

Influencia de la temperatura y el tiempo de síntesis sobre la acidez y morfología de una zeolita tipo ZSM-5

Edel González, Carlos Lariot,* Randolph Villegas,* Freddy Morales,* Hian Cañizares,* Eduardo Herrero,** Jorge Fernández,** Alfredo Jacas, Jorge Gulín*** y Carlos de las Pozas.*

Instituto Superior Pedagógico "Enrique José Varona", Grupo de Investigaciones en Zeolitas y Propiedades Dieléctricas en Sólidos, Código Postal 11400, Ciudad de La Habana, Cuba. *Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba. **Centro de Investigaciones de Tecnología e Ingeniería Química, Córdoba, Argentina. ***Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 4 de febrero del 2000. Aceptado: 4 de octubre del 2000.

Palabras clave: zeolita, síntesis, ZSM-5, morfología, cristalización, acidez.
Key words: zeolite, synthesis, ZSM-5, morphology, crystallization, acidity.

RESUMEN. Aunque las propiedades que confieren el carácter general a una zeolita están bien determinadas, algunas de ellas como la acidez y morfología pueden variar dentro de ciertos límites. Factores tan importantes como la relación Si/Al y la naturaleza del átomo central de los grupos TO_4 (o del catión que compensa la carga negativa de la red cristalina), pueden ser controlados o modificados a través de la síntesis o por transformaciones posteriores realizadas sobre el material. Se estudiaron muestras de zeolita tipo ZSM-5 sintetizadas a diferentes temperaturas, en presencia de etanol y semillas de crecimiento. Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Infrarroja y adsorción de piridina. Se estudió la cinética del proceso de cristalización y se reportan y discuten los parámetros cinéticos k (constante de velocidad), n (factor geométrico) y E_a (energía de activación). Se investigó la influencia de la temperatura y del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la morfología y acidez de las muestras. Los resultados evidencian que tanto el mecanismo de transporte iónico en fase líquida como por transformación en fase sólida en el hidrogel (o nucleación superficial) están presentes en este proceso, siendo su predominio relativo función de la temperatura. El predominio de uno u otro mecanismo da lugar a variaciones en las características morfológicas y fisicoquímicas de los cristales. A temperaturas elevadas se favorece el mecanismo por transporte iónico en fase líquida, se acelera el proceso de crecimiento de cristales sobre el de nucleación y esto conduce a la formación de cristales más voluminosos, con menor acidez total, pero mayor fortaleza ácida debido, probablemente, a una menor incorporación y una distribución radial no homogénea del aluminio en la red cristalina.

ABSTRACT. Zeolite's properties as morphology, acidity, absorption capacity and others, can vary in certain limits. Si/Al ratio and other important factors as the nature of the central atom of the TO_4 groups (or the cation that compensates the negative framework charge), can be controlled through the synthesis conditions or modified by subsequent transformation of the final product. ZSM-5 type zeolite has been synthesized using ethanol and seeds as structure-directed agents, with three temperature constant levels. Samples were characterized by X-Ray Diffraction, Electronic Scanning Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and pyridine adsorption. Crystallization kinetic process and the influence of the temperature and hydrothermal treatment time on the sample's morphology and acidity has been studied. Kinetic parameters k (rate crystallization constant), n (geometric factor) and E_a (activation energy) of the crystallization process are reported and discussed. The mechanism of the crystallization process is discussed on the basis of the kinetic features and the observed correlations. Both ionic liquid phase transportation as hydrogel solid phase transformation (or surface nucleation) are presents and their relative preponderance depends on temperature. The preponderance of one an other mechanism bring about different morphological and physical chemical crystal's characteristics. Results evidence that high temperature favours the hydrogel solid phase transformation, increases the crystals growth rate rather than the nucleation and brings about large crystal which present low population and high acidic strength, probably due to a poor incorporation to the framework and non-homogeneous radial distribution of Al.

INTRODUCCION

Desde que en 1956 fueron descubiertas las zeolitas X e Y por Milton y Breck,¹ el uso de estos materiales ha revolucionado diferentes industrias siendo la más beneficiada la petrolera. A este descubrimiento le siguió un intenso trabajo de investigación que trajo como resultado la obtención por vía sintética de zeolitas homólogas a las naturales conocidas y otras nuevas sin su símil natural. Entre éstas, la zeolita ZSM-5 es una de las que se ha llevado con más éxito a la industria en los últimos 25 años, debido fundamentalmente a las características de sus canales²⁻⁷ y la presencia de sitios ácidos muy fuertes con una elevada resistencia a la desactivación.⁸⁻¹⁰ Estas características le confieren excelentes propiedades catalíticas de amplia aplicación en diferentes procesos de refinación y petroquímicos¹¹⁻¹⁷ y otros conceptuados como química fina.

Es conocido que además de los factores estructurales antes señalados, también influye sobre la actividad catalítica de estos materiales la morfología y el tamaño de los cristales.^{18,19}

Diferentes estudios han mostrado que la morfología de los cristales de la zeolita está determinada por el mecanismo de cristalización y la naturaleza y concentraciones relativas de los reactivos utilizados²⁰⁻²² al igual que las propiedades ácidas, las cuales, aunque pueden ser modificadas por diferentes vías,^{23,24} poseen una

fuerte dependencia de la relación Si/Al de la red.^{25,26}

Desde los trabajos de Argauer y Landolt,²⁷ la síntesis de la zeolita ZSM-5 ha estado muy vinculada a la utilización de cationes orgánicos como direccionadores del proceso y existen diferentes trabajos en los que se discute su influencia en el mecanismo de cristalización.^{20,28,29}

El elevado costo de tales reactivos y sus colaterales efectos contaminantes condujeron a la búsqueda de nuevas formulaciones para la obtención de esta zeolita algunas de las cuales utilizaban en esta función alcoholes de baja masa molar y semillas de crecimiento solos o mezclados entre sí o formando mezclas binarias con otras sustancias.^{30,32}

La utilización de etanol como direccionador sin la adición necesaria de otro codireccionador fue reportada por Costa y col.³³ mientras que la influencia de la composición química del gel en la cinética de este proceso y su relación con la morfología y composición química de los cristales fue analizada por Ugina y colaboradores.³⁴ Ellos observaron que únicamente la variación de la relación Si/Al en el gel inicial podía producir cambios en la composición química de los cristales sin que existiera una relación funcional definida entre estas variaciones. Sin embargo, encontraron que en todos los casos, dicha relación era menor en la zeolita que en el gel de síntesis, de donde se infiere, un aumento paulatino de la relación Si/Al en el licor madre a medida que transcurre el tiempo durante el proceso de cristalización. Esto puede provocar, según lo reportado por diferentes autores,^{35,36} cambios en la morfología de los cristales y un gradiente en la concentración de aluminio a lo largo del cristal, con la consiguiente influencia en la población, fortaleza y tipos de sitios ácidos de la muestra.

Como es sabido, durante la cristalización de una zeolita se ponen de manifiesto dos procesos fundamentales (nucleación y crecimiento) cuyas velocidades relativas influyen sobre la población y tamaño cristalinos. Por otra parte, para explicar el proceso de cristalización de una zeolita dos posibles mecanismos han sido sugeridos,³¹ uno consistente en el transporte iónico en fase líquida que conduce a la formación de pocos núcleos y grandes cristales y el otro considerado como una transformación en fase sólida (o nucleación superficial) que da lugar a la formación de muchos núcleos y cristales

pequeños. De esta forma, controlando la relación entre las velocidades de las etapas de nucleación y crecimiento dentro del proceso de cristalización en la síntesis de la zeolita etanol-ZSM-5, es posible dirigir en cierta medida la morfología y dimensiones de los cristales, así como la acidez de la muestra, dada la influencia de la relación Si/Al del licor madre sobre estas propiedades. Esto se puede lograr con una selección apropiada de la temperatura de síntesis acorde con las energías de activación asociadas a cada uno de los procesos.

El objetivo de este trabajo consistió en estudiar la influencia de la temperatura y el tiempo de cristalización en la variación de la morfología de los cristales y las propiedades ácidas de la zeolita ZSM-5 sintetizada en presencia de etanol y semillas de crecimiento.

MATERIALES Y METODOS

Los reactivos utilizados fueron silicato de sodio ($\text{SiO}_2 = 28,5\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 9,55\%$; $\text{H}_2\text{O} = 62\%$), etanol (90%), ácido sulfúrico (97%), todos de producción nacional, sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) grado analítico (BDH) y cristales de zeolita ZSM-5 de elevada pureza para el proceso de crecimiento de los cristales.

Para la preparación del sistema reaccionante se mezclaron todas las sustancias con una composición molar $0,32\text{Na}_2\text{O}:0,015\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{EtOH}:50\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación vigorosa y continua. La síntesis se desarrolló en autoclave de acero inoxidable, presión autógena y tres niveles de temperatura (423, 433 y 443K) mantenida constante en cada caso.

Las muestras obtenidas después del tratamiento hidrotermal a diferentes tiempos, para cada temperatura, fueron lavadas con agua desionizada hasta $\text{pH} \sim 7$ y secadas a 393 K durante 24 h

Los patrones de difracción de rayos X (DRX), fueron determinados en un difractómetro Phillips PW-1710, con radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ a partir de un filtro de Ni.

Los espectros IR se obtuvieron por el método de pastillas prensadas en un espectrómetro FT-IR tipo PU-9512.

El grado de pureza de cada muestra se determinó comparando el área bajo la curva descrita por los picos de DRX, para valores de 2θ entre $22,5$ y $24,5^\circ$ con la correspondiente a la muestra utilizada para la siembra de cristales y tomada como referencia para estos cálculos.^{36,37} Para corroborar

el resultado obtenido según este criterio, también se aplicó el método sugerido por Coudurier.³⁸ Este último toma como referencia la relación entre las densidades ópticas de las bandas de absorción de frecuencias próximas a los 550 y 450 cm^{-1} (A_{550}/A_{450}).

La energía de activación del proceso se calculó a partir de las constantes de velocidad de las etapas de nucleación y crecimiento y sus dependencias de la temperatura según la ecuación de Arrhenius y los criterios utilizados por Mintova.³⁹

Las microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) son imágenes de electrones secundarios obtenidas en un microscopio de la firma JEOL tipo JSM-330. Para su observación al MEB los especímenes fueron pegados sobre cinta adhesiva y evacuados por más de 48 h en elevado vacío antes de ser recubiertos con 40 nm de oro por espolvoreado catódico

Para llevar las muestras obtenidas a su forma ácida, se sometieron a intercambios repetidos con disolución de NH_4NO_3 al 8%, a 333 K durante 4 h, nuevamente lavadas, secadas a 363 K durante una noche y finalmente calcinadas a 723 K.

El estudio de acidez de las muestras protonadas fue realizado por adsorción de piridina.^{40,41} Dicho proceso se realizó en una celda en la cual cada muestra fue calcinada al vacío a 723 K. Posteriormente, se procedió a la adsorción de piridina a temperatura ambiente y a la remoción del exceso por evacuación, tomándose los espectros IR antes y después de la adsorción.

Para caracterizar los diferentes sitios ácidos según su fortaleza, cada muestra fue calentada al vacío dentro de la celda a diferentes temperaturas (473, 573 y 673 K) y se obtuvieron sus respectivos espectros IR a temperatura ambiente antes y después de la desorción.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los patrones DRX (Fig. 1. a, b, c) revelaron la aparición progresiva de los picos correspondientes a la fase ZSM-5 y se observó como única impureza la presencia de material amorfo, especialmente para bajos tiempos de síntesis. Similares evidencias aportaron los espectros IR si se toman en consideración las bandas de adsorción con frecuencias próximas a los 550 y $1\ 220\text{ cm}^{-1}$, características de este tipo de zeolita,^{40,41} (Fig. 2). Estas bandas aparecen mejor definidas y aumentan en

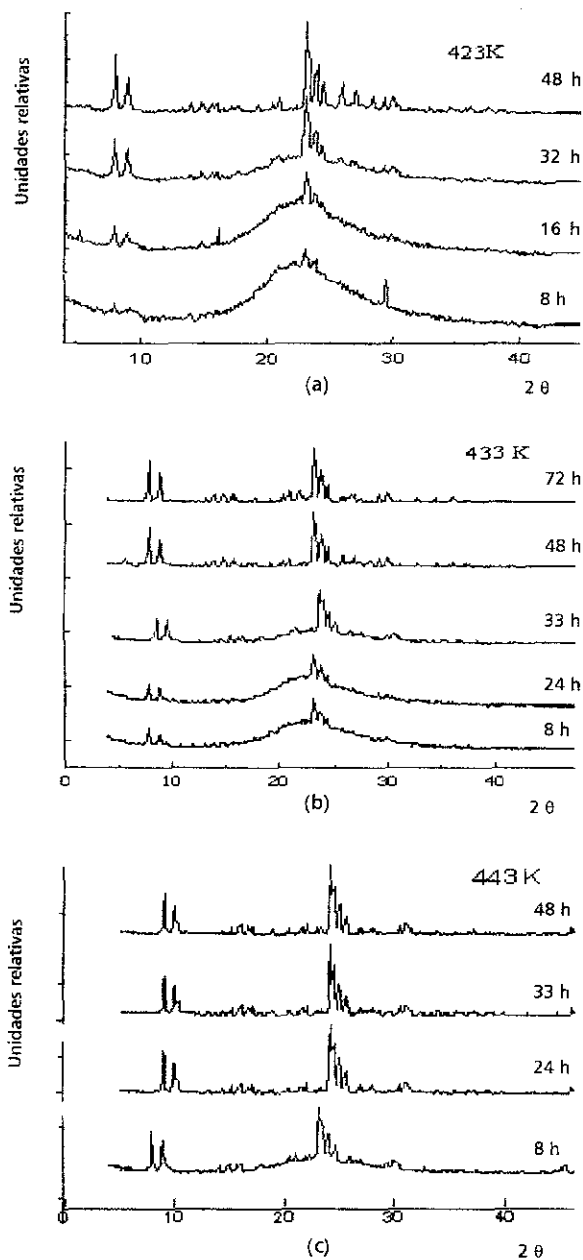


Fig. 1. Patrones DRX de muestras sintetizadas a: a) 423 K; b) 433 K; c) 443 K.

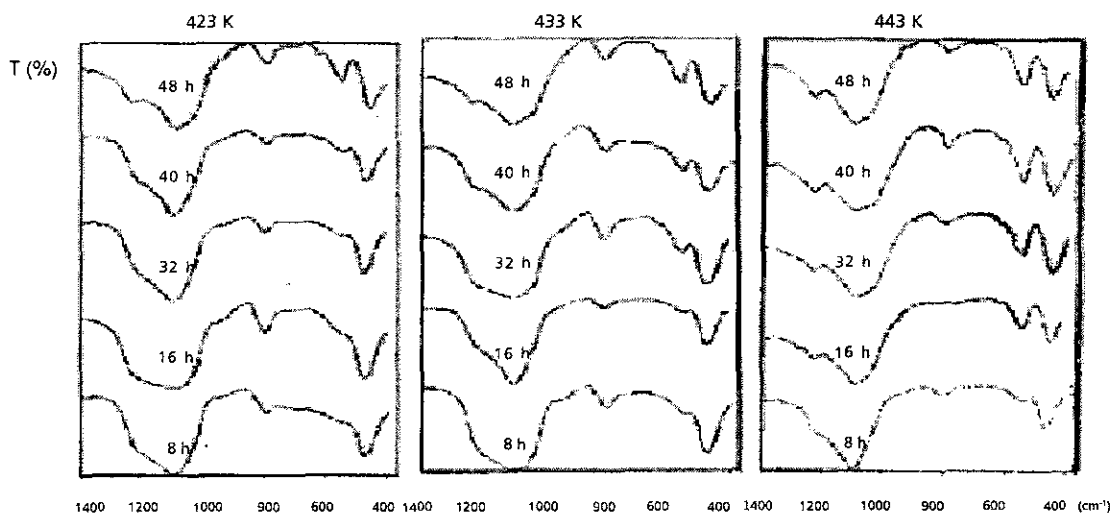


Fig. 2. Espectros IR de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento hidrotermal.

intensidad con el tiempo de síntesis como lógica consecuencia de la aparición e incremento de dicha fase.

Las curvas $\alpha = f(t)$, (α = fracción de fase ZSM-5, t = tiempo de tratamiento hidrotermal), obtenidas a partir de los datos derivados de los patrones de DRX, revelaron la cinética de cristalización de las diferentes muestras (Fig. 3). La determinación de la cantidad de fase ZSM-5 en función del tiempo a partir de la relación A_{550}/A_{450} arrojó resultados similares a los obtenidos por DRX.

Las energías de activación (E_a), determinadas según el método descrito, fueron 6,4 y 22,16 kJ/mol para las etapas de nucleación y crecimiento de cristales respectivamente. Mintova (36) reporta energías de activación entre 15,3 y 37,0 kJ/mol para el proceso de nucleación y entre 16,0 y 46,0 kJ/mol para el crecimiento de cristales al realizar la síntesis con otras composiciones en la mezcla reaccionante y utilizando como clatrantes aminas y sales de amonio. Como se aprecia, la energía de activación para el proceso de nucleación en presencia de etanol como direccionador y semillas presintetizadas, resulta relativamente baja respecto a lo reportado por Mintova. Estos valores evidencian además, una notable diferencia entre las dos etapas correspondientes al proceso de cristalización. La formación de los gérmenes de la nueva fase, predominante durante la etapa de nucleación, es un proceso poco activado debido fundamentalmente a la presencia de semillas, las cuales inducen la formación de dichos núcleos. Esta diferencia permite predecir que el incremento de la temperatura de síntesis, aunque influ-

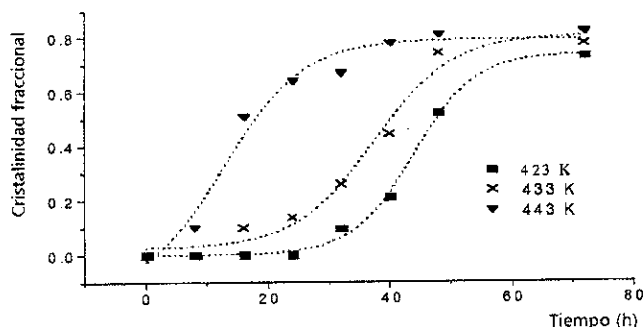


Fig. 3. Variación de la cristalinidad con el tiempo de síntesis

ye en ambas etapas, debe favorecer más al crecimiento de los cristales que a la nucleación, lo que ha de conducir además a la formación de cristales más voluminosos. Los resultados de MEB coinciden con esta expectativa.

Las imágenes de MEB muestran que en las primeras 16 h de la síntesis aparecen cristales (5-10 μm) con aristas bien definidas y otros menos regulares dentro de la fase amorfa. La relación fase cristalizada/fase amorfa va siendo gradualmente mayor para las temperaturas más elevadas (Fig. 4. a, e, i). Este comportamiento se hace más evidente aún a las 32 h de la síntesis (Fig. 4. b, f, g), donde se observa también en gradación creciente la perfección de las formas cristalinas, como ocurre a 433K donde aparecen cristales euhédricos (5-15 μm) bien formados junto a conglomerados esferulíticos (hasta 80 μm) con muy escasa cantidad de fase amorfa. A las 48 h de la síntesis ya prácticamente no se observa fase amorfa ni a las menores temperaturas (Fig. 4. c, g, k), donde aparecen cristales pequeños de forma cúbica o de listones junto a los cristales euhédricos (5 a 15 μm). La mayor talla en los cristales euhédricos se alcanza a 443 K y 72 h de tratamiento hidrotermal (hasta 25 μm). En las últimas etapas registradas del proceso es común encontrar cristales entrelazados, así como pequeños cristales adosados a los mayores.

Este estudio secuencial al MEB muestra una buena correspondencia con los resultados de difracción de rayos X. La distribución encontrada de la talla promedio de los cristales y la relación en volumen fase cristalizada/fase amorfa corresponde con la esperada para cada una de las temperaturas de síntesis empleadas. La mayor uniformidad en la talla de los cristales a la menor temperatura denota una mayor diferenciación en el momento en que operan los fenómenos de nucleación y crecimiento

de cristales a esa temperatura con predominio del primero dando lugar a un crecimiento más gradual de los cristales; mientras que a las temperaturas superiores prevalece el fenómeno de crecimiento, el cual opera desde las primeras etapas de la síntesis. La presencia de pequeños cristales adosados a los grandes a estas temperaturas es una prueba más de este comportamiento.

En general, se observa en el proceso, inclusive a las menores temperaturas, cierta curvatura de las caras de los cristales euhédricos. Este fenómeno se acentúa a las 72 h (Fig. 4. d, h, l), especialmente, a 443 K, y pudiera estar asociado a la velocidad de crecimiento de los cristales y(o) a la influencia más acentuada de la incorporación diferenciada de aluminio a la fase cristalina durante la síntesis.

Estas regularidades se manifiestan también en las propiedades ácidas observadas en las diferentes muestras. Así, se tiene que la población total de sitios ácidos tipo B, predominantes en las muestras estudiadas, aumenta con el tiempo de síntesis a una temperatura dada, pero esta variación es mayor mientras menor sea la temperatura a la cual se desarrolla el proceso, (Fig. 5). Sin embargo, si se analiza la forma en que varía la fortaleza ácida de muestras con similares contenidos de fase y diferentes temperaturas de síntesis (Fig. 6, Tablas 1 y 2), se puede notar que las obtenidas a 443 K tomadas para este análisis, cuya población total es relativamente baja, presentan un aumento apreciable en la fracción relativa de sitios ácidos fuertes con el tiempo de síntesis, sus similares obtenidas a 423 K, cuya población total es relativamente elevada, presentan una ligera disminución en la fracción relativa de sitios ácidos fuertes con el tiempo de síntesis mientras que las muestras correspondientes sintetizadas a 433 K, presentan un comportamiento intermedio tanto en la variación de la po-

blación total como en la variación relativa de la fracción de sitios ácidos fuertes respecto a las anteriores en el intervalo de cristalinidad considerado.

De todo lo anterior se puede inducir que la variación decreciente de la población total de sitios ácidos con el incremento de la temperatura de síntesis debe estar dada por una menor incorporación de Al a la red lo que justifica también la mayor fortaleza ácida para muestras sintetizadas a mayor temperatura. Según los resultados, existe una relación tendiente a la linealidad entre la fracción de fase ZSM-5 y la población de sitios ácidos tipo B en las muestras sintetizadas a una temperatura dada (Fig. 7), pero la magnitud de esta relación crece de forma inversa a la temperatura.

Si se combinan las ecuaciones antes mencionadas de Avrami-Eroffev y Arrhenius, se puede derivar otra de importancia al menos desde el punto de vista teórico que vincula el contenido de fase con la temperatura y el tiempo de tratamiento hidrotermal en este tipo de sistema:

$$a = 1 - \exp[-A \exp(-E_a/RT)] t^n$$

donde:

A factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius.

T temperatura absoluta.

n factor geométrico (asociado al mecanismo de nucleación y al número de direcciones de propagación del cristal).

De acuerdo con estudios precedentes realizados en diferentes sistemas reaccionantes con aminas y sales de amonio como direccionadores,³⁸ el término n es función exclusivamente del mecanismo que rige el proceso y es por tanto independiente de la temperatura. Por otra parte, si el mecanismo es sólo función de la naturaleza del sistema, se debe esperar que para similares contenidos de fase también sean coincidentes las características ácidas de muestras sintetizadas a partir de un sistema reaccionante dado cualquiera sea la temperatura empleada en el proceso. Sin embargo, en el presente estudio, realizado sobre sistemas con semillas y con etanol como direccionador, se encontraron para el término n valores diferentes para cada temperatura (Tabla 3) y coincidentemente, también diferentes grados de acidez para muestras de similares contenidos de fase sintetizadas a diferentes temperaturas (Fig. 6).

Al comparar las velocidades de cristalización (Fig. 6) evaluadas también a partir de la ecuación de Avrami-Eroffev y según el criterio de Mintova¹⁸, se observó que a 443 K esta magnitud crece abruptamente

en los momentos iniciales del proceso alcanzando su valor máximo cuando el contenido de fase ZSM-5 es alrededor de un 20 % después del cual decrece paulatinamente. Si el proceso se desarrolla a 423 K, la ve-

locidad inicialmente es menor, pero alcanza valores superiores respecto a la anterior con un máximo cuando el contenido de fase ZSM-5 en la muestra es aproximadamente 50 %. El proceso a 433 K tiene un compor-

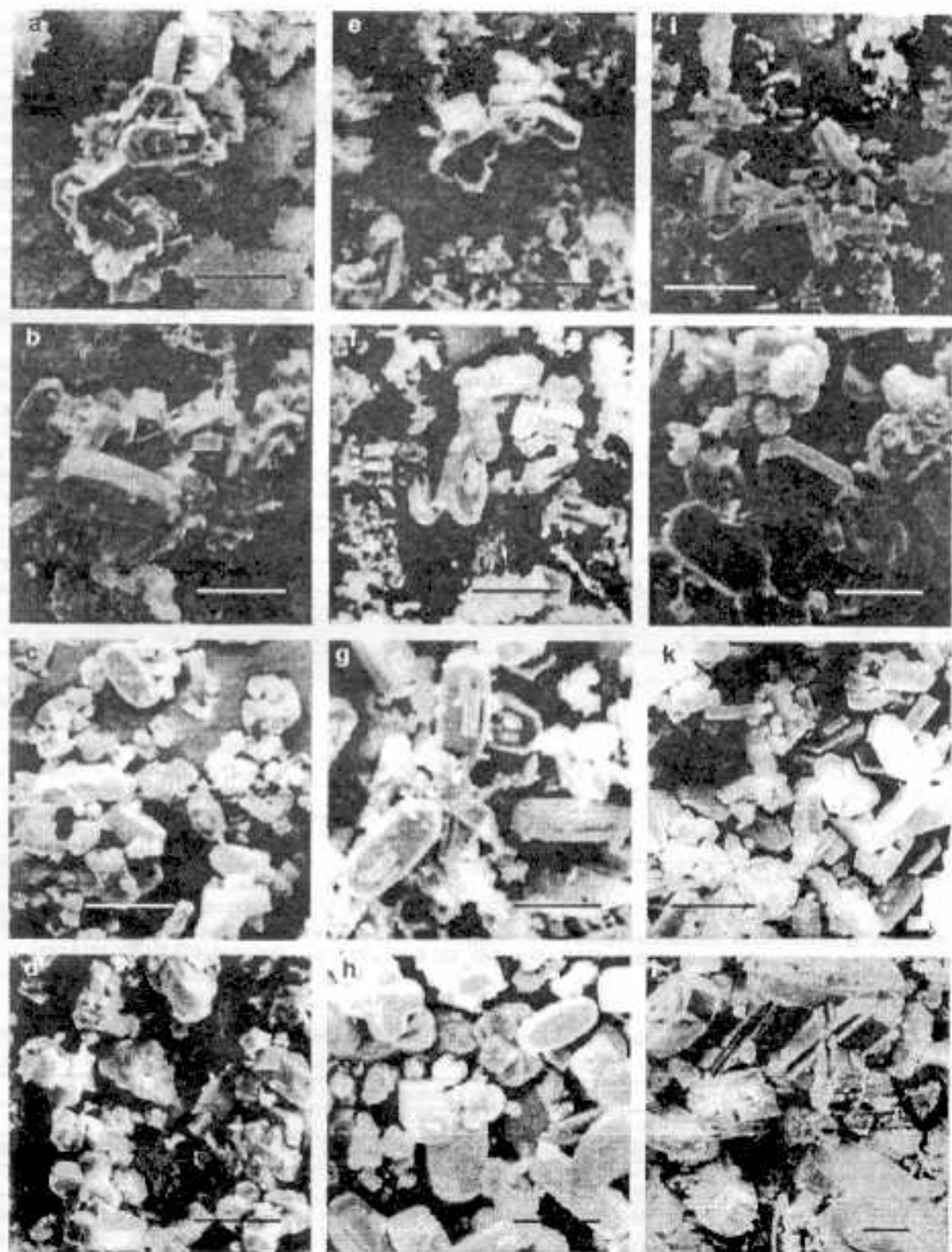


Fig. 4. Imagen de electrones secundarios de los productos de la síntesis a: 423 K a) 16 h, b) 32 h, c) 48 h, d) 72 h; 433 K a) 16 h, b) 32 h, c) 48 h, d) 72 h y 443 K a) 16 h, b) 32 h, c) 48 h, d) 72 h. (Barra 10 μm).

tamiento intermedio entre estos dos casos extremos.

La forma en que varían las velocidades máximas, así como los momentos en que se alcanzan revelan una aparente contradicción. De acuerdo con lo reportado,³⁶ para síntesis desarrolladas en presencia de aminas y sales de amonio, en un sistema reaccionante dado, para iguales niveles en el contenido de fase, la velocidad de cristalización es mayor a medida que aumenta la temperatura a la cual se desarrolla el pro-

ceso y el valor máximo se alcanza para similares contenidos de fase y siempre próximo al 50 %. Estas regularidades se interpretan también como resultado de la acción de un mecanismo único determinado solamente por la naturaleza del sistema.

Este conjunto de discordancias entre las características de la síntesis de zeolitas con aminas o sales de amonio y la síntesis desarrollada con semillas de crecimiento y etanol apuntan hacia la presencia de dife-

rentes mecanismos como rectores del proceso. En tal sentido, como fue señalado anteriormente, Derouane y col.²¹ han reportado para el primer caso, dos posibles mecanismos cuyo predominio depende de la composición inicial de la mezcla reaccionante. Si se aplican estas ideas al sistema bajo estudio, según sus características, se debiera esperar la ocurrencia de la nucleación como transformación en fase sólida (o nucleación superficial). Sin embargo, la presencia de semillas, además de inducir la nucleación, posibilita el crecimiento directo de cristales sobre su superficie a partir de las especies presentes en la disolución; de modo que existirá un efecto competitivo entre ambos tipos de mecanismos, predominando uno u otro según las condiciones bajo las cuales se desarrolle la síntesis. Como consecuencia de ello, la cristalización puede ocurrir de formas diferentes dando lugar generalmente a sistemas policristalinos en los cuales las dimensiones, composición y formas de los cristales dependerá no sólo de la composición del sistema, sino también, de otros factores que afectan la solubilidad de la mezcla inicial y la estabilidad del gel.

Por esta razón, cuando el proceso ocurre a la temperatura más elevada (443 K) debe predominar el transporte iónico durante la formación de la fase zeolítica; se acelera notablemente la etapa de crecimiento a expensas de los cristales de siembra sin que medie necesariamente la formación de núcleos inducidos. De esta forma, la velocidad de cristalización crece y alcanza su valor máximo en corto tiempo lo que origina cristales más grandes, con un gradiente radial en la concentración de aluminio y mayor fortaleza ácida.

De modo algo diferente, se comporta el proceso a temperaturas inferiores (423 K). En este caso, predomina la nucleación como transfor-

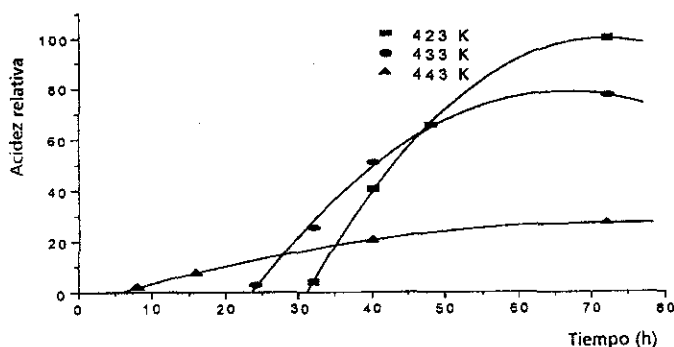


Fig. 5. Acidez relativa en función del tiempo de síntesis.

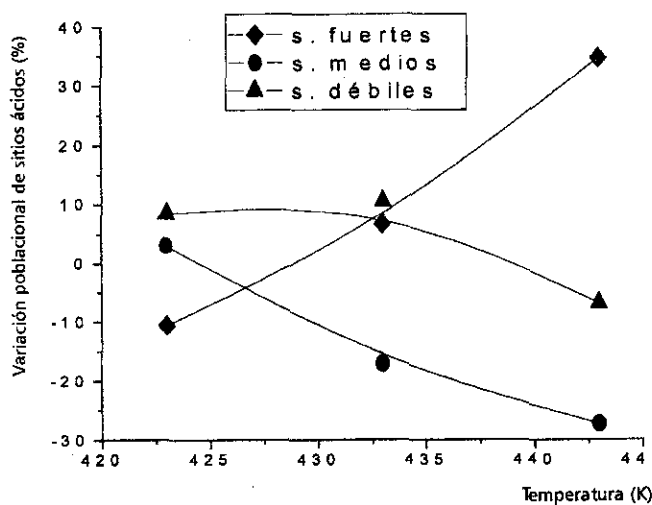


Fig. 6. Variación de la fracción de sitios ácidos tipo B (%) correspondientes a pares de muestras de similares cristalinidades sintetizadas a 423 K (40 y 72 h); 433 K (32 y 72 h) y 443 K (16 y 72 h).

Tabla 1. Acidez correspondiente a pares de muestras de similares cantidades respectivas de fase sintetizadas a diferentes temperatura.

Temperatura (K)	Muestras									
	(a)					(b)				
	Tiempo (h)	α	SF (%)	SM (%)	SD (%)	Tiempo (h)	α	SF (%)	SM (%)	SD (%)
443	48	50,85	46	31,6	7,2	72	81,96	80,6	4	15,3
433	40	44,2	51	42,2	6,7	72	77,4	57,7	25,1	17,1
423	16	51,2	48	44,5	7,2	72	72,98	37,4	47	15,6

Sitios: SF Fuertes. SM Medios. SD Débiles.

Tabla 2. Variación de la cantidad de fase en cada pareja de muestras.

Temperatura (K)	Variación (b - a)		
	SF	SM	SD
		(%)	
443	34,6	-27,4	-7
433	6,7	-17,1	10,4
423	-10,6	2,5	8,4

Diferencias b - a, según tabla 1. Sitios: Fuertes. SM Medios. SD Débiles.

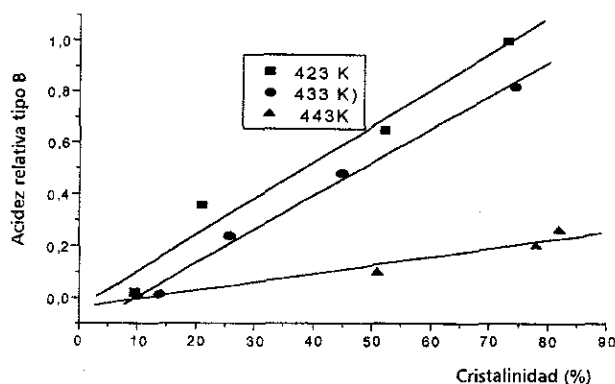
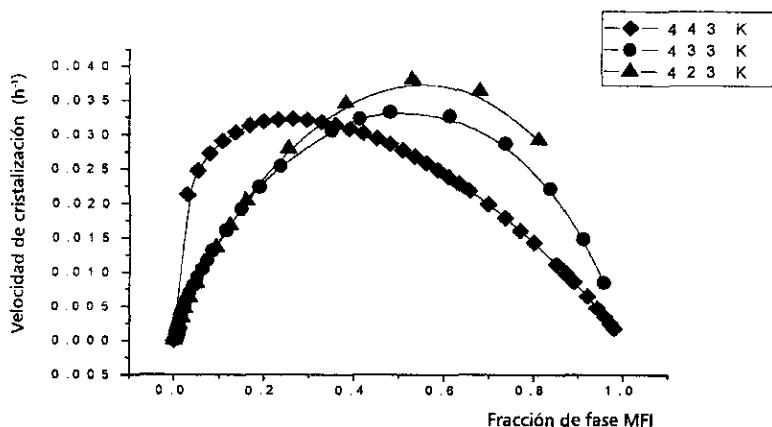

Fig. 7. Variación de la acidez relativa con el contenido de fase.

Tabla 3. Parámetros cinéticos correspondientes a la síntesis de la zeolita tipo ZSM-5 según la ecuación de Avrami-Erofeev.

Parámetros cinéticos	Temperaturas de síntesis (K)		
	443	433	423
k	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$3,43 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-10}$
n	1,4	3,9	5,5


Fig. 8. Variación de la velocidad de cristalización ($d\alpha/dt$) con el contenido de fase.

mación en fase sólida, la velocidad de cristalización es relativamente baja en los momentos iniciales del proceso, pero como se forma una gran cantidad de núcleos, transcurrido cierto tiempo, correspondiente al período de inducción, la velocidad de cristalización crece ostensi-

blemente llegando a alcanzar un valor máximo mayor que a 443 K. Adicionalmente, esto trae como resultado la formación de cristales más pequeños y uniformes, con mayor población de sitios ácidos y mayor uniformidad en la distribución de aluminio en la red.

Cuando el proceso se realiza a 433 K, hay mayor compensación entre ambos mecanismos por lo que en general, se obtienen resultados intermedios respecto a los descritos anteriormente.

CONCLUSIONES

Aunque es posible sintetizar zeolita ZSM-5 en presencia de etanol dentro de un intervalo de temperaturas relativamente grande, la variación de esta variable junto con el tiempo de síntesis, influyen significativamente sobre las propiedades del material obtenido. En general, a temperaturas elevadas se obtienen cristales más voluminosos, menos uniformes y con mayor fortaleza en sus sitios ácidos, pero con menor población total de dichos sitios.

Estos resultados indican que es posible controlar, dentro de ciertos límites, la morfología, el tamaño y la acidez de los cristales de zeolita ZSM-5 sintetizada en presencia de etanol y semillas de crecimiento como direccionadores del proceso, lo que permite seleccionar las condiciones de síntesis más favorables según su destino de aplicación.

BIBLIOGRAFIA

- Breck D. Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use, Wiley (New York), 1974.
- Von Ballmoos R. and Meier W.M. *Nature (London)*, **289**, 782, 1981.
- Derouane E.G., Gilson J.P., Gabelica Z. Mousty Desbuquoit C. and Verbist J. *J. Catal.*, **71**, 447, 1978.
- Kokotalio G.T., Lawton S.L. and Olson D.H. *Nature (London)*, **272**, 437, 1978.
- Scicsery S.M. *Zeolites*, **4**, 202, 1984.
- Gianeto G., Ogura M., de Navarro C.U., Sansare V. and Guisnet M. Síntesis y caracterización de zeolitas ZSM-5 con relaciones Si/Al variables. XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato, México, 1109-1116, 1988.
- Domínguez J.M., Acosta D.R. and Schifters N.I. *J. Catal.*, **83**, 480, 1983.
- Vedrine J.C., Aroux A. *et al.* *J. Catal.*, **59**, 248, 1978.
- Post J.G. And Van Hoff J.H.C. *Zeolites*, **4**, 9, 1984.
- Brandle M., Sawyer J.J. *Am. Chem. Soc.*, **120**, 1556, 1998.
- Chem N. Y. and Garwood W. E. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 185, 1986.
- Anderson *et al.*, Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1984.
- Chen N.H., Garwood W.E., Heck R.H. *Ind. Eng. Chem. Research*, **26**, 706, 1987.
- Chang. *Catal. Review. Sci. Eng.*, **25**, 1, 1983.
- Cortés, Corma, A. *J. Catal.*, **51**, 338, 1978.

16. Lewis, Dawyer F.G. *Oil and gas Journal*, **75**, 40, 1977.
17. Chen, N.Y. And Degman T.F. *Chem. Eng. Prog.*, **84**, 32, 1988.
18. Rollman L.D. and Valyocsik E.W. *Eur. Pat. Appl.*, **21**, 675, 1981.
19. Yamamura M., Chaki K., Wakasaki T., Okado H. and Fujimoto K. *Zeolites*, **14**, 646, 1994.
20. Shukla D. B., Pandya V.P. and Fetting F. *Mat. Chem. and Physics*, **33**, 50, 1993.
21. Derouane E.G., Detremerie S., Gabelica Z. and Blom N. *Applied Catal.*, **1**, 201, 1981.
22. Koslick H. Marcusson P. and Janchen J., *Cryst. Res. Technol.*, **26**, 571, 1991.
23. Jacobs P.A. Carbohiogenic Activity of Zeolites. Elsevier Science. Publications Co., Amsterdam, The Netherlands, 1977.
24. Datka J. J. *Chem. Soc. Faraday I*, **77**, 511, 1981.
25. Vedrine J.C., Derouane E.G., van Hoff J.H.C. *et al. J. Catal.*, **59**, 248, 1979.
26. Yanez E, Papa J., Gianneto G., López M., Galarraga F. *Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. 2, 984-989, 1996.
27. Argauer R.J. and Landolt G.R.. *US Patent* 3,702,886, 1972.
28. Araya A. and Lowe B.M. *Zeolites*, **6**, 111, 1986.
29. Mintova S., Valtchev V. and Kanev I.. *Zeolites*, **13**, 102, 1993.
30. Plank C.J., Rosinski E.J., Rubin M.K. *US Patent* 417 5114, 1979. *US Patent* 4199566, 1980. *US Patent* 4341748, 1982.
31. Narita E., Sato K., Yatabe N. and Okabe T. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 507, 1985.
32. Shiralkar V. P. Clearfiel A.. *Zeolites*, **9**, 363, 1989.
33. Costa E., Uguina M.A., de Lucas A., Blanes J. *J. Catal.*, **107**, 317, 1987.
34. Uguina M.A., de Lucas A., Ruiz F. and Serrano D.P., *Ind. Eng. Chem Res.*, **34**, 451, 1995.
35. Jacobs P.A., Martens J.A. *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolite. Studies in surface science and catalysis*. Vol. 33, Elsevier, 1987
36. Jacobs P.A., Derouane E.G. and Weitkamp J.J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 591, 1981.
37. Chao K.J., Tasi T.C., Chen M.S. and Wang J. *Chem Soc. Faraday Trans.*, **77**, 547, 1981.
38. Coudurier G., Naccache C. and Vedrine J.C. (C.N.R.S.), (France), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1414, 1982.
39. Mintova S., Valtchev V., Vultcheva E. and Veleva S., *Zeolites*, **12**, 210, 1992.
40. Flanigen E.M., Khatami H. and Szymanski H.A. *Adv. Chem. Series.*, **101**, 201, 1991.
41. Jansen J.C., Vander Gaag F.J. and van Bekkum H., *Zeolites*, **14**, 1984.

ACTIVIDADES CIENTIFICAS

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

III TALLER INTERNACIONAL DE PRODUCCION DE ALCOHOLES

"TIPAL 2001"

Del 16 al 19 de abril del 2001.
Centro de Convenciones Plaza América, Varadero.

TEMATICAS: *Producción de alcoholes. Nuevas tecnologías. Producción de bebidas alcohólicas. Etanol combustible. Etanol de lignicelulosa. Tratamiento de residuales en la industria de alcohol. Proceso fermentativo. Destilación. Biotecnología y bioquímica de levaduras con fines alcohólicos.*

CUOTA DE INSCRIPCION: 100,00 USD. Se pagará en el momento de la acreditación en el evento.
COMITE ORGANIZADOR: Ing. Marcelo Enrique Marcet Sánchez.
TELEFONO: (53) (52) 261992. FAX: (53) (52) 253101. E-MAIL: marcelm@quimec.umtz.edu.cu

ANTICORROSION 2001

Del 27 al 30 de noviembre.
Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos".

TEMATICAS: *Enseñanza de la corrosión y protección. Biodeterioro y conservación, corrosión y medio ambiente. Conservación del patrimonio. Corrosión y protección en morteros y hormigones. Productos y servicios anticorrosivos para el turismo. Protección catódica, protección por recubrimientos de pintura. Corrosión electroquímica. Ensayos especiales. Corrosión y protección en la extracción y manipulación del petróleo y gas. Corrosión y protección en la generación y transmisión de electricidad. Nuevos materiales anticorrosivos.*

CUOTA DE INSCRIPCION: 80,00 USD. Se pagará en el momento de la acreditación en el evento.
COMITE ORGANIZADOR: Dr. Carlos A. Echeverría Lage.
TELEFONO: (53) (52) 261013 ext. 226. FAX: (53) (52) 253101.
E-MAIL: carlosel@quimec.umtz.edu.cu; carlosel@cdict.umtz.edu.cu