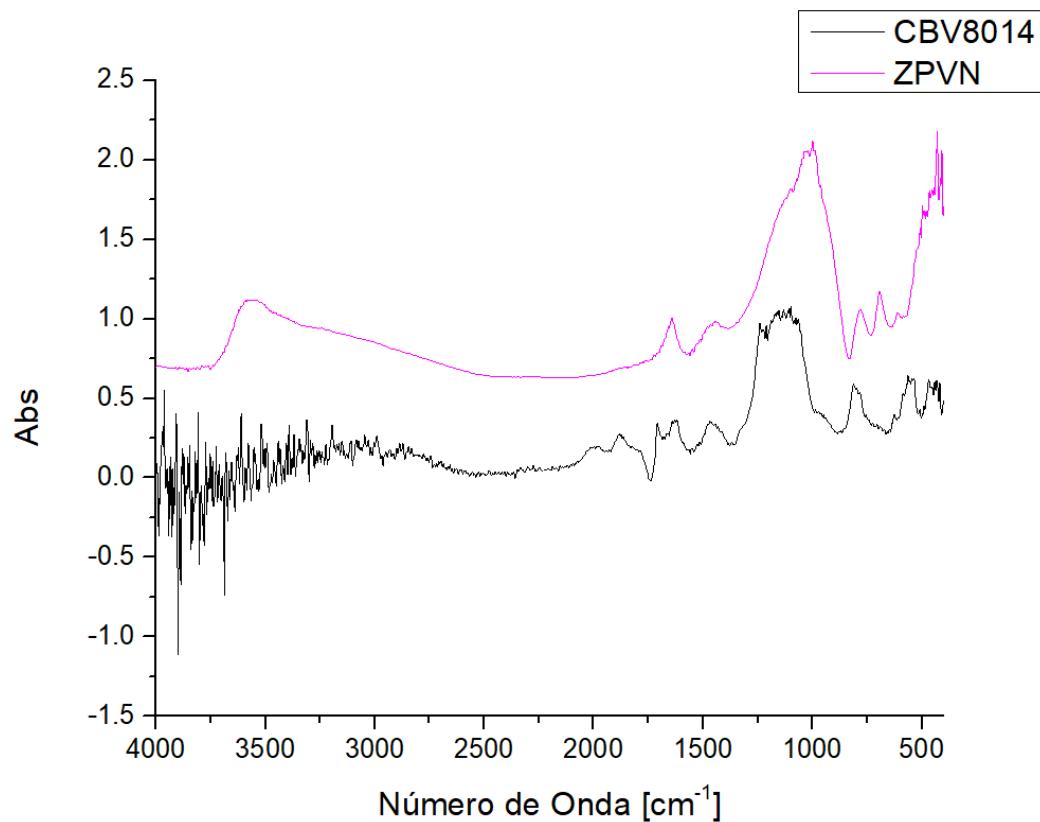
9. Anexos

Anexo A. Espectros infrarrojo en espectro de 4000 a 200 cm^{-1}

En la Figura 40 se muestran los infrarrojo de todas las muestras sintéticas comparándolos con la zeolita comercial CBV8014







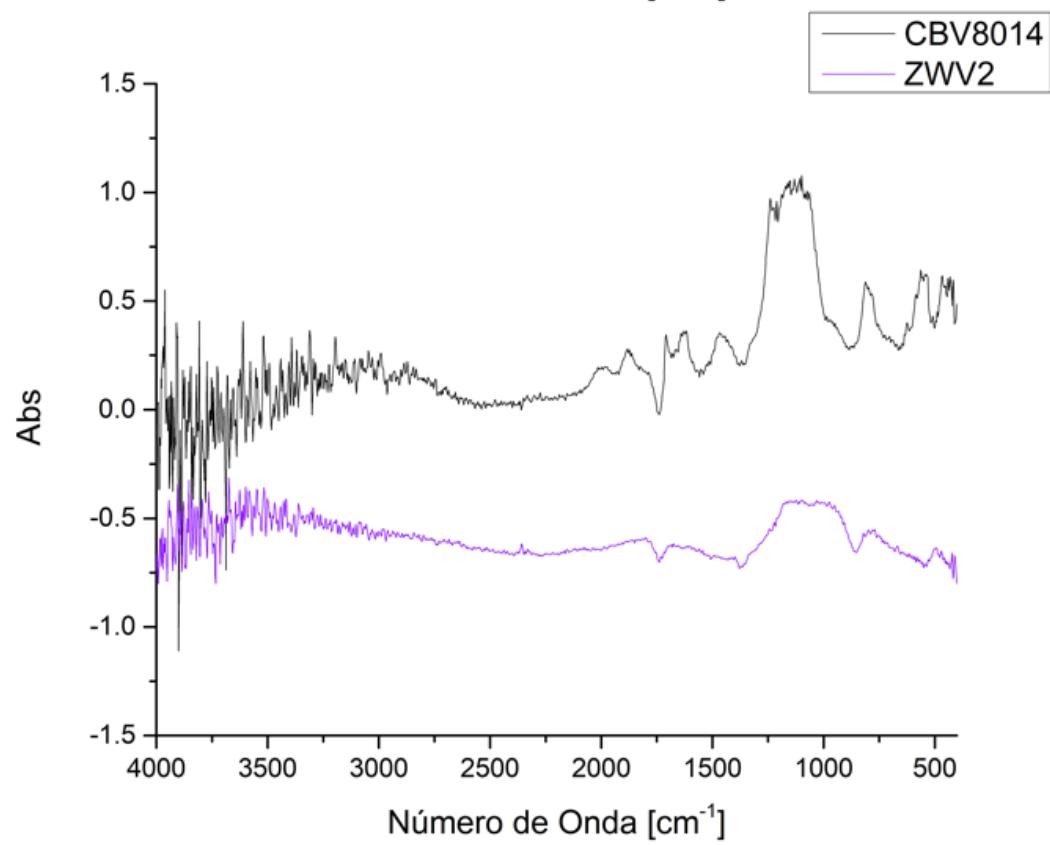
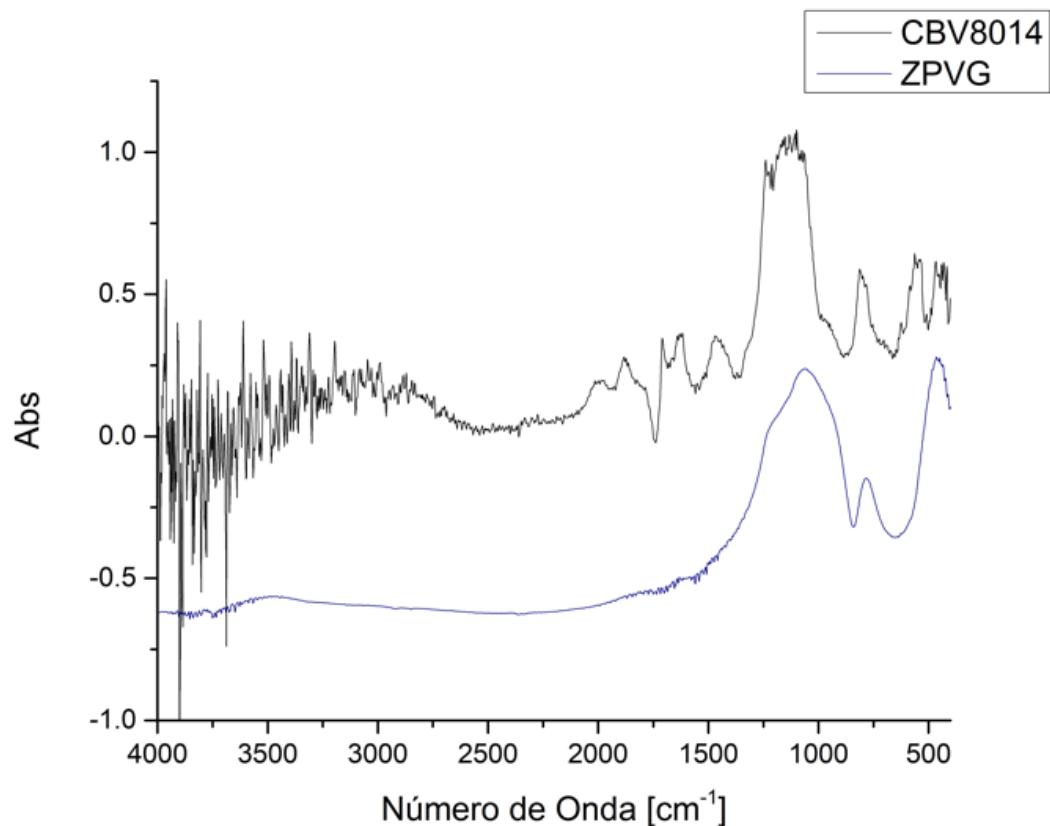


Figura 40 - Comparación de espectros de infrarrojo para las muestras a) ZW15, b) ZW30, c) ZWV1, d) ZWV2, e) ZPVN, f) ZPAN, g) ZPVG y h) ZPAG con la zeolita comercial CBV8014

Anexo B. Metodología optimización de pastillas FTIR

Se realizan muestras variando la cantidad de KBr y el porcentaje de catalizador, en la Tabla 12 se muestran los valores del diseño de experimentos.

# Experimento	W kbr [g]	W cat [g]
1	0.1	3%
2	0.115	6%
3	0.13	9%
4	0.13	3%
5	0.115	6%
6	0.115	6%
7	0.115	6%
8	0.1	9%
9	0.115	6%

Tabla 12 - Experimentos de disoluciones

Esto para hacer los cuadrantes en 2D como se muestra

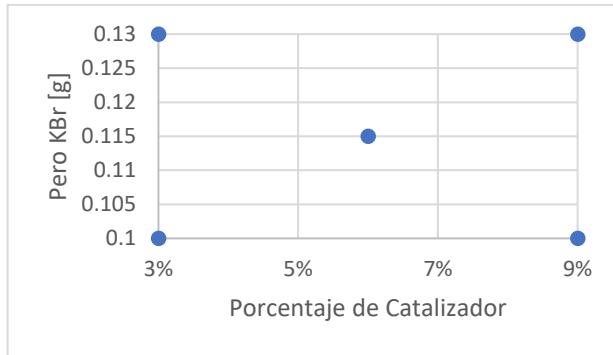


Figura 41 - Plano 2D de datos teóricos

Se agrega una señal de ruido que se obtiene de la desviación estándar de los espectros de infrarrojo obtenidos, para ello se pesan y calculan los valores reales de los experimentos los cuales se muestran a continuación

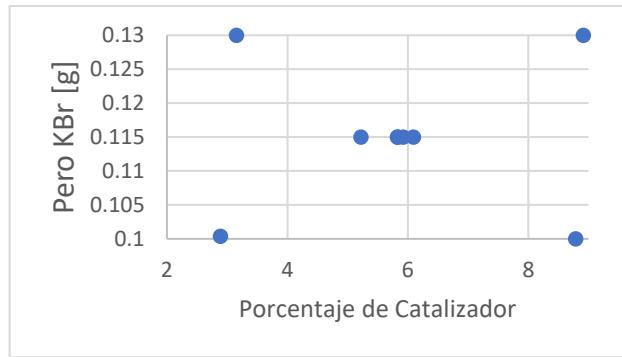


Figura 42 - Plano 2D de datos experimentales

A partir de estas muestras se obtienen los espectros de infrarrojo siguientes

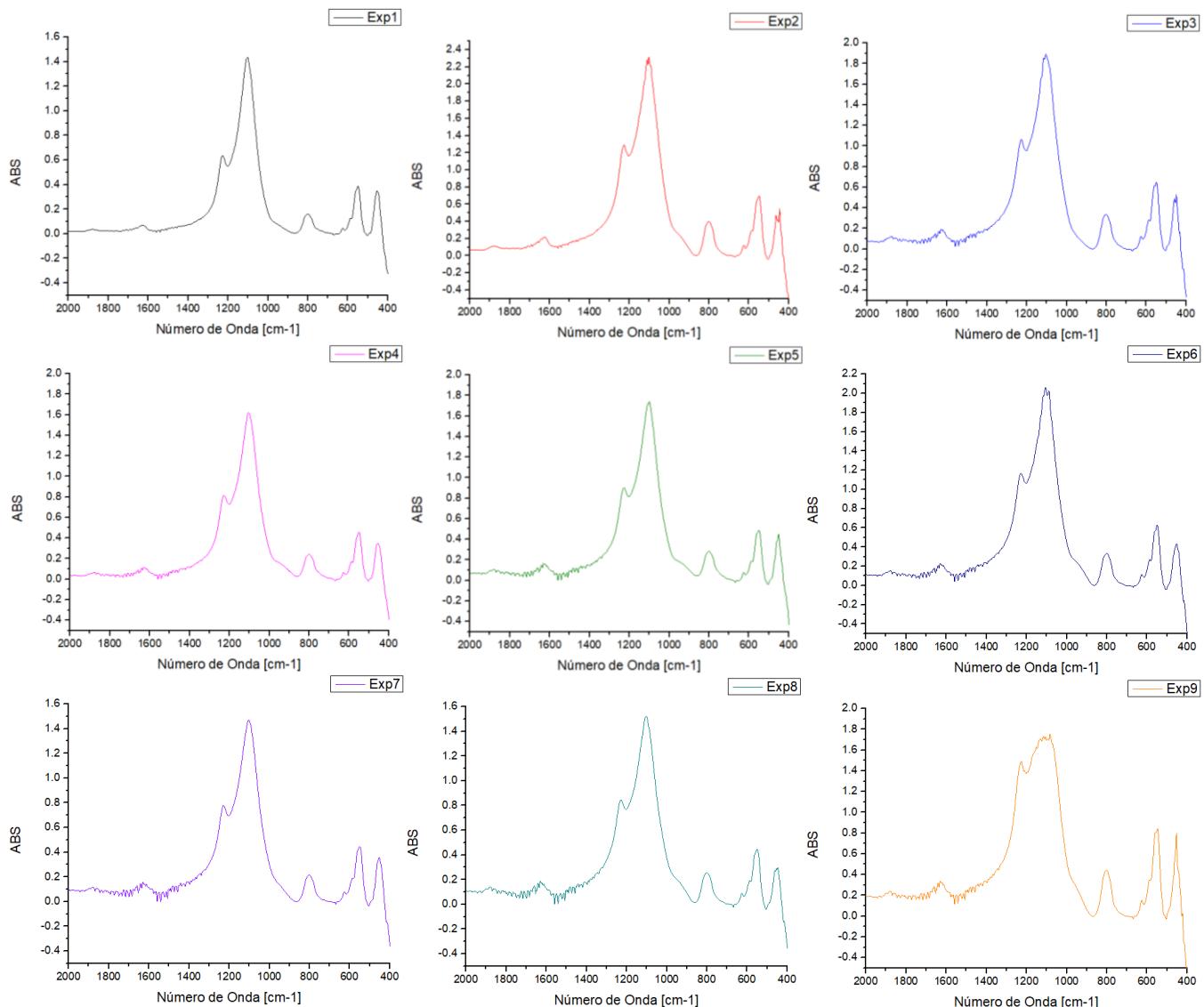


Figura 43 - Espectros de infrarrojo para los experimentos 1-9

Al unir los espectros para observarlos sobrepuertos obtenemos la siguiente gráfica.

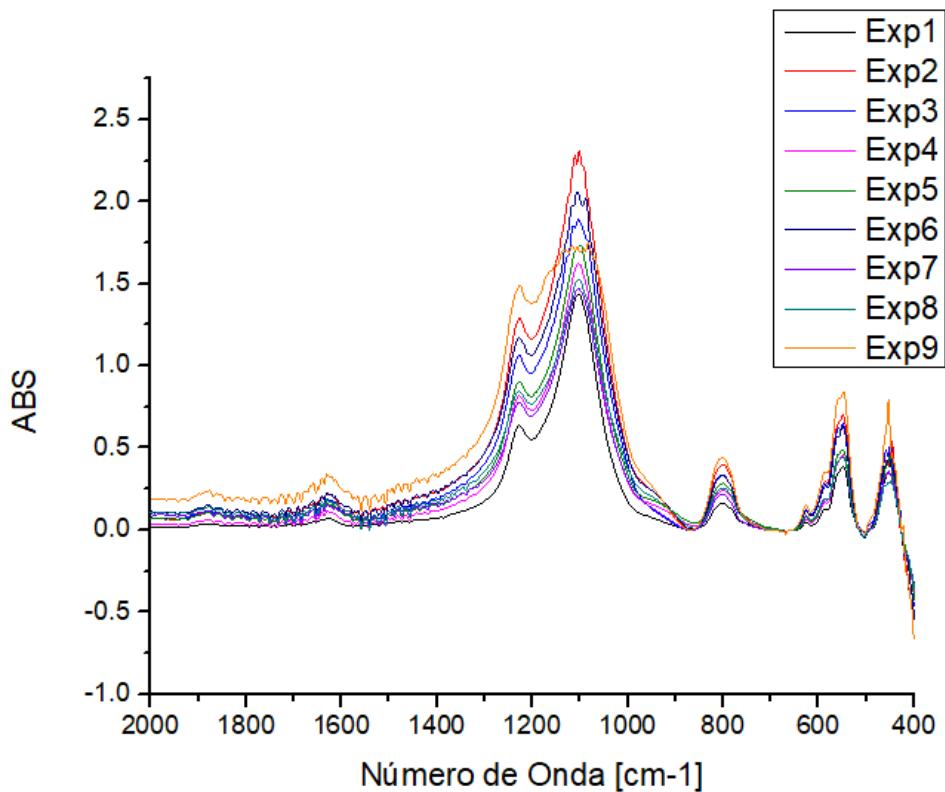


Figura 44 - Comparación de los espectros de infrarrojo de los experimentos 1-9

Como se puede observar hay experimentos como el 1, 4, 5, 7 y 8 que muestran un pico más suave y definido a comparación de los experimentos 2, 3, 6 y 9 donde se muestra ruido en la punta del pico.

Además, se realizó una evaluación de la desviación estándar generada por el ruido para ello se decidió usar la zona con mayor interferencia de ruido en este caso la zona de 1600 a 1425 cm^{-1} , la cual también coincide con la zona de análisis de espectros de piridina, y donde se obtuvieron los valores de desviación para cada uno de los espectros de infrarrojo por medio de la ecuación (11)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

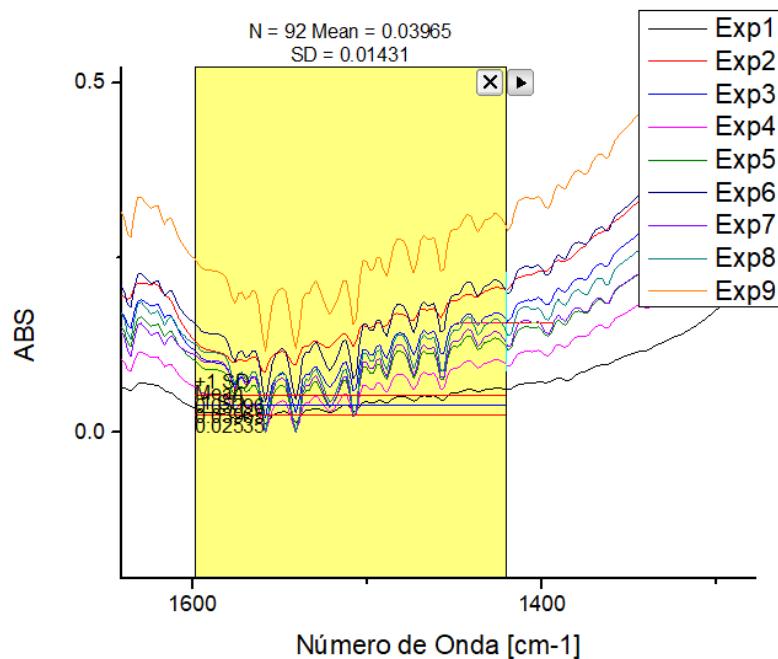


Figura 45 - Análisis de desviación estándar en la zona de 1600 a 1425 cm-1

Con esto se obtiene la siguiente Tabla de desviación para cada experimento.

Std	Run	Factor 1 A:WKBr g	Factor 2 B:Wcatal %	Response 1 Desviación está...
9	1	0.115	6	0.0143
1	2	0.1	3	0.00385
4	3	0.13	9	0.01077
6	4	0.115	6	0.0093
8	5	0.115	6	0.01468
2	6	0.13	3	0.00848
7	7	0.115	6	0.01436
3	8	0.1	9	0.01701
5	9	0.115	6	0.01301

Tabla 13 - Desviaciones estándar para los experimentos 1-9

Con esto generamos una gráfica en 3D en base a la 2D para ver la cantidad de ruido dependiente de las disoluciones de KBr y catalizador.

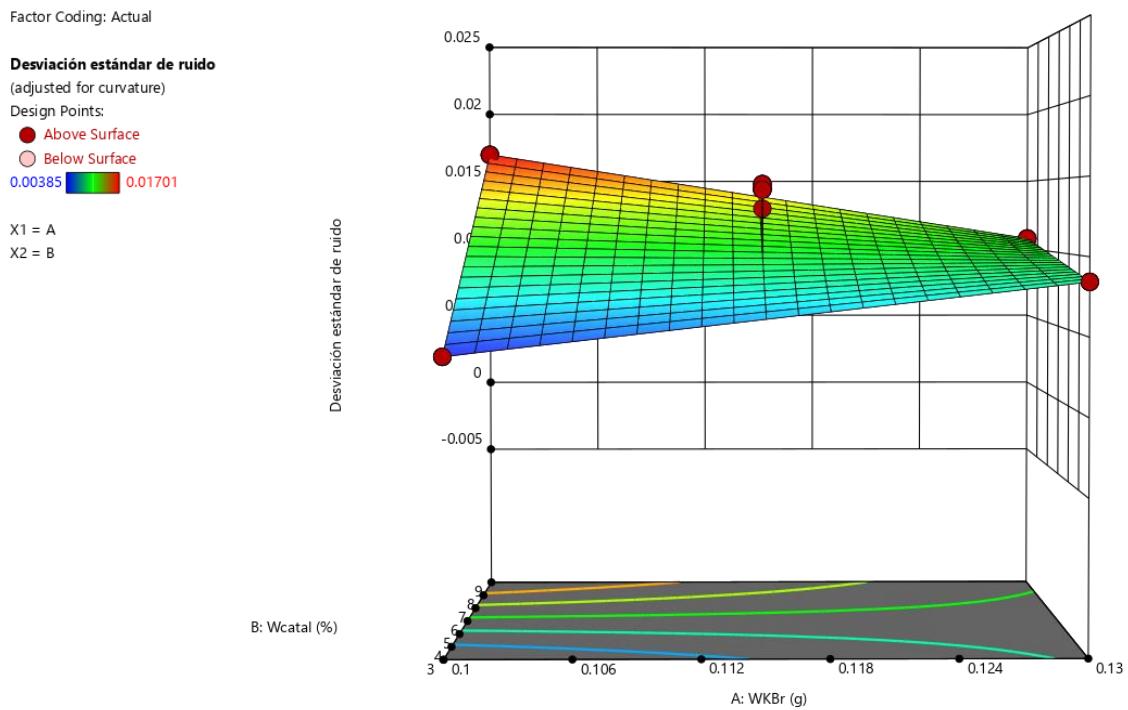


Figura 46 - Gráfica 3D de ruido en función de las disoluciones de KBr y catalizador.

Esto nos confirma una curvatura en el ruido dependiente de la concentración de KBr y el catalizador lo cual es ejemplificado de mejor manera en 2D.

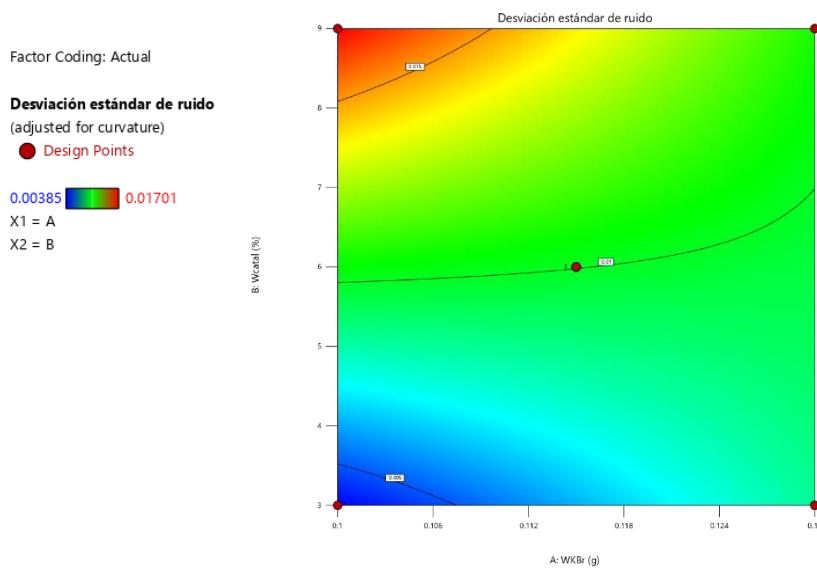


Figura 47 - Gráfica 2D de ruido en función de las disoluciones de KBr y catalizador

Como se puede apreciar en la Figura 47 la mayor cantidad de ruido se observa en un porcentaje mayor de catalizador y con baja cantidad de KBr y la menor cantidad de ruido es a la menor cantidad de KBr y menor porcentaje de catalizador, en este caso se podría definir

a esta última como la zona más optima por la cantidad de ruido, sin embargo, si observamos nuevamente los espectros de infrarrojo podemos ver que al mismo tiempo que se observa la menor cantidad de ruido se tienen los valores más bajos de intensidad por lo que algún pico de menor tamaño podría no ser observado claramente o algún pico cercano podría ser adjuntado a otro de mayor intensidad.

Por estas razones, se decide una zona optima donde se encuentre el menor ruido, pero al mismo tiempo la intensidad de las señales se mas grande, por lo que se elige la zona de azul celeste en frontera con la verde como la zona optima.

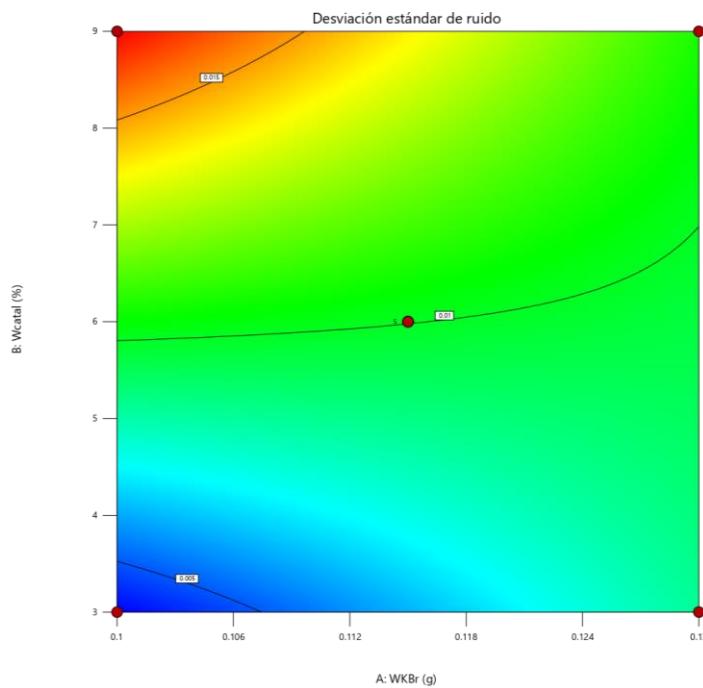


Figura 48 - Zona optima de disoluciones de KBr y catalizador

Con esto, podemos definir una concentración y un porcentaje de catalizador para obtener una buena resolución en el espectro de infrarrojo para pruebas posteriores.

En este caso, se decide usar una concentración de 0.12 y un porcentaje de 4.5%

Anexo C. Metodología del cromatógrafo de gases

Para el uso del cromatógrafo de gases, se comienza prendiendo los equipos, siendo el equipo de CG el primero en ser encendido y después el equipo de cómputo.

Iniciar primero el software ChemStation genera un error de desconexión que no permite el uso del modo online.

Se deben de abrir las válvulas de gases al mismo tiempo que se inicia con el calentamiento de equipo.

Para guardar los archivos en la pantalla principal se encuentra una carpeta de acceso directo a las carpetas de información de las muestras con el nombre “ChemStation Usuarios”, crea una carpeta con el nombre del nuevo operador.

El software ChemStation cuenta con 2 versiones:

Online: cambios directos al método y equipo del CG

Offline: interpretación de resultados



Figura 49 - Escritorio de equipo de computo

MODO ONLINE:

Al iniciar el software en modo online aparecerá la siguiente pantalla donde se muestran Figura 50.a) el estado actual del cromatógrafo con información básica de temperaturas, presiones, flujos, etc., Figura 50.b) acceso rápido a las secciones del método y Figura 50.c) el gráfico de señal.

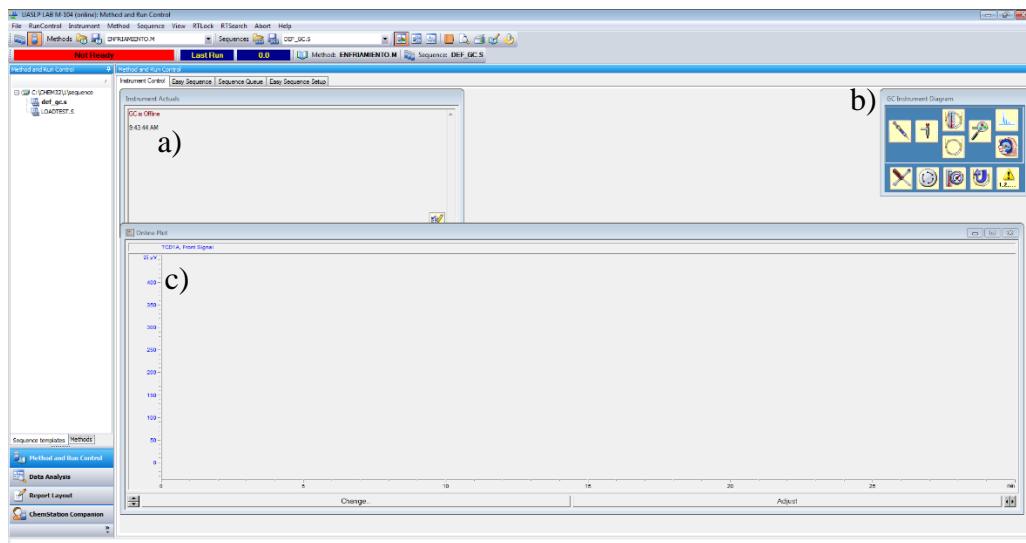


Figura 50 - Software ChemStation versión online

Siempre que se inicia el software ONLINE se cargara el último método usado (ENFRIAMIENTO.M)

El primer paso es generar un nuevo método

NOTA: para los datos necesarios de temperatura, presión y flujos se requiere investigar previamente en artículos o usar los datos en el catálogo de Agilent dependiente de la columna usada.

Para generar el método se elige la pestaña “Method”-“New Method” en la pantalla principal

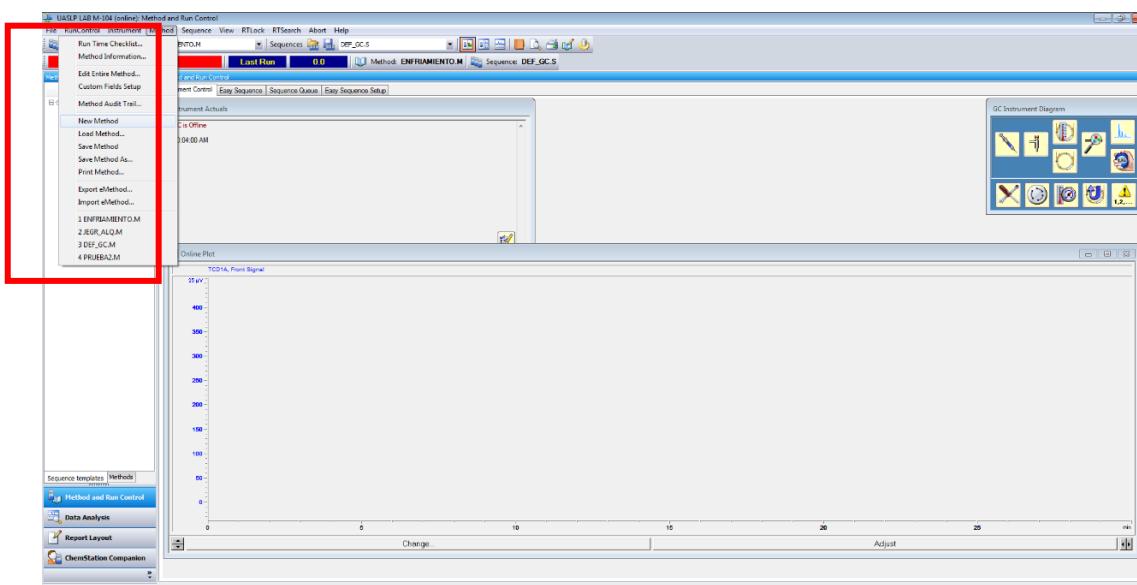


Figura 51 - Metodología para nuevo método

En la pantalla principal el método debe cambiar a DEF_GC.M

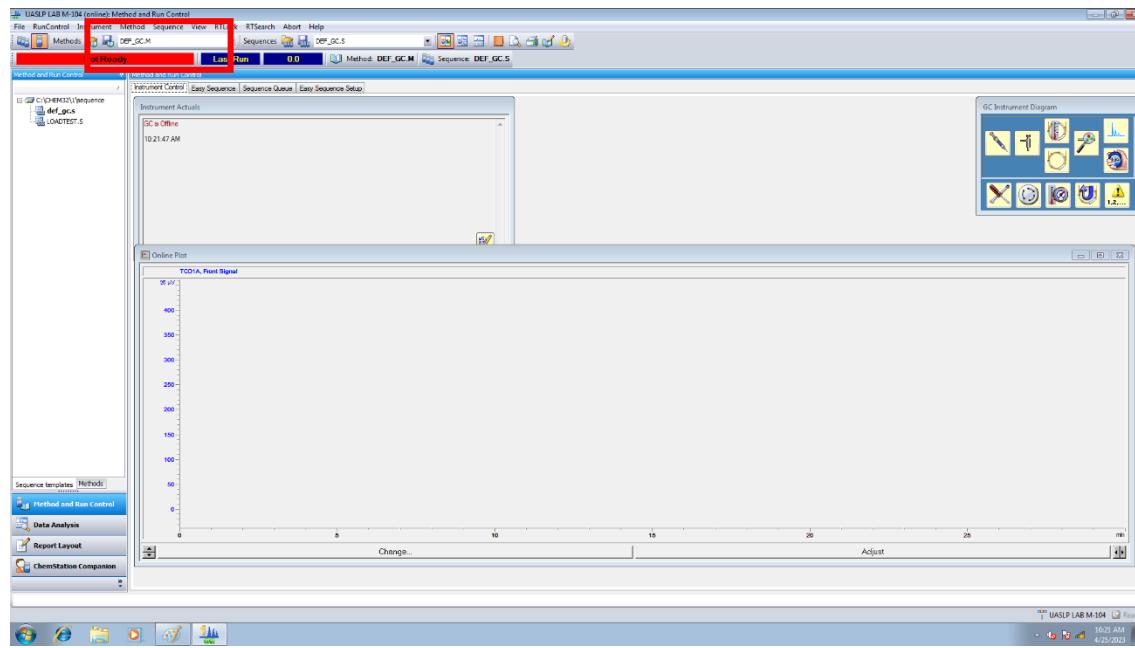


Figura 52 - Nuevo método generado en ChemStation

Ahora se elige el modificar el método en la misma pestaña “Method”- “Edit Entire Method”

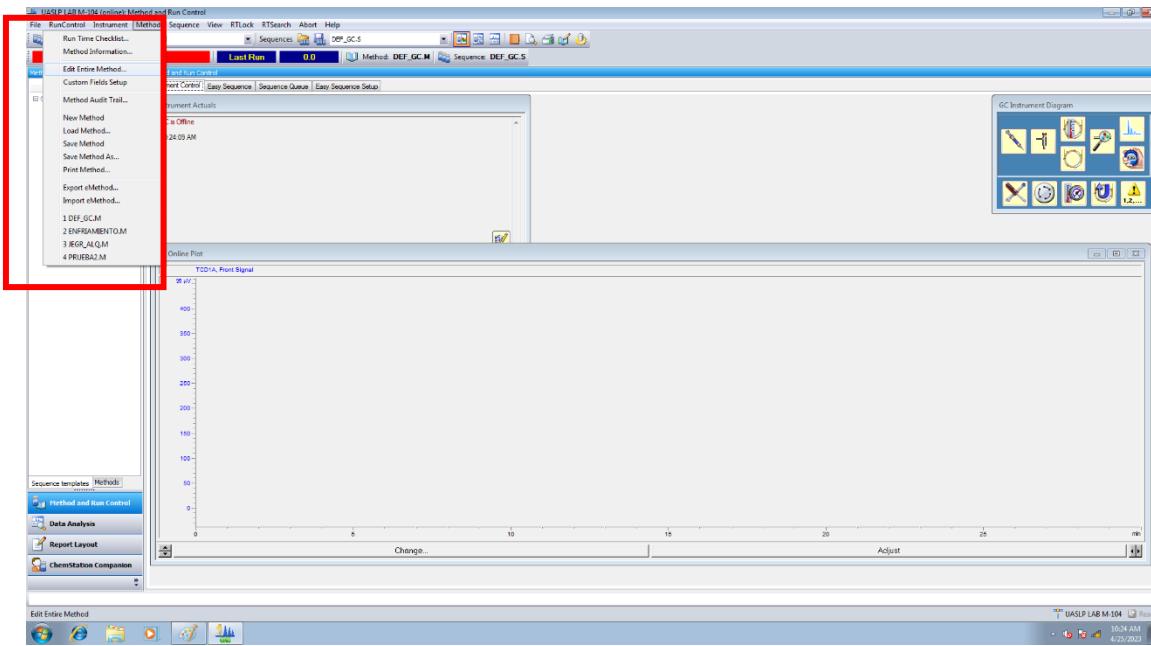


Figura 53 - Metodología para modificar método

Antes de editarlo aparecerán 3 ventanas emergentes, la 1ra debe tener todas las casillas seleccionadas, en la 2da se pueden agregar comentarios al método cada vez que se genera un cambio y la 3era pide el tipo de inyección, el equipo no cuenta con muestreado automático por lo que solo aparece la opción “Manual”, y se debe de seleccionar el puerto de inyección secundario por lo que se debe de seleccionar la opción “Back”

La nueva ventana emergente, Figura 54, cuenta con todas las partes del cromatograma

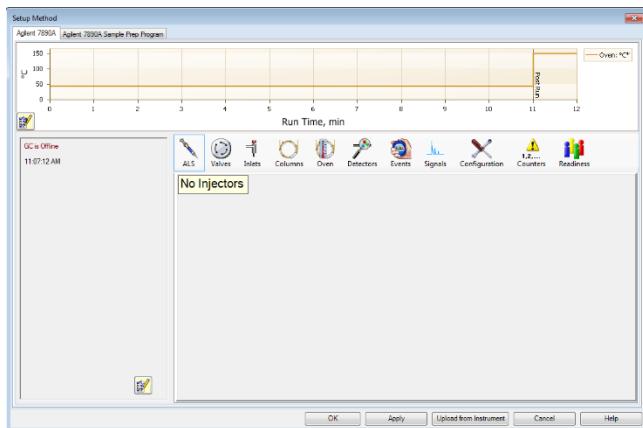


Figura 54 - Ventana emergente para modificar método

- a) Muestra la rampa de temperatura especificada en horno
- b) Muestra la información actual del cromatógrafo
- c) Permite seleccionar que parte del equipo se desea modificar

Las secciones de “ALS” y “Valves” no son importantes debido a que no se cuenta con equipo de muestreo automático

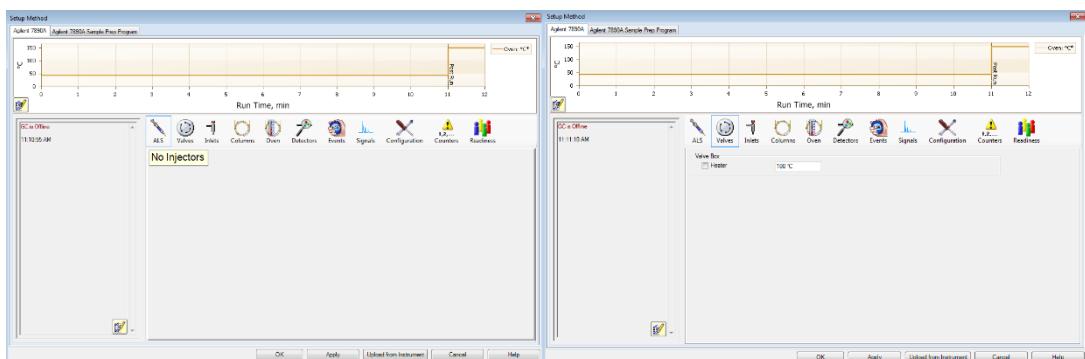


Figura 55 - Ventana de modificación de método (ALS y Valves)

En la ventana de “Inlets”, Figura 56, se registra información sobre el inyector por donde se introduce la muestra.

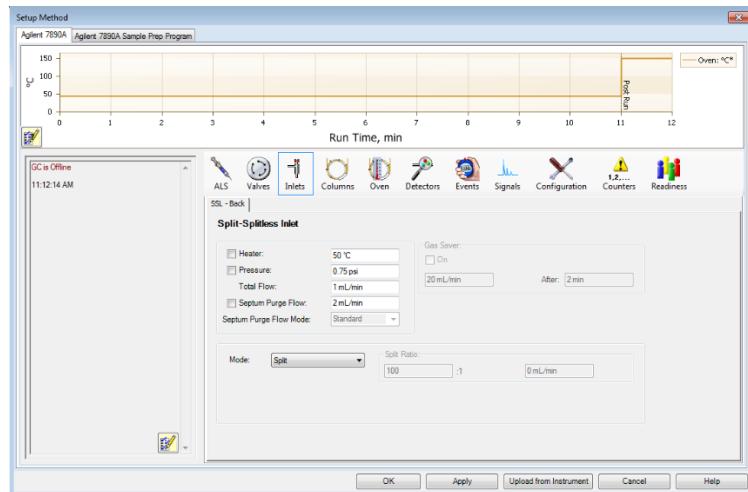


Figura 56 - Ventana de modificación de método (Inyector)

Para activar el inyector se deben de seleccionar las casillas, la información de temperatura, presión y flujo deben ser obtenidas de alguna fuente de información para acortar tiempos y no realizar un método a prueba y error.

El flujo total debe ser una suma de los flujos “Septum Purge Flow”, el flujo en la columna y el flujo del modo split

A opción de “Septum Purge Flow” indica la cantidad de flujo dada para limpiar el septum cerca del puerto de inyección y ayuda a prevenir trazas de las muestras (valores normales 2-3 mL/min)

El modo “Split” o “Splitless” es encontrado como uno de los datos de literatura, indica si se desea hacer una disolución por parte del equipo en este caso el equipo toma un modo split 100:1 sin posibilidad de modificar

En la sección de columna, Figura 56, se debe de seleccionar la opción “Show All Flows”

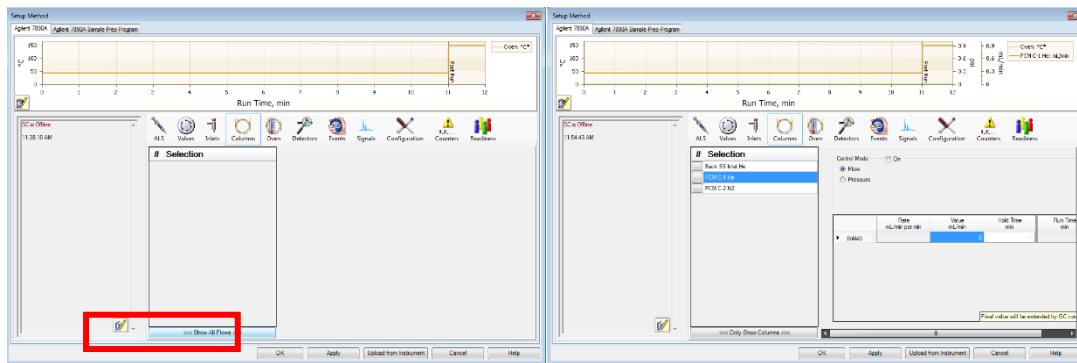


Figura 57 - Ventana de modificación de método (Columna)

Se debe de seleccionar la sección de “PCM C-1 He” para indicar un flujo o presión de Helio dentro de la columna

En la sección de horno, Figura 58

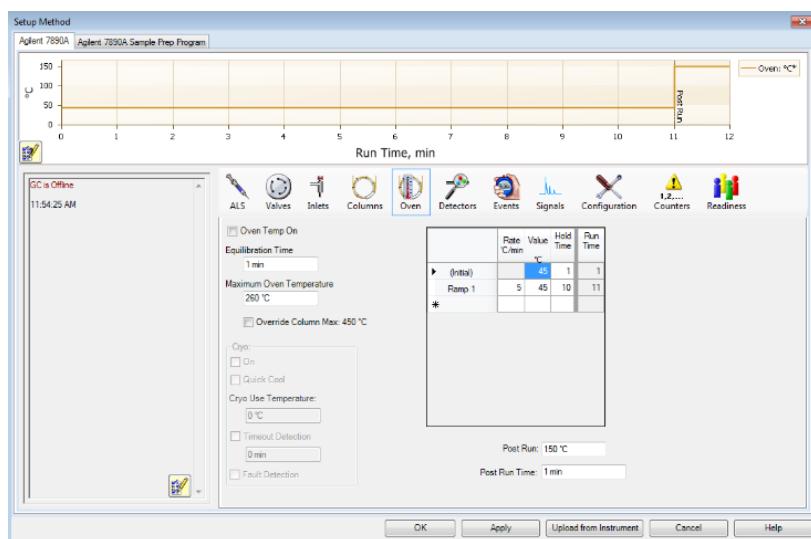


Figura 58 - Ventana de modificación de método (Horno)

El horno debe de tener seleccionada la opción “Oven Temp On” para poder trabajar durante las corridas de análisis

La opción de “Equilibration time” permanece en 1 minuto

La temperatura máxima del horno dependerá de la columna, manteniendo siempre precaución de no exceder el límite y dañar la columna equipada

La opción de “Overdrive Column Max: 450 °C” debe permanecer sin seleccionar y solo confiar en la temperatura introducida manualmente

Para generar las rampas de temperatura es adecuado revisar bibliografía previamente

Se coloca un valor inicial al cual el equipo siempre regresara tras terminar cualquier corrida de análisis.

La opción de “Rate °C/min” indica la velocidad de calentamiento de cuantos °C por minuto debe aumentar el horno, “Value” indica la temperatura a la que se debe de llegar” y “Hold time” indica si se decide permanecer en la temperatura indicada cierto tiempo antes de seguir con el calentamiento o en el caso de la temperatura final antes de comenzar el enfriamiento.

La columna “Run time” nos muestra el tiempo que durara la corrida.

En las opciones “Post Run” y “Post Run Time” indicamos si deseamos una corrida a una temperatura mayor que la final y durante cuánto tiempo, esto se usa principalmente para realizar una limpieza de la columna después de la corrida.

En la sección de detector, Figura 59, el equipo cuenta con 2 detectores instalados Detector de Conductividad térmica (TCD) y Detector Fotométrico de Flama (FPD)

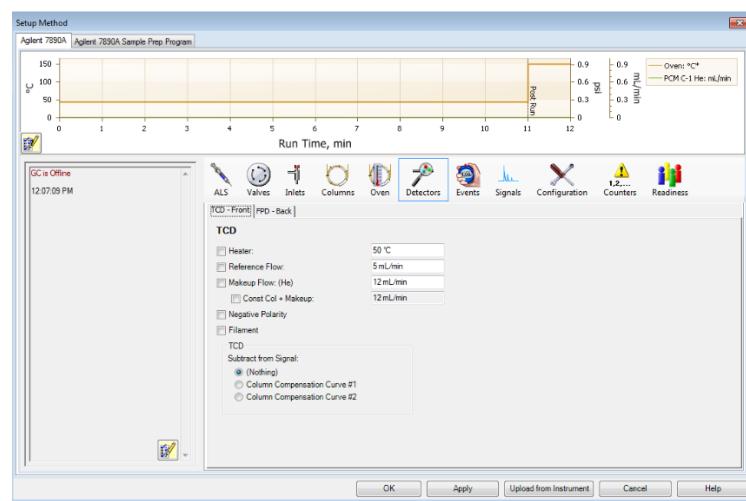


Figura 59 - Ventana de modificación de método (Detector)

Al igual que el inyector se deben de seleccionar las casillas de “Heater” y “Reference Flow” para que el equipo permita el calentamiento y el flujo de gas, estos parámetros son obtenidos de la bibliografía.

La opción de “Makeup Flow (He)” permite una señal más limpia o con menos ruido, pero disminuye las señales más bajas.

La casilla de “Negative Polarity” es cuando la señal detectada da valores negativos, esto llega a suceder cuando el detector no es el adecuado, y cambia la polaridad de todos los valores, si se tienen valores positivos y negativos el método no es el correcto.

Hay que tener en cuenta que se debe de seleccionar la opción de “Filament” para guardar la información de la señal.

La siguiente ventana, Figura 60, es la de “Events” que se refiere a los eventos de integración donde se pueden seleccionar zonas del cromatograma sin señal o con una disminución de los valores obtenidos.

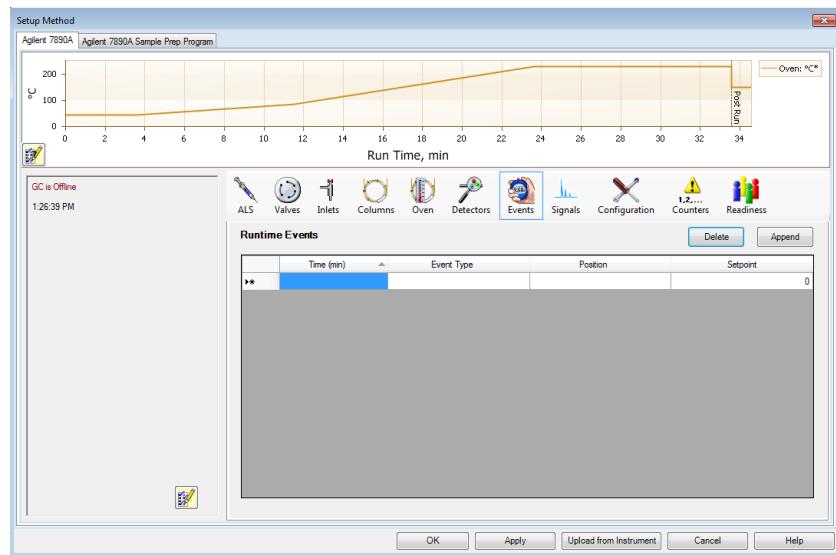


Figura 60 - Ventana de modificación de método (Eventos)

La ventana siguiente, Figura 61, es para seleccionar la señal del detector que se va a presentar en el cromatograma y la velocidad de análisis.

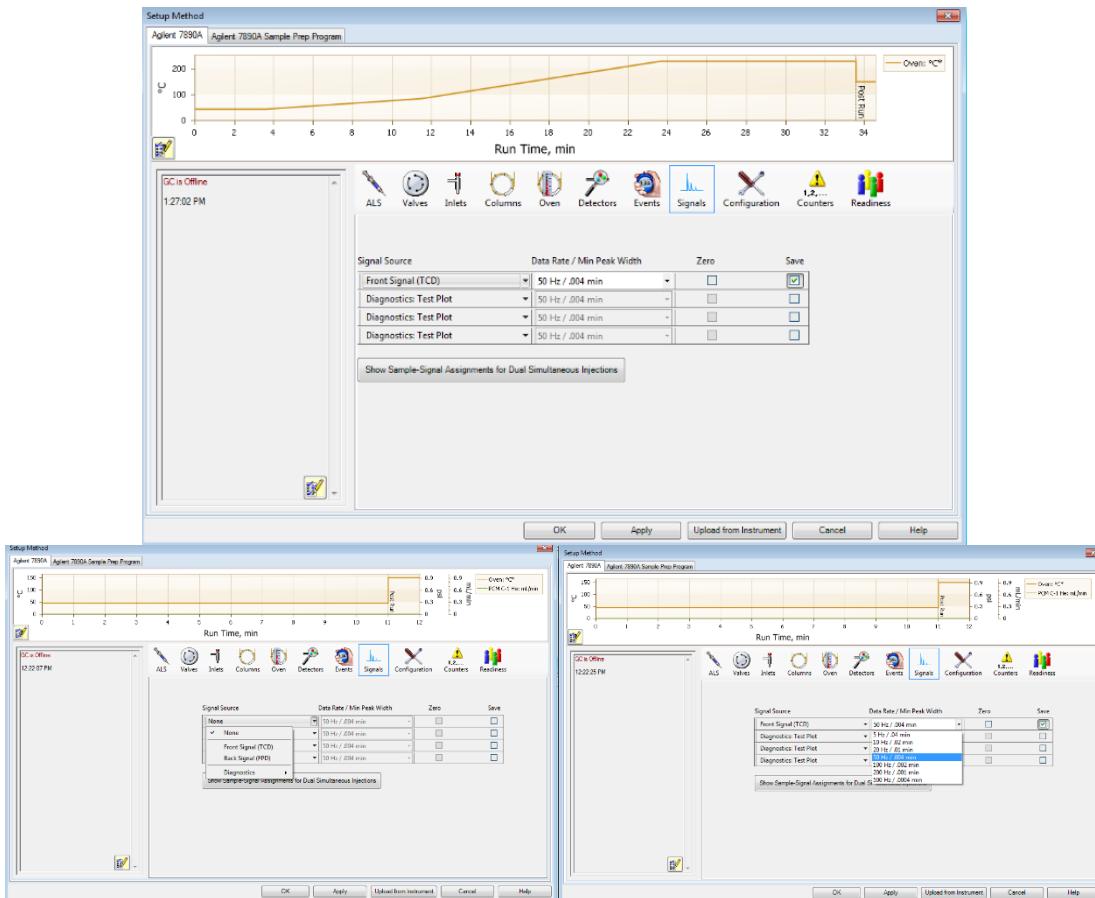


Figura 61 - Ventana de modificación de método (Señal)

Las ventanas de “Configyration”, “Counter” y “Readiness” no son importantes para el método de análisis, por lo que se recomienda no modificar ninguna de las pestañas.

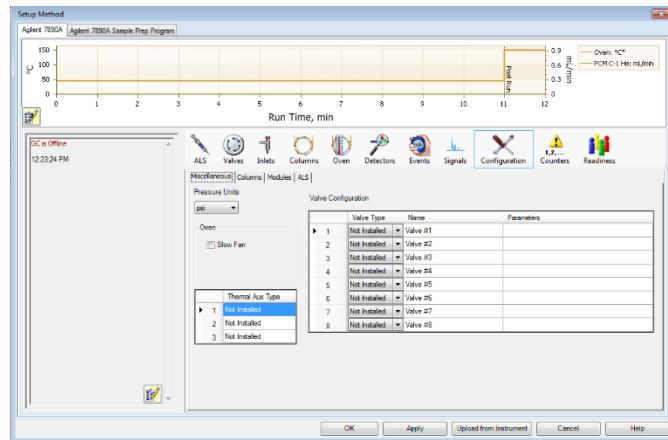


Figura 62 - Ventana de modificación de método (Configuración)

Al finalizar se debe de seleccionar la opción de “Apply”, para dar señal al equipo del procedimiento a seguir, y “OK” lo que mostrara 3 ventanas emergentes.

La primera muestra la señal del detector que tomara el reporte, la segunda ventana muestra ediciones a los eventos de integración y la tercera las especificaciones del reporte a obtener.

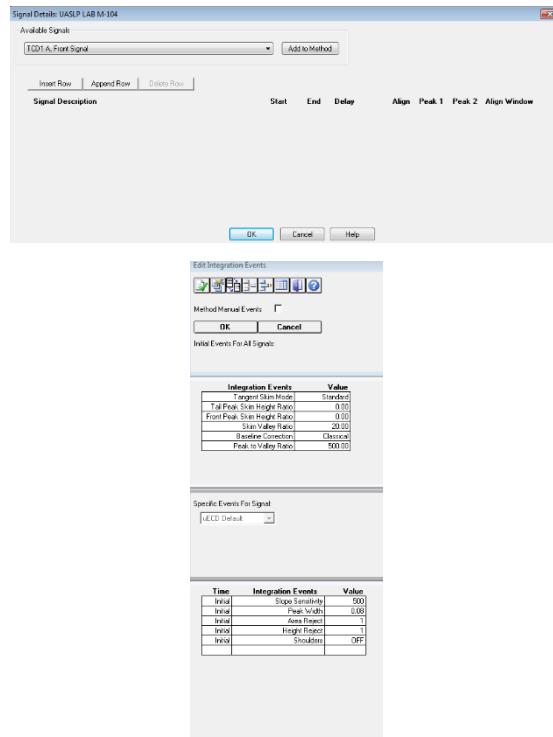


Figura 63 - Ventanas emergentes post método

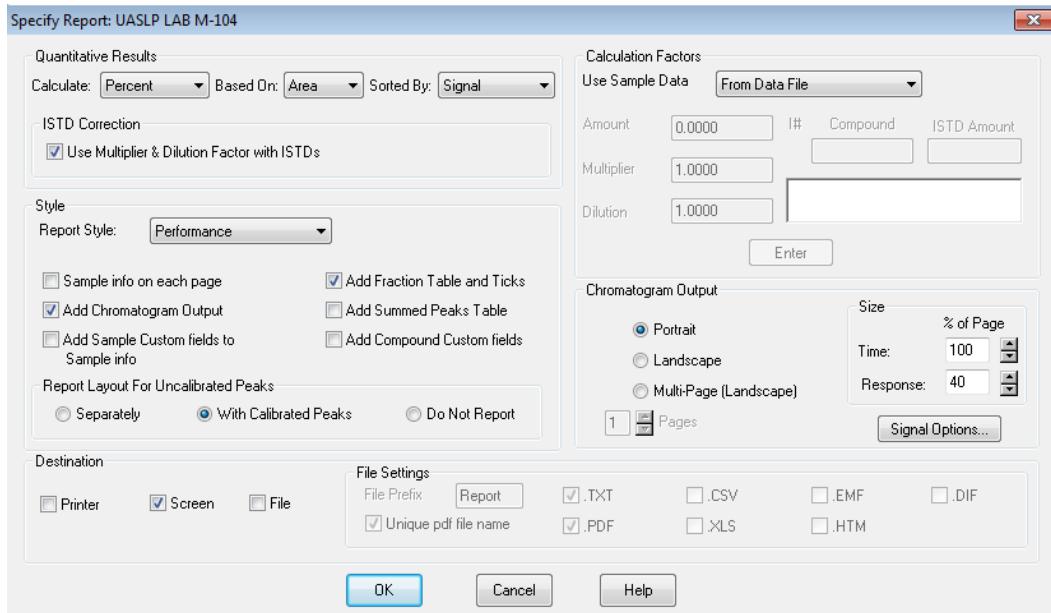


Figura 64 - Ventana de modificación de método (Reporte)

En esta ventana se debe seleccionar en qué forma se va a calcular el cromatograma y los datos obtenidos, en este caso se usa el área de los picos.

Probando los diferentes estilos de reporte, ninguno muestra opciones de los parámetros del método y solo los datos del cromatograma en mayor o menor detalles.

Al dar clic en “OK” podemos comenzar a usar el método en el cromatograma.

En la pestaña de método se selecciona “Save Method” para completarlo y saldrá otra ventana emergente donde se pondrá el nombre del método y se puede observar la dirección donde esta guardado.

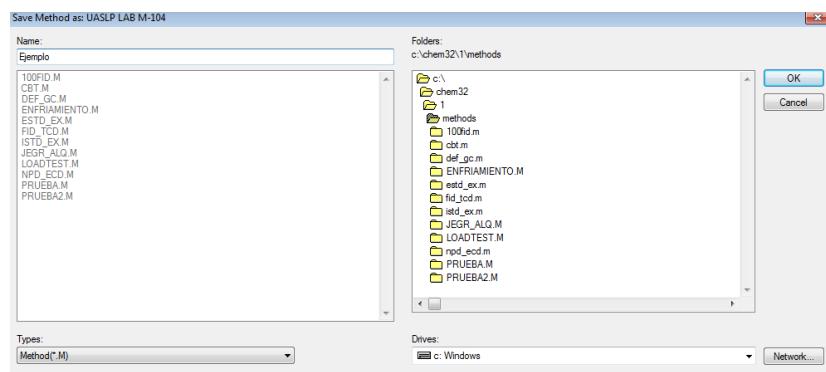


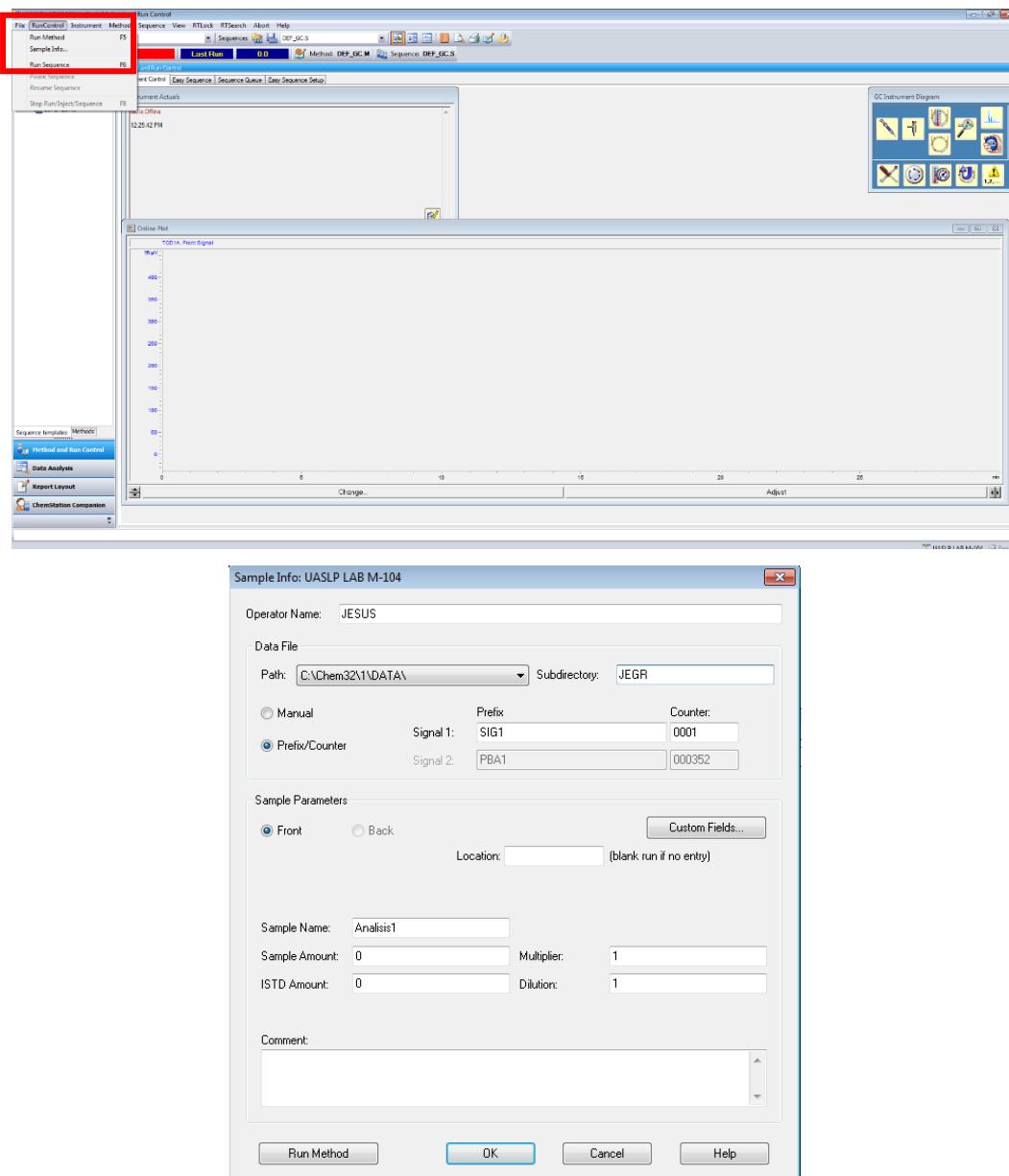
Figura 65 - Ventana de guardado de método

El método ahora podrá ser seleccionado en la pantalla principal en la sección de la Figura 48.

Al completar el método se selecciona en la pestaña “RunControl”-“Sample Info” para información de cada muestra. Figura 65.

Los datos por modificar son el nombre del operador, el nombre de la muestra (el cual debe ser modificado con cada muestreo), y la carpeta para guardar los archivos.

La carpeta se introduce en “Subdirectory”, se recomienda un nombre para las muestras de un día. En la pantalla principal se encuentra una carpeta de acceso directo a las carpetas de datos. Ahí se generará la carpeta del día, y se recomienda mover la carpeta creada dentro de la carpeta del operador correspondiente.



ENFRIAMIENTO:

Cuando se desea apagar el equipo, en la pantalla principal Figura 50, se elige el método de enfriamiento y automáticamente el equipo comenzara a enfriar todas las secciones, en este momento se pueden cerrar las líneas de gas, el tiempo de enfriamiento varía dependiendo de las temperaturas del detector e inyector.

Una vez que el equipo ha enfriado se entra a la sección de “Edit Entire Method” y en las ventanas de “Inlet”, “Oven” y “Detector” se deben de deseleccionar las casillas de temperatura de cada uno y se selecciona “Apply” en las opciones de abajo, después de esto

el Cromatógrafo de Gases sonara indicando que se ha apagado el horno y en la pantalla del cromatógrafo saldrá la leyenda “Oven Off” con esto se puede apagar el equipo.

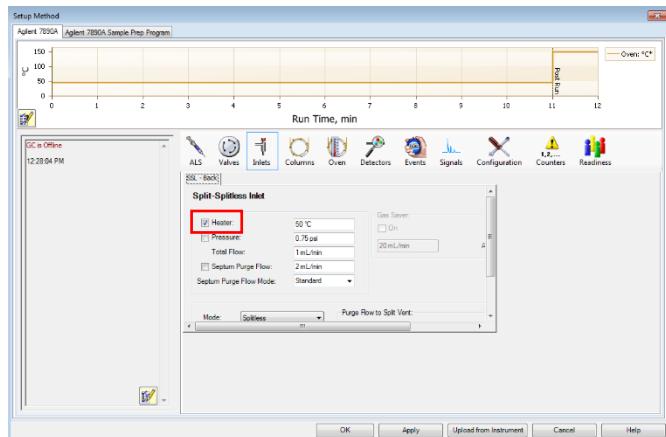


Figura 66 - Ventana de modificación de método en Enfriamiento

MODO OFFLINE:

El modo offline se inicia desde la 2da aplicación en la pantalla del escritorio.

Al iniciar el modo offline se muestra la pantalla principal de la Figura 67.

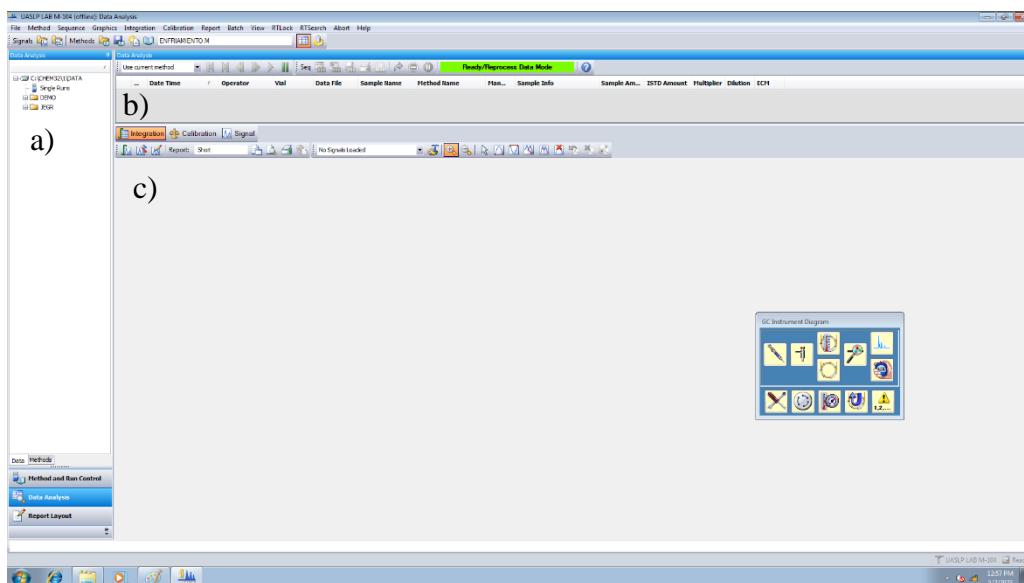


Figura 67 - Pantalla principal del modo offline

Las carpetas creadas se muestran en la ventana de la Figura 67.a), las muestras correspondientes en la carpeta seleccionada se muestran en la Figura 67.b), y la información de las muestras como cromatogramas y tiempos de retención en la Figura 67.c).

Para seleccionar una muestra específica se abre la carpeta correspondiente y se da doble clic sobre la opción “Single Runs”, esto desplegará la ventana con la información de las muestras como se ve en la Figura 68, y si se desea cambiar de la muestra seleccionada en la sección de la Figura 67.b) se da doble clic sobre una nueva muestra.

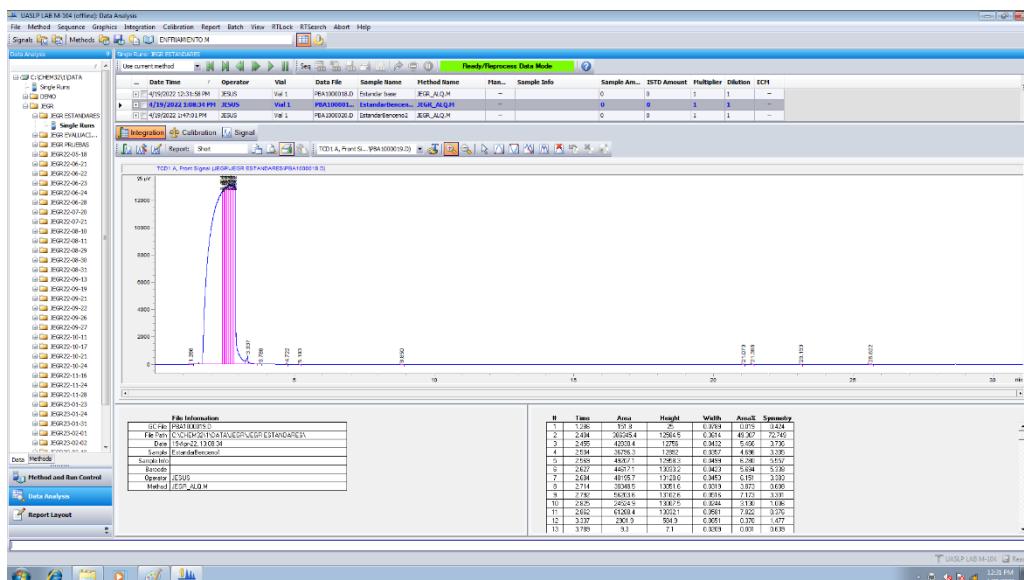


Figura 68 - Ventana principal del modo offline con chromatograma

Para obtener esta información se da clic sobre la opción de imprimir, como se indica en la Figura 68, lo que nos abrirá una nueva ventana que nos preguntará por el nombre y dirección para guardar el archivo .pdf.

Para obtener los datos puntuales se abre la opción de “File”-“Export File”-“CSV File”, se abrirá otra ventana que nos preguntará por el nombre y dirección para guardar el archivo CSV. Así como se indica en la Figura 68.

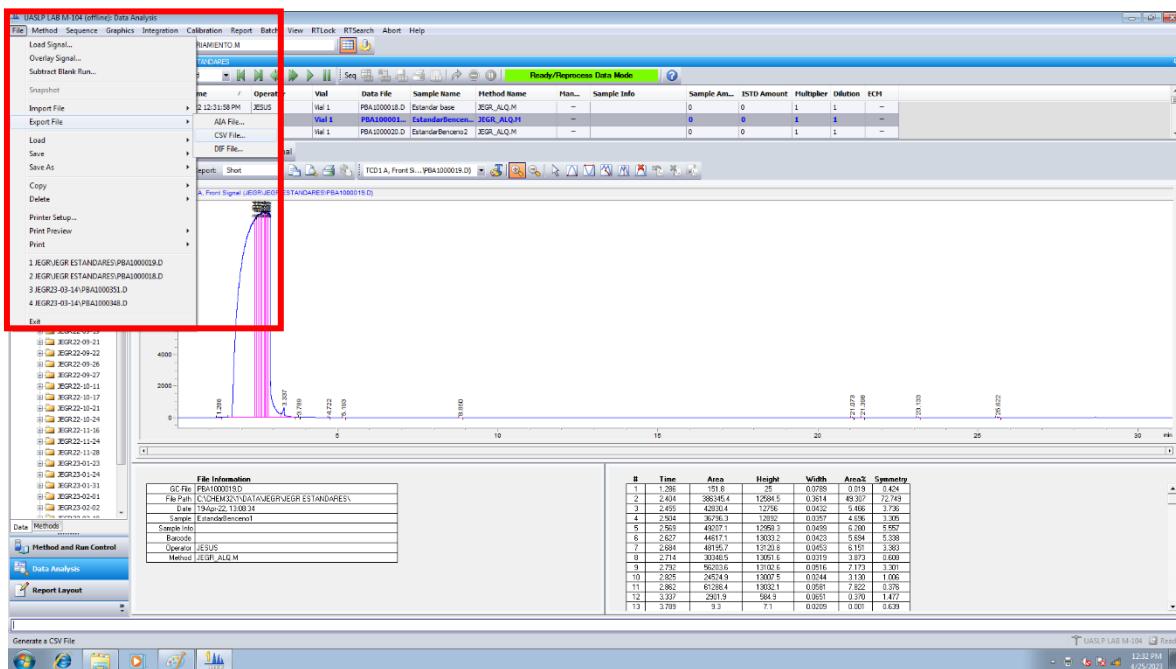


Figura 69 - Ventana principal del modo offline para archivos .CSV

Anexo D. Optimización de cromatografía de gases

Realizando nuevamente las pruebas del cromatógrafo se inició generando un estándar de benceno, del alcohol bencílico y de la mezcla de alcohol bencílico con benceno sin catalizado, usando el método descrito a continuación.

En la pestaña de inlet se seleccionan las opciones de Heater con una temperatura de 250°C, Pressure de 8 psi, un flujo total de 4 mL/min y en el caso Septum Purge Flow se seleccionó 1 mL/min que coincide con los parámetros del artículo de Al-Dalali y col. (2019). También se debe de seleccionar el modo Splitless.

En la ventana de del horno se debe de seleccionar la casilla de Oven Temp On y se especifican las rampas de calentamiento del artículo de Al-Dalali (2008). También se le da una temperatura post run para la limpieza de la columna, la cual debe ser mayor a la temperatura de ebullición más alta de los compuestos.

Igual que en el caso de los inyectores los parámetros son obtenidos del artículo manteniendo una temperatura del detector mayor a la del punto de ebullición de los compuestos, el flujo de referencia debe ser 1mL/min mayor al total del inyector. Hay que tener en cuenta que se debe de seleccionar la opción de “Filament”.

Lo cual dio como resultado los siguientes cromatogramas para los estándares de cada reactivo

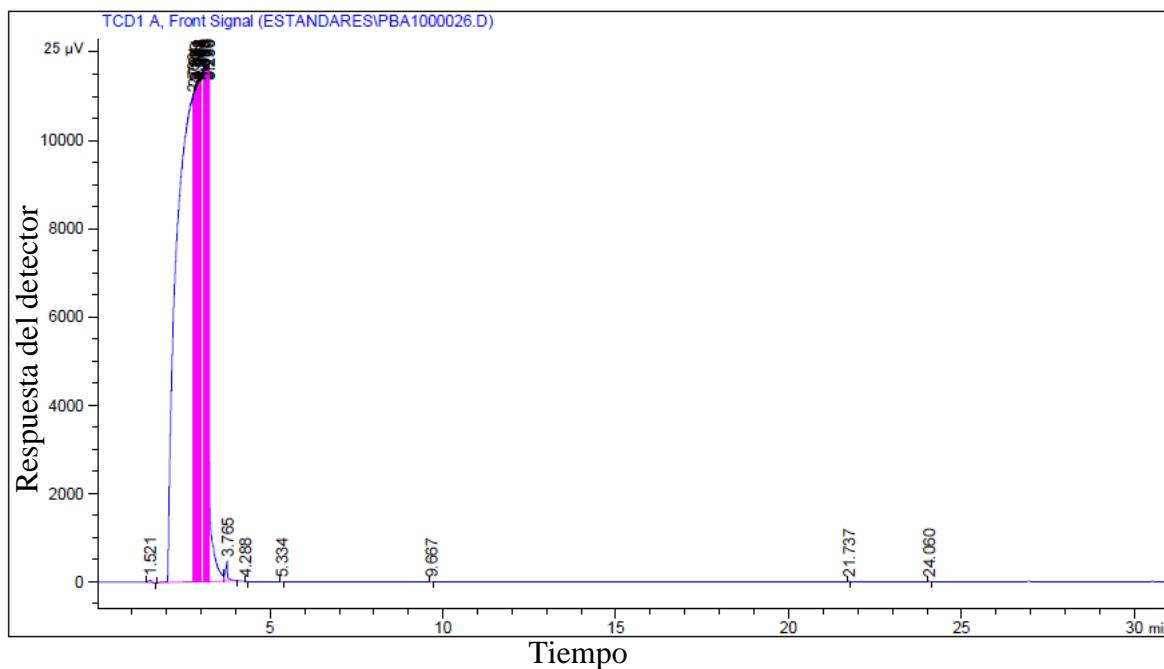


Figura 70 - Cromatograma de benceno

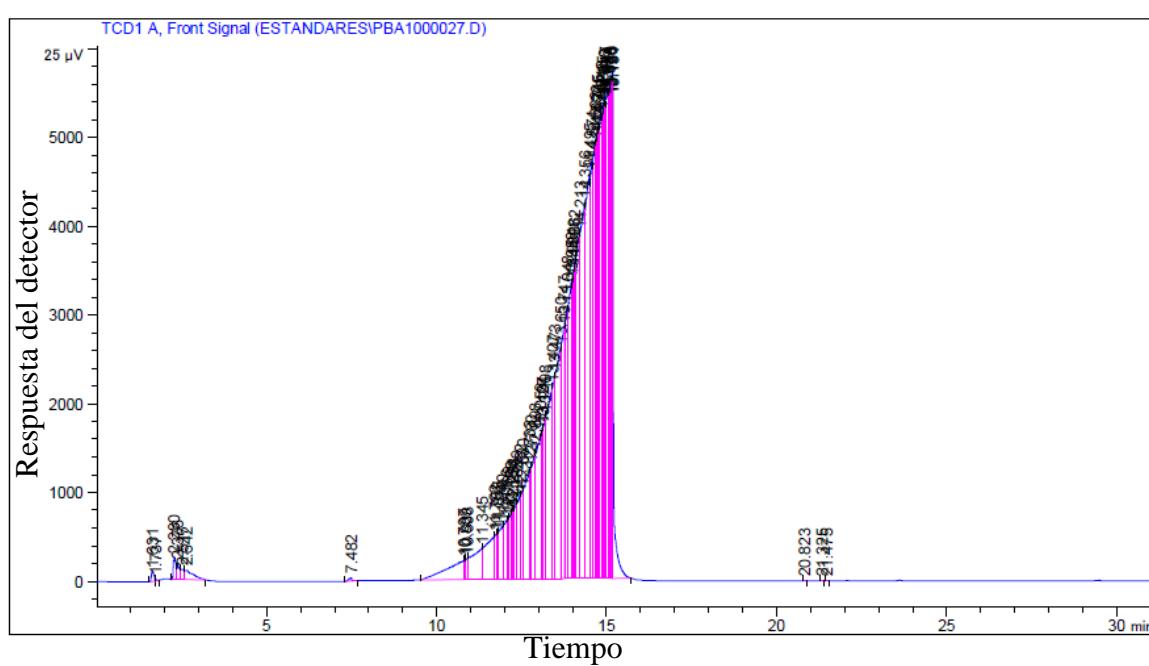


Figura 71 - Cromatograma de alcohol bencílico

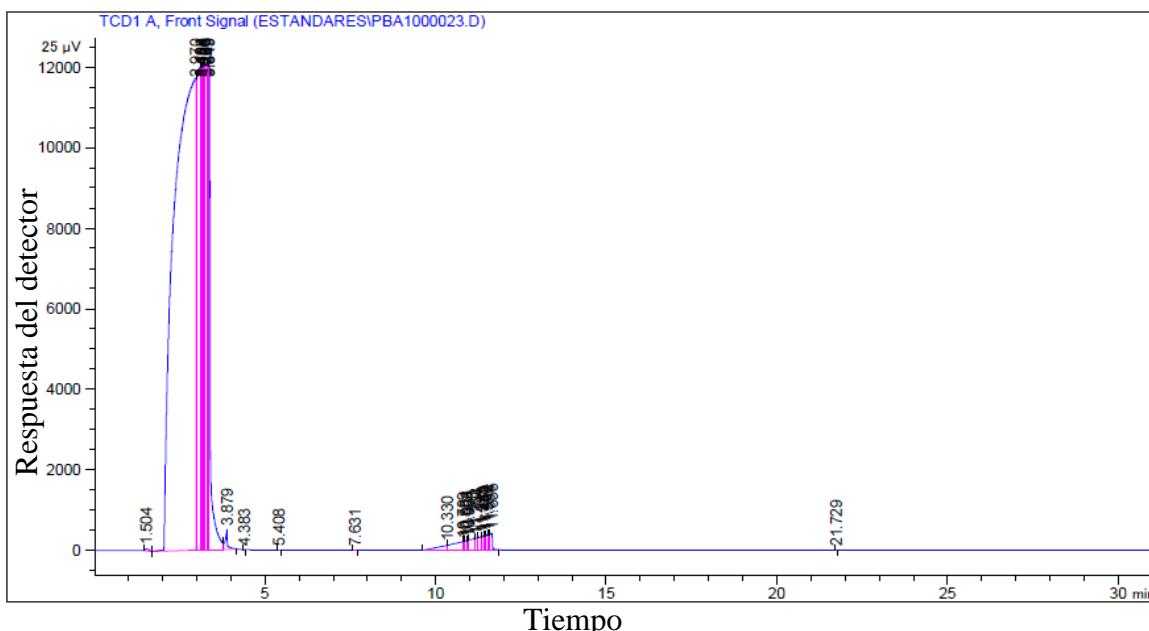


Figura 72 - Cromatograma de mezcla de benceno y alcohol bencílico

El problema más destacado de los cromatogramas es que todos muestran una curvatura anterior al pico del compuesto, pero de igual forma se muestra que los picos son determinados en los tiempos correspondientes donde el Benceno es detectado a los 3 minutos, el Alcohol bencílico a los 15 minutos y los compuestos resultantes de la mezcla a los 12 minutos.

Por lo tanto, se modifican los parámetros del método con el fin de encontrar una solución para obtener picos gaussianos.

Como primer estándar se realizó una corrida a una presión de 8 psi, 4 mL/min, modo Splitless con las rampas de calentamiento dadas en el artículo Al-Dalali y col. (2019). Esto nos da como resultado el siguiente cromatograma que usaremos como base.

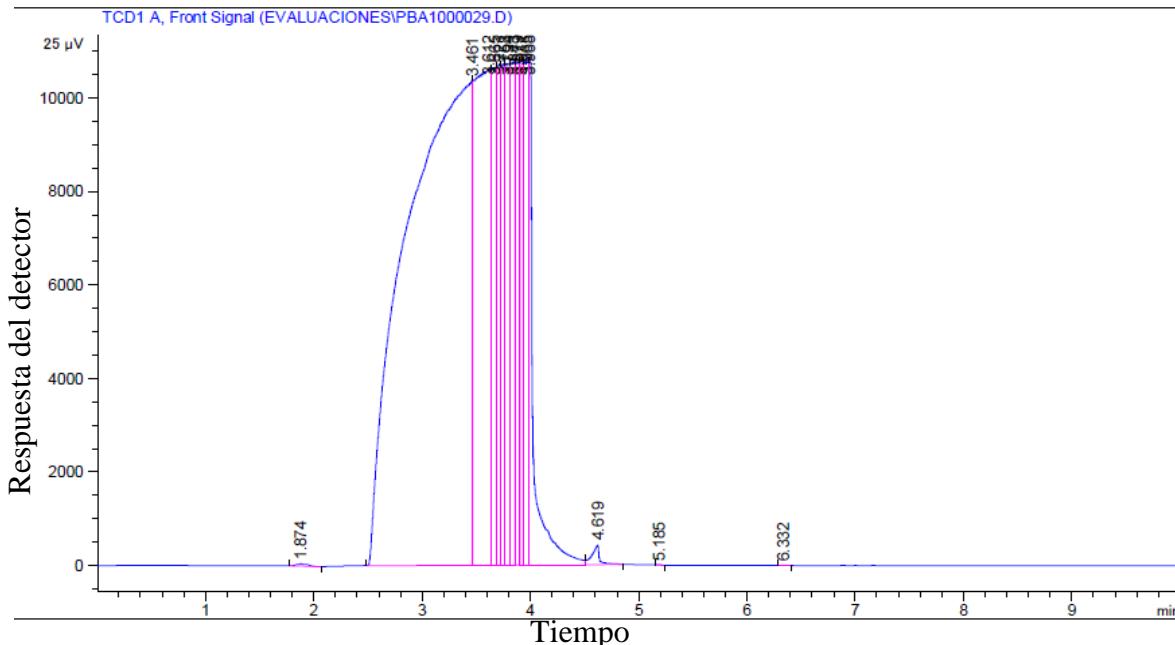


Figura 73 - Cromatograma estándar de benceno a 8 psi, 4 mL/min, modo Splitless

La primera modificación es el cambio de la presión la cual cambiamos a 12 psi y manteniendo las demás condiciones iguales.

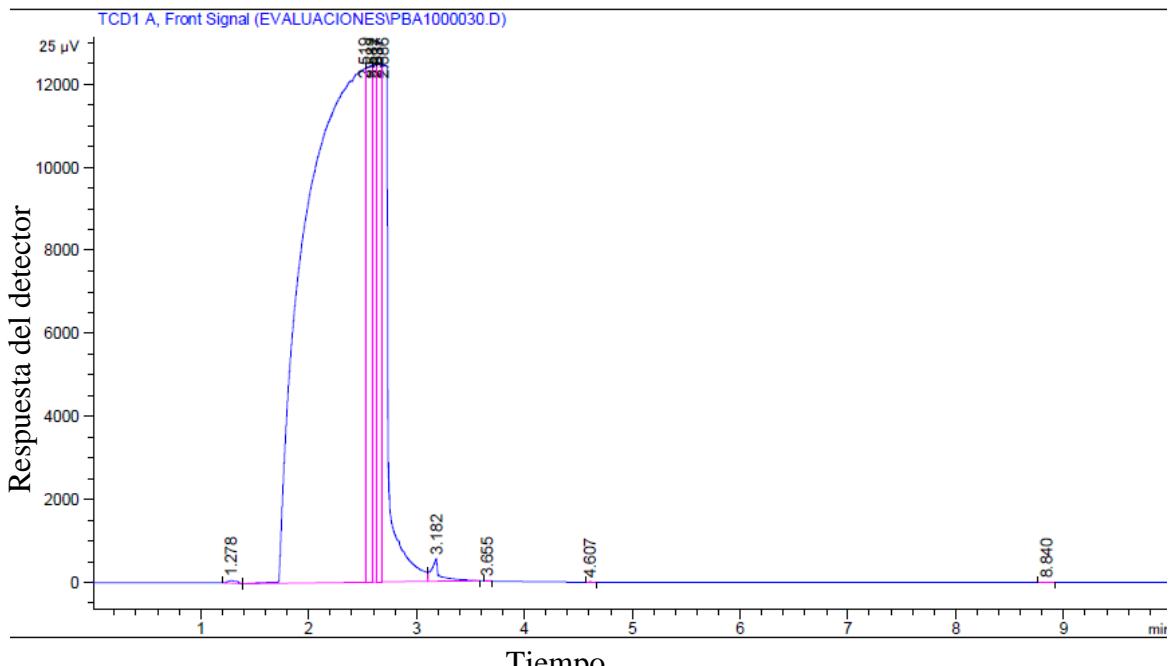
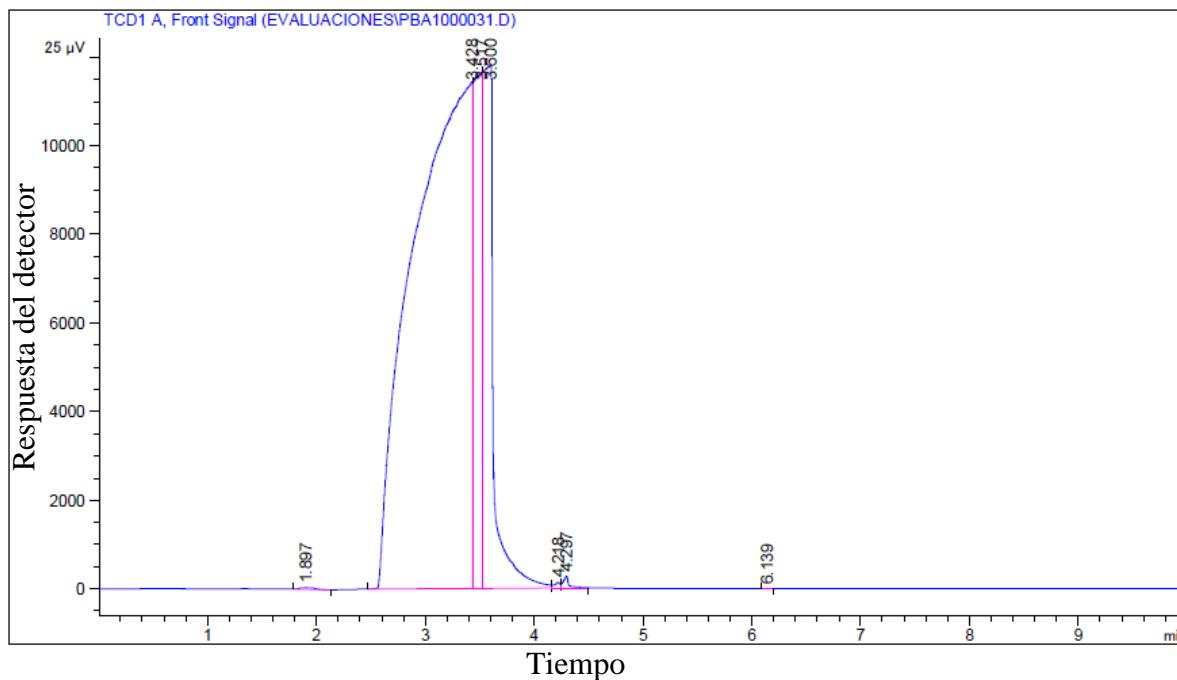


Figura 74 - Cromatograma a 12 psi, 4 mL/min, modo splitless

Como podemos observar en la comparación, a una presión mayor el pico característico del benceno es detectado más rápido. Esto nos indica que el aumento de la presión de inyección desplaza los picos a un menor tiempo.

Como segundo parámetro modificamos la velocidad del flujo del gas de arrastre y volvemos a una presión menor de 8 psi.



Comparando con el chromatograma estándar podemos observar que el pico vuelve a ser después de los 3.5 minutos y la otra observación es que la curva previa al pico ha disminuido en área, esto como posible resultado de que hay una mayor disolución de la muestra en el gas de arrastre y ocasiona una menor señal de resultado.

El tercer parámetro modificado es el modo de análisis de splitless a split.

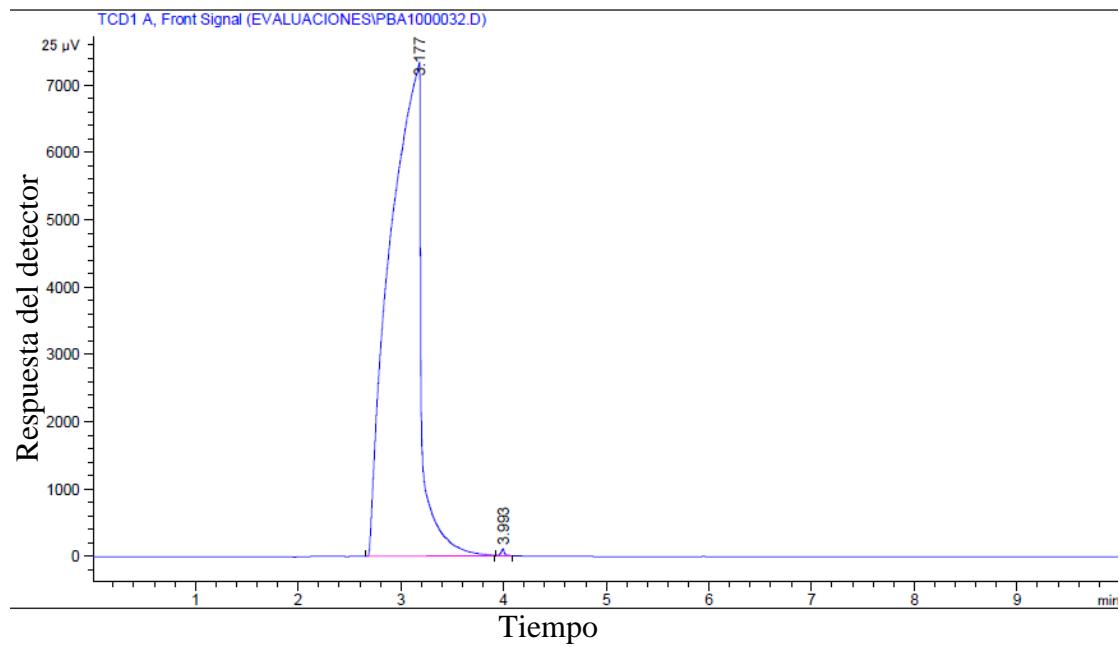
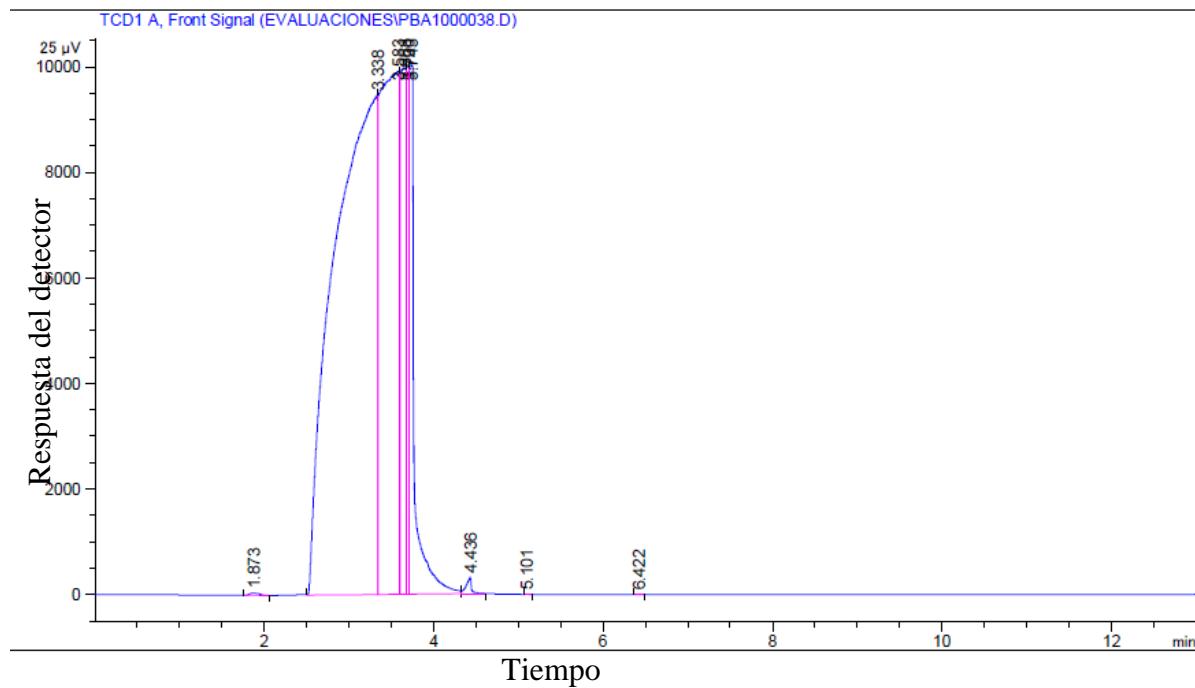


Figura 76 - Cromatograma a 8 psi, 4 mL/min, modo split

En la tercera modificación se puede observar que el pico ya muestra una forma más definida teniendo aun una curvatura en la disminución del pico. Esto puede ser una indicación de la cantidad de muestra introducida es muy alta o concentrada, por lo que como cuarto parámetro se modificó la cantidad de muestra introducida previamente de 2 μ L en el primer cromatograma (a) y de 1 μ L en el segundo (b).



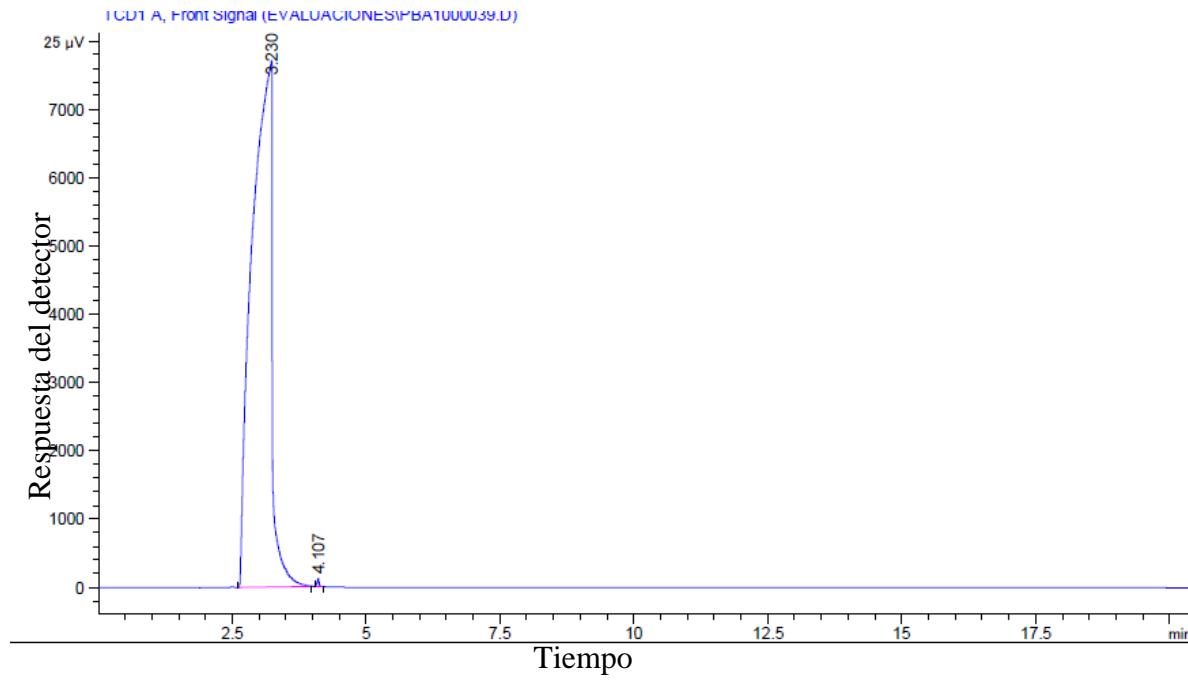


Figura 77 - Cromatogramas con cantidades de muestra de a)2 μ L y b)1 μ L

Como podemos observar definitivamente la cantidad de muestra introducida nos generaba las curvas previas al pico.

Como un último parámetro a modificar fue la velocidad de las rampas de calentamiento, esto genera que nuestro método sea más largo pero que los compuestos tengan mayor separación entre picos, por lo que se genera un análisis con una velocidad de rampa de 2°C por minuto a comparación de los 5°C por minutos descritos en el método Al-Dali, (2019)

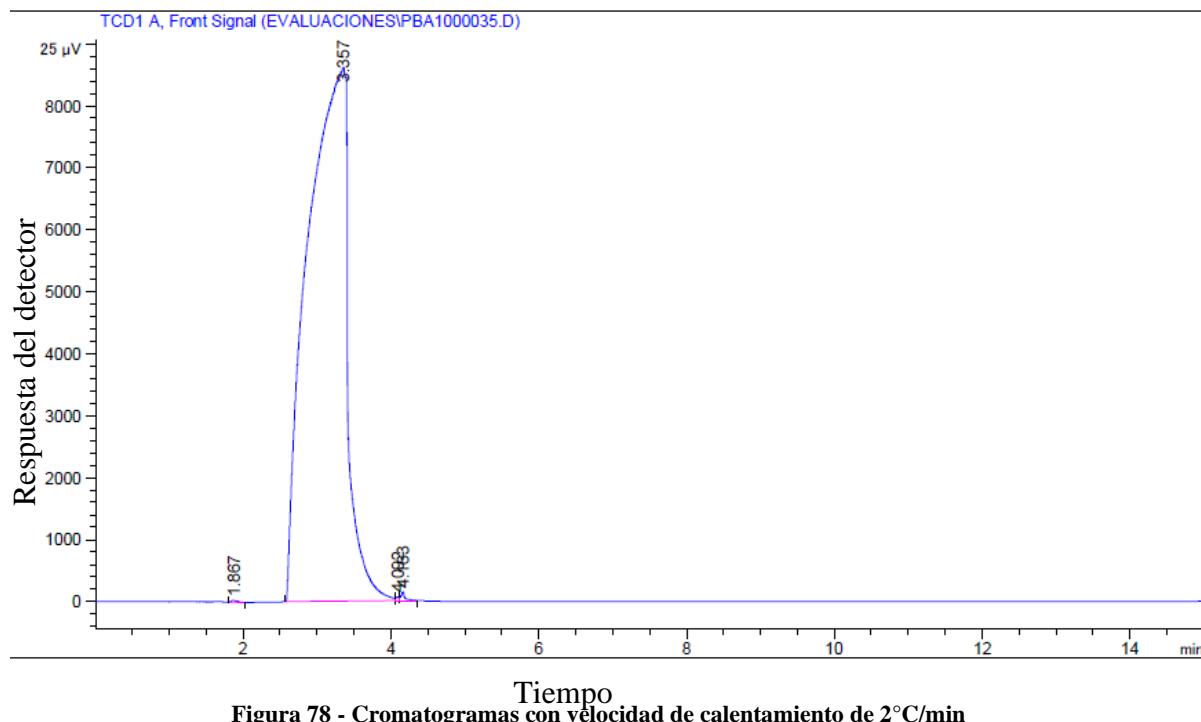


Figura 78 - Cromatogramas con velocidad de calentamiento de 2°C/min

Con esto podemos notar que el pico característico se sigue mostrando en una definida, por lo que resta como análisis el realizar las pruebas con un método optimizado y con muestras de varias mezclas para notar si las rampas son adecuadas o con una velocidad de calentamiento menor podemos denotar la separación de los picos con mayor facilidad.

Anexo E. Deducción de ecuaciones de primer y segundo orden

Primer orden

$$r_w \left[\frac{mol}{g_{cat}s} \right] = k \left[\frac{dm^3}{g_{cat}s} \right] C_A \left[\frac{mol}{dm^3} \right] = \frac{1}{m_{cat}} k \left[\frac{dm^3}{s} \right] C_A \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \left(\frac{1}{m_{cat}} \right) C_A \quad C_A = C_{A0} (1 - f_A) \quad dC_A = -C_{A0} df_A$$

$$f_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad 0 \quad f_A = \frac{m_{A0} - m_A}{m_{A0}}$$

$$-C_{A0} df_A = -k_1 \left(\frac{1}{m_{cat}} \right) C_{A0} (1 - f_A) dt$$

$$\frac{df_A}{1 - f_A} = \frac{k_1}{m_{cat}} dt$$

$$Ln(1 - f_A) = -\frac{k_1}{m_{cat}} t$$

Segundo orden

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \left(\frac{1}{m_{cat}} \right) C_A^2 \quad C_A = C_{A0} (1 - f_A) \quad dC_A = C_{A0}^2 (1 - f_A)^2 df_A$$

$$f_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad 0 \quad f_A = \frac{m_{A0} - m_A}{m_{A0}}$$

$$C_{A0}^2 (1 - f_{AB})^2 df_{AB} = -k_2 \left(\frac{1}{m_{cat}} \right) C_{A0}^2 (1 - f_{AB})^2 dt$$

$$\frac{df_{AB}}{(1 - f_{AB})^2} = \frac{k_2}{m_{cat}} dt$$

$$\frac{f_{AB}}{(1 - f_B)} = -\frac{k_2 C_{A0}}{m_{cat}} t$$

10. Glosario

ATR: Reflectancia Total Atenuada

BET: Brunauer, Emmett y Teller

BJH: Barrett, Joyner y Halenda

DFM: Difenil Metano

DBE: Dibencil Éter

DRX: Difracción de Rayos X

FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

KBr: Bromuro de Potasio

ICP-OES: Espectroscopia de Emisión Óptico con Plasma de Acoplamiento Inductivo

TPABr: Bromuro de Tetrapropilamonio