

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON FÓSFORO
SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ZSM-5 MEDIANTE
RMN DE ²⁹Si, ²⁷Al y ³¹P**

MARIA EUGENIA NIÑO VILLAMIZAR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON FÓSFORO
SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ZSM-5 MEDIANTE
RMN DE ^{29}Si , ^{27}Al y ^{31}P**

MARIA EUGENIA NIÑO VILLAMIZAR

Trabajo de grado para optar el título de Magister en Química

Directores

DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO, QUÍMICO Ph.D
Profesor e Investigador LEAM Universidad Industrial de Santander

ALEXANDER GUZMAN MONSALVE, QUÍMICO Ph.D
Investigador Unidad de Investigación – Instituto Colombiano del
Petróleo- ICP

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013**

*A la fuente de amor,
Al ángel que tuve el honor de tener como madre y que aún me sigue
acompañando, a ellos GRACIAS.*

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia quiero agradecer a Dios, mi fuente de amor, así como a mi familia por su apoyo y motivación constante.

Agradezco inmensamente a mis directores Dr. Daniel Molina y Dr. Alexander Guzman por su asesoría, sus valiosos aportes y confianza en mi trabajo.

Muchas gracias a todos los profesores del postgrado en Química, por todas sus enseñanzas y conocimiento compartido. A Mary Elena Torres del laboratorio de RMN por su paciencia y colaboración durante la realización de este trabajo.

Finalmente, expreso mi enorme gratitud al Instituto Colombiano del Petróleo no sólo por su apoyo económico para la realización de este proyecto, sino también por ser mi escuela y segunda familia a lo largo de estos años de trabajo y formación profesional.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. GENERALIDADES	16
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.2 MARCO TEÓRICO	19
1.2.1 <i>Propiedades catalíticas de las zeolitas.....</i>	<i>19</i>
1.2.2 <i>Acidez en Zeolitas.....</i>	<i>20</i>
1.2.3 <i>Fortaleza de la acidez</i>	<i>22</i>
1.2.4 <i>Zeolita ZSM-5.....</i>	<i>24</i>
1.2.5 <i>Modificación de zeolitas por adición de fósforo.....</i>	<i>27</i>
1.2.5.1 <i>Interacción del fósforo con la zeolita HZSM5.....</i>	<i>29</i>
1.2.5.2 <i>Modelos propuestos de la interacción del Fósforo con la zeolita.....</i>	<i>31</i>
1.2.6 <i>Uso de RMN de estado sólido para investigación de zeolitas.....</i>	<i>33</i>
1.2.7 <i>Relación entre el corrimiento químico y la estructura de la zeolita.....</i>	<i>34</i>
1.2.8 <i>Oligomerización de Olefinas.....</i>	<i>35</i>
2. METODOLOGÍA	39
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	41
2.1.1 <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	<i>42</i>
2.1.2 <i>Fluorescencia de rayos X (FRX).....</i>	<i>42</i>
2.1.3 <i>Espectrometría de Emisión Óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....</i>	<i>43</i>
2.1.4 <i>Área Superficial.....</i>	<i>44</i>
2.1.5 <i>Análisis de Desorción de NH₃ a Temperatura Programada (TPD).....</i>	<i>45</i>
2.2 IMPLEMENTACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA MAS NMR.....	46
2.3 TOMA DE ESPECTROS RMN A LAS MUESTRAS DE ZEOLITA HZSM-5	46
2.4 DETERMINACIÓN DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS EN LOS ESPECTROS RMN DE LAS ESPECIES DE ALUMINIO Y SILICIO	47
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	48
3.2 RESULTADOS ANÁLISIS ELEMENTAL.....	48
3.3 RESULTADOS PROPIEDADES TEXTURALES	50
3.4 RESULTADOS ACIDEZ TOTAL POR TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESORCIÓN DE AMONIACO (TPD-NH ₃).....	55
3.5 RESULTADOS RMN	60
3.5.1 <i>Resultados cuantificación de espectros MAS RMN.....</i>	<i>60</i>
3.5.2 <i>Espectros de ²⁷Al MAS RMN Muestras modificadas por Impregnación</i>	<i>60</i>
3.5.3 <i>Espectros de ²⁷Al MAS RMN Muestras modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.....</i>	<i>68</i>
3.5.4 <i>Espectros de ²⁹Si MAS RMN muestras modificadas por impregnación.....</i>	<i>72</i>
3.5.5 <i>Espectros de ²⁹Si MAS RMN muestras modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.....</i>	<i>76</i>
3.5.6 <i>Espectros de ³¹P MAS RMN Muestras modificadas por Impregnación.....</i>	<i>80</i>

3.6 DESEMPEÑO CATALÍTICO	84
3.6.1 Conversión de propileno, zeolitas modificadas por Impregnación.....	85
3.6.2 Selectividad, zeolitas modificadas por Impregnación.....	88
3.6.3 Conversión de propileno, zeolitas modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.....	89
Figura 34. Porcentaje de conversión de propileno, Formulación 1 por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.....	89
3.6.4 Selectividad, zeolitas modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	91
4. CONCLUSIONES.....	92
5. RECOMENDACIONES	94
BIBLIOGRAFIA.....	95

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Características estructurales de la zeolita ZSM5	27
Tabla 2. Características de las series de muestras analizadas.....	41
Tabla 3. Condiciones de medición de los espectros de Resultados de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P MAS RMN.	47
Tabla 4. Resultados Análisis Elemental de las muestras de zeolita HZSM-5	49
Tabla 5. Resultados caracterización textural de las muestras de zeolita HZSM5.....	51
Tabla 6. Resultados de Acidez Total medida por TPD de amoniacó y de Acidez Total calculada a partir de la unidad de celda de la zeolita HZSM5.	55
Tabla 7. Intensidades relativas de las especies de Al y Si identificadas en los espectros de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P	61
Tabla 8. Parámetros de reacción de Oligomerización de propileno	85

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de acidez en zeolitas.	21
Figura 2. Concepto “Next-Nearest Neighbor- NNN”	23
Figura 3. Estructura de la zeolita ZSM-5. a) Unidades Secundarias, b) Cadenas, c) Planos estructurales, d) Estructura Tridimensional.....	25
Figura 4. Modelos propuestos para la interacción del fósforo con los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita ZSM5, propuestos por diferentes grupos de investigación (a) Vedrine y Kaeding, (b) Lercher, (c) y (d) Blasco y Corma.	31
Figura 5. Modelos recientes de la interacción del fósforo con los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita ZSM5, propuestos por (a) Damoradan y Cabral, (b) Nianhua Xue.	32
Figura 6. Esquema de reacción de la oligomerización catalizada por ácidos de Lewis.....	36
Figura 7. Esquema de reacción catalizada por ácidos de Brønsted para producir oligómeros ramificados.....	37
Figura 8. Esquema de reacción catalizada por ácidos de Brønsted para producir oligómeros lineales.....	37
Figura 9. Difractómetro de rayos X.	42
Figura 10. Espectrómetro secuencial de rayos X.	43
Figura 11. Espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES).....	44
Figura 12. Equipo Micromeritics ASAP 2020.....	45
Figura 13. Analizador Micromeritics TPD/TPR 2900.....	46
Figura 14. Graficas de correlación del contenido de fósforo versus el área superficial BET en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.	53
Figura 15. Graficas TPD de las zeolitas modificadas por impregnación. a) Formulación 1. b) Formulación 2.	56
Figura 16. Graficas de correlación del contenido de FÓSFORO versus la acidez total medida por TPD en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.	58
Figura 17. Graficas TPD de las zeolitas modificadas adición en el gel de síntesis. a) Formulación 1. b) Formulación 2.....	59
Figura 18. Espectros ²⁷ Al MAS RMN de la formulación 1, método de impregnación.	62
Figura 19. Espectros ²⁷ Al MAS RMN de la formulación 2, método de impregnación.	63

Figura 20. Graficas de correlación del contenido de fósforo versus el área del aluminio tetraédrico en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.	65
Figura 21. Graficas de correlación del área del aluminio tetraédrico versus la acidez total medida por TPD en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.	66
Figura 22. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 1, método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	69
Figura 23. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 2, método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	70
Figura 24. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 1, modificadas por impregnación.	72
Figura 25. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 2, modificadas por impregnación.	73
Figura 26. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 1, modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	76
Figura 27. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 2, modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	77
Figura 28. Graficas de correlación de la relación Si/Al versus el área de las especies tipo $\text{Si}(\text{OSi})_4$. a) Formulación 1. b) Formulación 2.....	78
Figura 29. Espectros ^{31}P MAS RMN de la formulación 1, modificadas por impregnación.	80
Figura 30. Espectros ^{31}P MAS RMN de la formulación 2, modificadas por impregnación	81
Figura 31. Porcentaje de conversión de propileno - Formulación 1, método impregnación	85
Figura 32. Porcentaje de conversión de propileno - Formulación 2, método impregnación.	86
Figura 33. Graficas de correlación del área de las especies tipo Al-O-P versus el porcentaje de conversión de propileno de las formulaciones 1 y 2, método impregnación. a) Formulación 1. b) Formulación 2.....	87
Figura 34. Porcentaje de conversión de propileno, Formulación 1 por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	89
Figura 35. Porcentaje de conversión de propileno, Formulación 2 por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.	90

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON FÓSFORO SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ZSM-5 MEDIANTE RMN DE ²⁹Si, ²⁷Al y ³¹P*

Niño María Eugenia, Molina Daniel**, Guzmán Alexander***

Palabras claves: RMN Estado-sólido, Modificación ZSM-5; Ácido Fosfórico; Oligomerización alquenos.

En esta investigación, series de zeolitas ZSM-5 con diferentes relaciones molares Si/Al y fósforo fueron modificadas por métodos hidrotérmicos. La incorporación de fósforo fue llevada a cabo por impregnación y por adición en el gel de síntesis. Los catalizadores fueron estudiados por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con “Magic Angle Spinning” (MAS) de ²⁷Al, ²⁹Si y ³¹P y otras técnicas de caracterización que incluyeron “X Ray Diffraction” (XRD), Adsorción de nitrógeno (N₂ adsorption), “Temperature Programmed Desorption” de amoníaco (NH₃-TPD) and Fluorescencia de Rayos X (FRX). La evaluación catalítica fue realizada con la oligomerización de propileno, la cual representa una ruta importante para la producción de gasolina y combustibles destilados.

Los cambios estructurales de las zeolitas ZSM-5 modificadas con ácido fosfórico fueron estudiados por la técnica MAS RMN de estado sólido y fueron evidenciados varios tipos de aluminio, silicio y fósforo. Los resultados también revelaron que la estructura de las zeolitas ZSM-5 fueron desaluminizadas con el incremento del contenido de fósforo para las modificadas por el método de impregnación. Finalmente, las pruebas de actividad catalítica junto con NH₃ TPD y las otras técnicas aplicadas en este estudio, han claramente evidenciado que la modificación con fósforo por adición en el método de gel de síntesis puede impactar apreciablemente el desempeño catalítico de la zeolita ZSM-5 en la oligomerización de olefinas para producir hidrocarburos en el rango de gasolina, Diesel y lubricantes.

La modificación hace más promisorio al catalizador para la reacción de oligomerización de alquenos para la producción de gasolina y combustibles destilados debido al mejoramiento en su comportamiento catalítico.

*Proyecto de Grado

**Profesor e Investigador LEAM Universidad Industrial de Santander

**Investigador Unidad de Investigación – Instituto Colombiano del Petróleo- ICP

TITLE: STUDY OF THE MODIFICATION EFFECT WITH PHOSPHORUS ON THE STRUCTURE OF ZSM-5 ZEOLITE BY ²⁹Si, ²⁷Al and ³¹P NMR*

Niño María Eugenia, Molina Daniel**, Guzmán Alexander***

Keywords: Solid-state NMR; ZSM-5 Modification; Phosphoric acid; Alkenes Oligomerization.

In this research, a series of ZSM-5 zeolites with different Si/Al molar ratios and P- were modified by hydrothermal methods. The phosphorus incorporation was carried out by impregnation and by addition in the synthesis gel. Catalysts were studied by ²⁷Al, ²⁹Si y ³¹P Magic Angle Spinning (MAS) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and other characterization techniques that included X Ray Diffraction (XRD), N₂ adsorption, NH₃-Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) and X Ray Fluorescence (XRF). Catalytic test was performed with propylene oligomerization which represents an important route for production of gasoline and distillate fuels.

Structural changes of ZSM-5 zeolites modified with phosphoric acid were studied by solid-state MAS NMR technique and were evidenced several types of aluminium, silicon and phosphorus. The results also revealed that the structure of ZSM-5 zeolites was dealuminized with increasing P loadings for the zeolites modified by impregnation method. Finally, catalytic activity tests along with NH₃ TPD and the other techniques applied in this study have clearly evidenced that the modification with phosphorous by addition in the synthesis gel method can impact appreciably the catalytic performance of ZSM-5 in the oligomerization of olefins to produce hydrocarbons in the range of gasoline, Diesel and lubricants.

The modification makes be most promising the catalyst for oligomerization of alkenes reaction for production of gasoline and distillate fuels due the improvement in their catalytic behavior.

*Proyecto de Grado

** Profesor e Investigador LEAM Universidad Industrial de Santander

***Investigador Unidad de Investigación – Instituto Colombiano del Petróleo- ICP

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de Diesel a nivel mundial, unido a las exigencias ambientales relativas a disminuir de los combustibles automotores los materiales contaminantes como el azufre y los hidrocarburos poliaromáticos, ha obligado a los refinadores a buscar alternativas diferentes de los procesos tradicionales de destilación de crudo, con el fin de aumentar la producción de Diesel y mejorar su calidad.

Para tal efecto, la oligomerización de olefinas livianas se presenta como una ruta alternativa para la producción de combustibles en los rangos de la gasolina (C_5 - C_{10}) y el diesel (C_{10} - C_{20}), libres de azufre y compuestos aromáticos; que consiste en una reacción catalizada involucrando catalizadores ácidos, específicamente zeolitas.

La zeolita ZSM-5 comúnmente utilizada en este proceso, se basa en aluminosilicatos sintéticos con alto contenido de silicio y un bajo contenido de aluminio, lo cual le confiere características ácidas; con una estructura de canales única y tamaño de poro, medio (5.5 \AA) [12].

Estas características particulares le proporcionan estabilidad hidrotérmica y ácida, convirtiéndola en un catalizador muy apropiado cuando se requieren altas selectividades de forma, como es el caso del proceso de oligomerización de alquenos livianos (propileno/butileno), para la producción de Diesel. Sin embargo, a pesar de su reconocida estabilidad, esta zeolita tiene como desventaja una significativa velocidad de desactivación debida a la deposición de coque, aunque menos severa que en zeolitas de poro más grande; el cual se forma bien sea, durante las reacciones posteriores de oligomerización y deshidrogenación de hidrocarburos, o a partir del cracking catalítico de especies de cadena larga [23].

También es sabido que la desaluminación de zeolitas regula la fuerza ácida de los sitios catalíticos de Brønsted, reduciendo su concentración, dando como resultado la disminución de la velocidad del proceso de formación de coque [30,15,11]. A partir de este conocimiento, se utiliza el tratamiento de la zeolita HZSM5 con ácido fosfórico (H_3PO_4) para favorecer la desaluminación de la red. Adicionalmente, se ha encontrado que el ácido fosfórico bloquea los sitios ácidos superficiales, favoreciendo la formación de productos lineales [6], lo cual es de gran interés para el proceso de obtención de Diesel a partir de la oligomerización de olefinas livianas.

Una vez que las zeolitas han sido modificadas, es necesario determinar e investigar acerca del grado de desaluminación, así como los cambios estructurales llevados a cabo, para lo cual la técnica de Resonancia Magnética Nuclear-RMN de estado sólido de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P , utilizando Spinning de Angulo Mágico (MAS RMN), ha sido extensamente aplicada, porque permite determinar los tipos de aluminio (estructural y no estructural) presentes en estos materiales, los cuales están directamente relacionados con la naturaleza del sitio ácido (Brønsted ó Lewis) presente en las zeolitas, así como su cuantificación.

Bajo este contexto, el Instituto Colombiano del petróleo en convenio con algunas universidades viene desarrollando una serie de trabajos de investigación en el área de los catalizadores basados en zeolitas del tipo ZSM-5, modificadas principalmente con ácido fosfórico; con los cuales se busca tener una mejor claridad y entendimiento en los aspectos relacionados con la síntesis, modificación, caracterización, funcionamiento, uso y desempeño de este tipo de catalizadores en procesos petroquímicos como la oligomerización de alquenos para la obtención de combustibles.

El presente trabajo de investigación complementa, a la vez consolida los datos de estudios anteriores realizados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en conjunto con la Universidad de Antioquia, en el cual se obtuvieron varias series de zeolitas HZSM5 modificadas con ácido fosfórico (H_3PO_4) por dos métodos diferentes; uno de ellos por impregnación y el otro, adicionando el ácido fosfórico desde el gel de síntesis.

Esta investigación se enfocó específicamente en estudiar los cambios estructurales ocurridos en la zeolita HZSM5 gracias a la modificación con el ácido fosfórico, utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear-RMN de estado sólido de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P , con Spinning del Angulo Mágico (MAS RMN). Se analizaron por MAS RMN tanto las zeolitas sin modificar como las zeolitas modificadas, con el fin de comparar los cambios en su estructura y relacionarlos con las áreas relativas obtenidas a partir de la cuantificación de los espectros de RMN, junto a otros parámetros como el análisis elemental, la acidez por desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD), las propiedades texturales y la actividad catalítica en el proceso de oligomerización de propileno.

1. GENERALIDADES

En los procesos de refinación, petroquímica y síntesis orgánica fina, las zeolitas en su forma protónica son catalizadores de gran importancia. Los desarrollos de nuevas estructuras y aplicaciones, las posicionan en un lugar destacado para la investigación científica.

La zeolita HZSM-5 presenta propiedades únicas de selectividad de forma y acidez. Esta zeolita tiene una abertura de poro medio (5.5 Å), la cual restringe el acceso de hidrocarburos ramificados y cíclicos en sus poros, pero permite el ingreso de cadenas lineales, por esta razón ha sido el catalizador más ampliamente estudiado y

utilizado para la oligomerización de olefinas livianas debido a que los sitios ácidos de Brønsted en el interior de su canales son los responsables para la producción de oligómeros lineales [23]. Sin embargo, la zeolita HZSM-5 no es muy estable bajo severas condiciones hidrotérmicas por largos periodo de tiempo; así que la incorporación de cationes multivalentes, tales como elementos de tierras raras, o modificación por impregnación con ácido fosfórico (H_3PO_4) es normalmente usada para mejorar la estabilidad hidrotérmica de la red, así como para preservar la actividad y selectividad [17].

Varios estudios han mostrado que la HZSM5 modificada con ácido fosfórico no sólo presenta una notable mejora en su estabilidad hidrotérmica, sino que además tiene un efecto positivo sobre la acidez del catalizador, especialmente la acidez de Brønsted [13,19,20].

También se ha encontrado que los sitios ácidos existentes sobre la superficie exterior de la zeolita HZSM5 conducen a productos más ramificados, por esta razón se han realizado procesos de desactivación de la acidez superficial de la HZSM5 por tratamiento de la superficie del catalizador con compuestos voluminosos con el objetivo de obtener productos más lineales [23,28]. Otras investigaciones han demostrado que la incorporación de fósforo no sólo modifica la acidez sino también el proceso de difusión de las moléculas en el sistema de canales de la zeolita [15], lo cual también favorecería la formación de productos lineales.

En definitiva, la modificación de la zeolita HZSM5 con ácido fosfórico (H_3PO_4), utilizada en el proceso de oligomerización de olefinas livianas para la obtención de Diesel, le proporciona al catalizador control en el crecimiento de cadenas ramificadas (con el fin de

obtener un buen índice de cetano), así como la estabilidad necesaria durante el proceso de regeneración del mismo.

1.1 Planteamiento del problema

Conocer la estructura del catalizador, con respecto al tipo de aluminio estructural (tetraédrico u octaédrico), relación Si/Al y naturaleza del sitio ácido (Brønsted ó Lewis), permite a su vez, una mejor comprensión de su actividad y selectividad catalítica, de vital importancia en la optimización del proceso petroquímico, así como en la determinación de la eficiencia del catalizador [41].

Empleando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear-RMN de estado sólido, de ^{29}Si , ^{27}Al y ^{31}P , se estudió el efecto del fósforo sobre la estructura de la zeolita ZSM-5 modificada por dos métodos de incorporación diferentes (por impregnación o por adición desde el gel de síntesis).

La técnica RMN es considerada una poderosa herramienta analítica en la elucidación estructural de zeolitas, debido a los avances en el desarrollo de nuevas técnicas experimentales, la utilización de campos magnéticos más altos, así como una más rápida rotación de la muestra y secuencias de pulsos que contribuyen a mejorar tanto la resolución como la sensibilidad, permitiendo el registro de espectros de RMN de estado sólido de altas calidades. Otra ventaja es que los átomos que contribuyen a la caracterización de la estructura local de los sitios ácidos de Brønsted en las zeolitas exhiben isótopos asequibles a investigaciones de RMN de estado sólido multinuclear como son ^{29}Si , ^{27}Al y ^{31}P [35].

Dentro de las técnicas experimentales para obtener espectros de RMN de estado sólido, de alta resolución se encuentra la Rotación del Angulo Mágico (MAS, por su sigla en inglés “*Magic Angle Spinning*”); que consiste en rotar la muestra rápidamente, un ángulo

de $\theta = 54.7^\circ$ en relación al eje del campo magnético externo B_0 . Con esta técnica se elimina el efecto de las interacciones dipolares, así como las cuadrupolares de primer orden y la anisotropía de desplazamiento químico (CSA) puede ser reducida a sus valores isotrópicos [34].

En la presente investigación se estudiaron por MAS-RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P cuatro series de zeolitas del tipo ZSM-5, para un total de 22 muestras obtenidas a partir de dos formulaciones diferentes y con diferentes relaciones Si/Al, a las cuales se les incorporó ácido fosfórico en cantidades variables, utilizando los métodos de impregnación y el de adición del ácido fosfórico desde el gel de síntesis. El análisis de los espectros de las muestras de zeolita evaluadas permitió identificar el aluminio de la red coordinado tetraédricamente, el aluminio extrared hexacoordinado, así como las especies de silicio y fósforo presentes en las muestras de zeolita ZSM5 con sus correspondientes áreas relativas, que junto a otros parámetros de caracterización como el análisis elemental, resultados de acidez por TPD, las propiedades texturales y el desempeño catalítico en el proceso de oligomerización de propileno, permitieron obtener algunas correlaciones gráficas.

1.2 Marco Teórico

1.2.1 Propiedades catalíticas de las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una disposición tridimensional polimérica de unidades tetraédricas de SiO_2 y AlO_4 unidas a través de oxígenos compartidos [9], que debido a sus propiedades catalíticas han sido ampliamente usadas en diversos procesos industriales [19].

Las propiedades de una zeolita dependen de la topología de su

estructura, el tamaño, la forma, la accesibilidad de sus canales, la localización de la carga y el tamaño de sus cationes dentro de la red, así como la presencia de fallas o material ocluido, el ordenamiento de los átomos T (T: átomos de silicio o aluminio) y el ambiente local de estos átomos [12].

En términos generales los catalizadores basados en zeolitas tienen las siguientes propiedades: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad catalítica se debe a la presencia de sitios ácidos en la zeolita. La selectividad catalítica es definida por: el tipo de zeolita, el tipo del sitio ácido (Brönsted o Lewis), por la fortaleza, la concentración y la distribución de éstos sitios, por la distribución del tamaño de poro de la zeolita y de la matriz, por el área superficial, por la actividad de la matriz, por la presencia de aditivos y por el contenido de metales contaminantes.

Por último, la estabilidad determina el tiempo de vida útil del catalizador y depende de la composición y las características estructurales de los componentes del catalizador [40].

1.2.2 Acidez en Zeolitas

La importancia catalítica de las zeolitas está generalmente relacionada a sus sitios ácidos, que pueden ser de tipo Brönsted o de tipo Lewis [38,43].

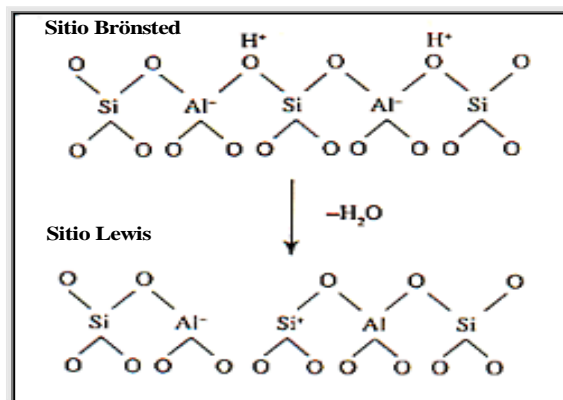
Cuando todos los iones del enrejado son silicio, la zeolita tiene la composición SiO_2 y se trataría de un polimorfo de cuarzo. Los sitios ácidos Brönsted son generados cuando el silicio, el cual tiene una valencia formal de 4, es reemplazado por un átomo de un metal con una valencia inferior, el más común es el reemplazo del silicio por el aluminio con una valencia formal de 3. La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica negativa local que se traduce en centros ácidos, la cual es balanceada por protones a

través del oxígeno que conecta al átomo de aluminio con un silicio vecino, obteniéndose un ambiente químicamente estable [43].

Los sitios de Brönsted de más alta fortaleza acida están constituidos por los hidroxilo (OH^-) denominados “puente” que son los enlazados al silicio y aluminio de la red y generalmente se encuentran localizados en el interior de los canales de la zeolita, mientras que los sitios ácidos de Lewis y los grupos silanol, débilmente ácidos son generalmente encontrados sobre la superficie externa [7,21].

La acidez Lewis, es atribuida principalmente al aluminio no-estructural (extra red) y/o a la presencia de grupos Al^{3+} (defectos) en la estructura y es originada mediante la deshidratación de dos sitios Brönsted (por tratamientos térmicos) y a cationes de aluminio con estado de oxidación +3 (Al^{3+}) tal como se observa en el esquema de la figura 1. La disminución de los sitios Brönsted y por tanto el aumento de los Lewis empiezan a los 823 K. Se ha encontrado que los sitios ácidos más fuertes son los que primero se retiran de la estructura. Sin embargo, la mayoría de los sitios Lewis pueden ser re-hidratados por la adición de agua regenerando el sitio Brönsted [34].

Figura 1. Tipos de acidez en zeolitas.



Tomada de Humphries A, Harris D, O'Connor P. The Nature of Active sites in Zeolites Influence on Catalyst Performance. Studies in Surface Science and Catalysis. 1993, 7: 41-82

El aluminio extra red se origina durante los tratamientos hidrotérmicos, en la preparación de la zeolita o cuando el catalizador es sometido a las condiciones severas del regenerador. Este tipo de aluminio afecta la actividad, la selectividad y la estabilidad de la zeolita; sin embargo, el mecanismo de acción es objeto de numerosos estudios y controversias.

A medida que el tratamiento hidrotérmico es de mayor severidad (mayor temperatura y/o mayor tiempo de exposición al vapor) el grado de desaluminización es mayor, lo cual, incrementa el aluminio no-estructural, disminuye el tamaño de la celda unitaria (UCS) y aumenta la relación Si/Al de la estructura [40].

1.2.3 Fortaleza de la acidez

Se ha demostrado que las propiedades ácidas de los sitios de Brönsted dependen de la estructura de la zeolita, del contenido y la distribución de aluminio, y del ambiente definido por los canales de zeolita y/o geometrías del enrejado [43].

La fortaleza de cada sitio es principalmente afectada por la concentración del aluminio en la primera esfera de coordinación del sitio y del ángulo del enlace Si-O-Al debido a que los átomos de aluminio inducen un mayor grado de donación de electrones que los átomos de silicio, produciendo una mayor carga al oxígeno e interacción protón-oxígeno, así que a medida que el número de aluminios vecinos incrementa, se reduce la fortaleza del sitio ácido [4, 38].

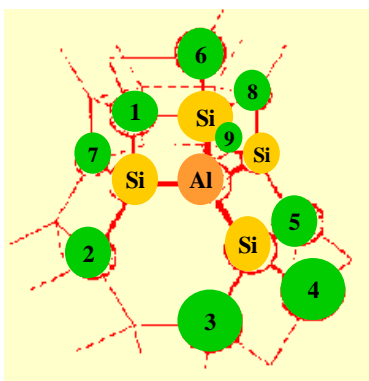
Concepto “Next-Nearest Neighbor-NNN”.

Para tener una mejor claridad acerca del efecto de la concentración del aluminio, es necesario conocer el concepto propuesto por Demsey, Mikovsky y Marshall [9], para estimar el comportamiento ácido de las zeolitas. Estos investigadores sugirieron que la fortaleza ácida de una zeolita está relacionada con la distribución de los átomos de aluminio en la red.

Partiendo de la “Regla de Lowenstein”, que establece que los iones aluminio no pueden ocupar tetraedros vecinos, principio de exclusión que deriva de la carga negativa formada alrededor de los dos tetraedros produciendo efectos repulsivos [21]; por lo tanto cada aluminio sólo puede estar rodeado de cuatro átomos de silicio denominados “nearest neighbors” (NN).

Estos cuatro sitios de silicio, a su vez están conectados a 9 átomos, como se muestra en la figura 2, que pueden ser de silicio o de aluminio y son conocidos como “next-nearest neighbors” (NNN). Un aluminio sin átomos de aluminios adyacentes en la segunda esfera de coordinación, se conoce como 0-NNN y uno que se encuentra rodeado por 4 aluminios es 4-NNN [9,38].

Figura 2. Concepto “Next-Nearest Neighbor- NNN”



Tomada de Scherzer J. Correlation between Catalyst Formulation and Catalytic Properties. Studies in surface science and catalysis. 1993, 76: 145-182

La fortaleza del sitio ácido obedece el siguiente orden: 0-NNN>1-NNN>2-NNN>3-NNN. Es decir que al disminuir el aluminio estructural, también disminuye la densidad de los sitios ácidos y la acidez total de la zeolita, a pesar de que la fortaleza del sitio aumenta. Esto se refleja en un aumento de la relación Si/Al de la estructura y a una disminución de la actividad. La acidez más fuerte proviene del aluminio estructural que no tiene aluminio adyacente (0-NNN) y estos sitios se denominan “superácidos” [40]. Cabe aclarar que en una zeolita ZSM5 la concentración de átomos de aluminio se puede modificar variando solamente las condiciones de síntesis, sin necesidad de someterla a tratamientos de desaluminación [42].

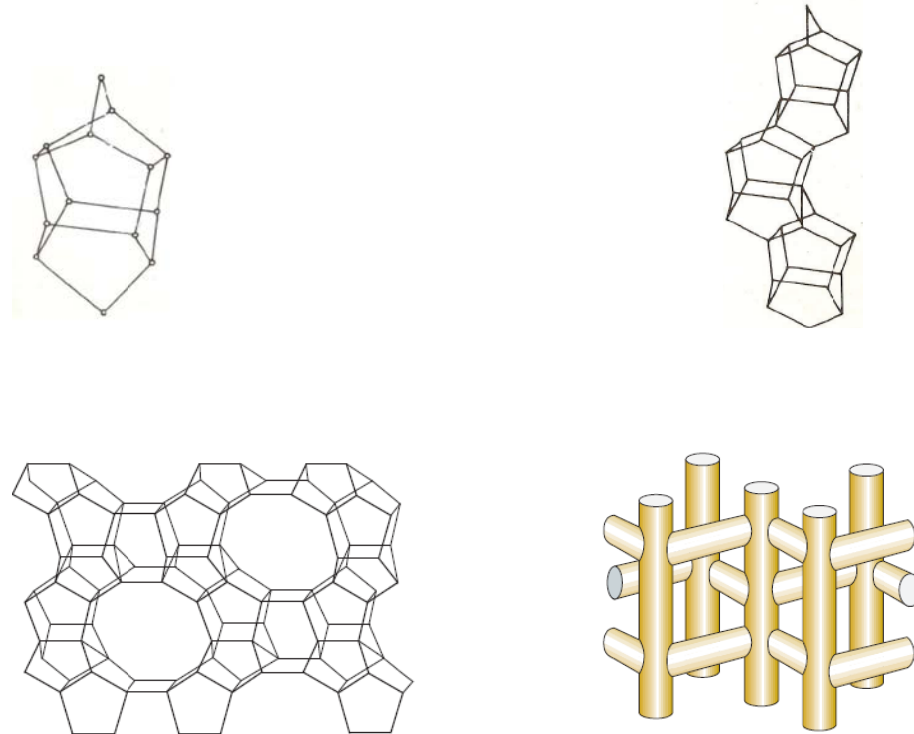
1.2.4 Zeolita ZSM-5

La zeolita sintética ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil No.5), con una estructura tipo MFI, fue desarrollada por Mobil Oil en un esfuerzo por obtener zeolitas de poro medio, con una alta relación Si/Al, que tuvieran mejor selectividad y estabilidad térmica, hidrotérmica y ácida. Esta zeolita pertenece al grupo pentasil, con una unidad estructural que contiene doce unidades fundamentales (SiO_4 ó AlO_4), enlazadas a través de los oxígenos, como se observa en la figura 3 (a); las cuales se unen por las aristas formando dos tipos de cadenas a lo largo del eje Z, según la figura 3 (b).

Las cadenas relacionadas por un espejo plano perpendicular a Y, son conectadas a lo largo de este eje para dar la característica capa pentasil YZ mostrada en la figura 3 (c). La estructura de esta zeolita contiene dos sistemas de canales que se interceptan, uno sinusoidal

que va paralelo a (001) y el otro recto y paralelo a (010) como se observa en la figura 3 (d) [12].

Figura 3. Estructura de la zeolita ZSM-5. a) Unidades Secundarias, b) Cadenas, c) Planos estructurales, d) Estructura Tridimensional



Tomada de Bhatia, S. Zeolite Catalysis: Principles and Applications. CRC Press, Inc. 1990: 14-17.

El sistema de canales recto es de sección elíptica ($5.7 \times 5.1 \text{ \AA}$) y el sistema sinusoidal es de sección casi circular ($5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$), no hay cavidades, sólo intercepciones y es este el lugar donde se dispone de más espacio para que ocurra la reacción.

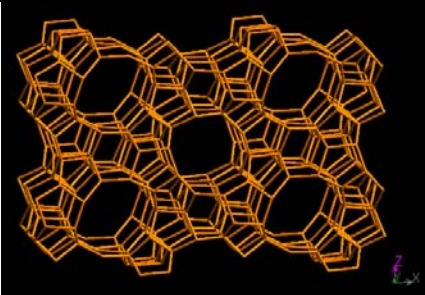
Esta uniformidad de poro, estructura bien definida y ausencia de

largas supercavidades con aperturas de tamaño más pequeño, permiten que la zeolita ZSM5 actúe como un tamiz molecular tanto de los reactivos como de los productos y es por esto que es altamente utilizada en procesos petroquímicos que precisan elevadas selectividades [42]. Estos factores geométricos retrasan la formación de hidrocarburos polinucleares responsables del coque.

La combinación de sus propiedades ácidas, selectividad de forma y baja formación de coque son las responsables para la exitosa aplicación industrial de los catalizadores basados en zeolitas ZSM5 en procesos tales como producción de petroquímicos (etilbenceno y p-xileno), Forming-M para mejorar el octanaje de gasolinas reformadas, Dewaxing de destilados medios y aceites lubricantes, producción de gasolina a partir de metanol y la oligomerización de olefinas livianas para la producción de combustibles [4,19]. También es ampliamente usada como aditivo en catalizadores FCC para mejorar el octano de la gasolina.

En la tabla 1 se presentan los detalles estructurales de la zeolita ZSM5 [2].

Tabla 1. Características estructurales de la zeolita ZSM5

Nombre del material	HZSM-5
Tipo de estructura	MFI
Composición de la celda unitaria ZSM-5	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \sim 16\text{H}_2\text{O}$ donde $n < 27$
Composición Silicalita	$\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$
Geometría	Sistema ortorrómbico $a=20$ $b=19.9$, $c=13.4$, angstroms
Grupo espacial	P_{nma}
Forma y diámetro de los canales	Ovalado, 5.3 x 5.6 Å
Vista de la estructura	

1.2.5 Modificación de zeolitas por adición de fósforo

La modificación de zeolitas se realiza con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas, buscando suprimir reacciones secundarias que se presentan sobre la superficie externa, desactivando o bloqueando los sitios ácidos localizados en la superficie y/o dificultando la difusión de productos indeseados en los poros de la zeolita, por el ingreso del fósforo al sistema de canales formado una barrera de transporte para la difusión de las moléculas, al estrechar las aberturas de los poros [13,19].

Los anteriores efectos se pueden combinar para dar un catalizador con selectividad mejorada muy útil en el proceso de oligomerización de olefinas livianas, en donde se favorece la formación de productos lineales para obtención de Diesel.

Dentro de los métodos empleados para la modificación de la acidez de zeolitas se destacan el intercambio iónico, el tratamiento con vapor para desaluminizar la red y la modificación con compuestos que contienen fósforo. Este último, es un método ampliamente usado para mejorar las propiedades catalíticas de la zeolita ZSM5 tales como estabilidad hidrotérmica, selectividad de forma, control de la acidez e incremento en la tendencia anti-coque en variedad de reacciones como: reacciones de metanol a olefinas, alquilación de tolueno con metanol, cracking de olefinas C4 y cracking de n-hexano y gasóleo, así como aditivos para FCC [10].

En general, se ha encontrado que las interacciones de los compuestos de fósforo con la zeolita producen los siguientes efectos [16,29,36]:

1. Control de la acidez
2. Disminución del tamaño de los canales
3. Bloqueo de los sitios ácidos sobre la superficie externa.
4. Desaluminación de la zeolita con formación simultánea de diferentes compuestos conteniendo fósforo y/o aluminio dentro del sistema de poros

Para tales efectos, el fósforo puede ser introducido en la zeolita a partir de varios compuestos, de los cuales los más frecuentemente usados son el ácido fosfórico (H_3PO_4), el fosfato ácido de amonio ($NH_4H_3PO_4$), el tricloruro de fósforo (PCl_3), el trimetil fosfito ($P(OCH_3)_3$) y la trifenilfosfina ($P(C_6H_5)_3$). La cantidad óptima a adicionar depende de la relación Si/Al de la zeolita y del tipo de reacción en la cual va a ser utilizado el catalizador [29].

1.2.5.1 Interacción del fósforo con la zeolita HZSM5

A pesar de la aplicación extendida del proceso de modificación de la HZSM5 con fósforo, aún no es clara la interacción molecular del ácido orto-fosfórico con la zeolita y aunque existe un acuerdo general sobre la estabilización del aluminio de la red por adición de fósforo, todavía hay controversia de cómo interactúa con la zeolita y si ocupa o no posiciones de la red [6, 13, 15, 20]. Más aún cuando se tienen dos diferentes métodos de modificación como en este caso, en el que se cuenta con un tratamiento de impregnación realizado post-síntesis y otro con la adición de la fuente de fósforo desde el mismo gel de síntesis.

La mayoría de los trabajos sugieren una posible interacción del fósforo con la red de la zeolita, especialmente a través del aluminio; con la formación de fosfatos de aluminio extrared amorfos o fosfatos de aluminio cristalinos con el aluminio removido de la red, que puede operar en dos maneras opuestas; de una parte bloqueando parcialmente el poro y disminuyendo la acidez por interacción con el fósforo y por otra parte enmascarando el aluminio de la red por medio del fósforo para protegerlo de la desaluminación durante el tratamiento hidrotérmico. Un balance entre estos dos factores sería necesario para optimizar la actividad catalítica de la ZSM5 hacia la reacción deseada [6,13, 15, 20].

La formación de fosfatos de aluminio del tipo tetraédrico (formando parte de la red) serían los responsables de la creación de nuevos sitios ácidos y de la protección de la acidez de la red; sin embargo el efecto positivo de estas especies empieza a disminuir a más altas cargas de fósforo debido a que pasarían a posiciones extra-red. Los resultados obtenidos por Lee Yun-Jo y colaboradores [10], permitieron establecer que la cantidad adecuada para tener un efecto óptimo, es de una relación P/Al de alrededor de 1.05 y que a

más altas cantidades de fósforo, los polifosfatos son las especies dominantes causando pérdidas en el volumen de poro, área superficial y acidez fuerte, lo cual conduce a menores actividades catalíticas.

También se ha mencionado que nuevos sitios ácidos e hidrotérmicamente estables se forman durante el tratamiento con vapor a través de la interacción de las especies de fósforo con nidos de silanol expuestos sobre la zeolita debido a la desaluminación, sugiriendo que las especies de fósforo incorporadas, estabilizadas por algunas especies de aluminio extrared serían las responsables tanto del mejoramiento de la estabilidad ácida como de la significativa mejora en el desempeño catalítico, lo cual significa que las especies de fósforo formadas refuerzan la estructura de la zeolita y previenen la desaluminación [20].

De otra parte, algunos autores proponen que el fósforo puede reemplazar los átomos de Si de la red formando especies $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$, mientras que otros apoyan la teoría de que el único modo en que el fósforo puede interactuar con los átomos T (T: átomos de silicio o aluminio) es a través de la formación de fosfatos de aluminio extrared amorfos o fosfatos de aluminio cristalinos con el aluminio removido de la red [11, 16].

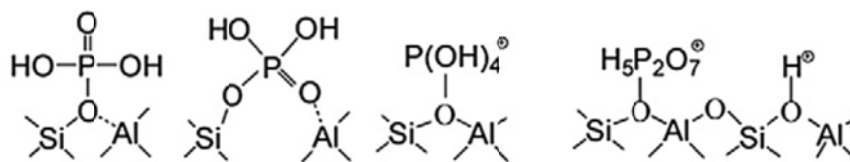
En el mismo sentido, Viswanathan y colaboradores [39], realizaron cálculos teóricos con el fin de comprobar si la sustitución del silicio por el fósforo puede o no ser factible en la red de la zeolita ZSM5, encontrando que entre las dos posibilidades del estado de oxidación del fósforo incorporado (P^{3+} ó P^{5+}); el P^{3+} es más estable que P^{5+} . Análisis por XPS (X-ray photoelectron spectra), realizados para establecer el estado de oxidación del fósforo, les permitieron proponer que él estaría presente en la red de zeolita en estado +3,

mientras que el fósforo extrared se encontraría en estado +5, con limitación de la cantidad de fósforo incorporado en la red.

1.2.5.2 Modelos propuestos de la interacción del Fósforo con la zeolita

Los pioneros en investigaciones de modificación de zeolitas con fósforo fueron Vedrine y Kaeding y a partir de entonces, se han propuesto diferentes posibles de modelos de interacción; las primeras propuestas coinciden en que las especies de fósforo se enlazan a la estructura de la zeolita a través del oxígeno de los grupos hidroxilo puente, en la forma de fósforo elemental de estado de oxidación 5+, reemplazando los protones sobre ellos y produciendo la ruptura del enlace Al-O y la apertura de la red de zeolita [20], tal como se observa en la figuras 4, de (a) hasta (d).

Figura 4. Modelos propuestos para la interacción del fósforo con los sitios ácidos de Brönsted de la zeolita ZSM5, propuestos por diferentes grupos de investigación (a) Vedrine y Kaeding, (b) Lercher, (c) y (d) Blasco y Corma.



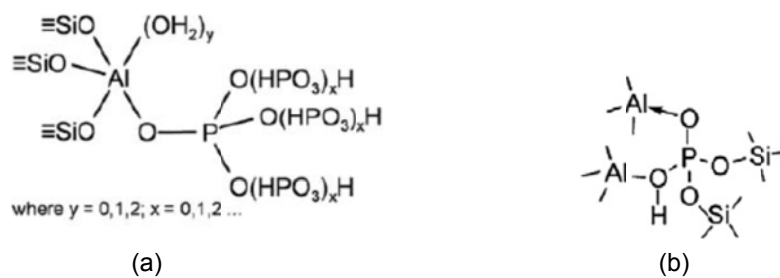
(b)

Tomado de Chen X, Chen Y, Ding W, Guo X, Gu M, Nie L, Xue N, Xie Z. *Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking: Hydrothermally Stable Acids in P/HZSM-5*. *Journal of Catalysis*. 2007, 248 (1): 20-28.

Sin embargo, modelos más recientes tales como el de Damoradan-Cabral [17,6], resumidos en la figura 5a, sugieren la formación de

especies de aluminio tetraédrico distorsionado, ocasionados por los fosfatos que se originan en su vecindad y a especies de aluminio extrared formados por la hidrólisis de los sitios de aluminio estructural, la cual es facilitada por el ácido fosfórico ocasionando su salida al espacio intracrystalino. El escenario más convincente es que la formación de los enlaces Al-O-P tengan lugar dentro de la red de la zeolita.

Figura 5. Modelos recientes de la interacción del fósforo con los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita ZSM5, propuestos por (a) Damoradan y Cabral, (b) Nianhua Xue.



Tomada de Amoureux J, Cabral de Menezes S, Damodaran K, Lam Y, Pruski M, Trebosc J, Wiench J. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Phosphorus. 2. Interaction between Phosphorus and Aluminum Studied by Solid-state NMR Spectroscopy. Microporous and Mesoporous Materials. 2006, 95 (1-3): 296-305.

Por último, tenemos que el modelo más actual es el propuesto por el grupo de Nianhua Xue [20], el cual establece que durante el tratamiento con vapor (desaluminación), algunos grupos OH de los sitios ácidos de Brønsted, son sustituidos por hidróxidos de fósforo (P-OH), y luego estabilizados por el aluminio extrared, creando nuevos tipos de sitios ácidos, más estables hidrotérmicamente (Fig. 5b).

La diferencia más significativa entre los distintos modelos radica en que haya o no interacción simultánea entre el átomo de oxígeno con el Si, Al y P.

1.2.6 Uso de RMN de estado sólido para investigación de zeolitas

En la investigación de zeolitas, la Resonancia Magnética Nuclear con Rotación del Ángulo Mágico (MAS RMN), suministra información estructural de los sitios activos, lo cual es de gran relevancia para la aplicación requerida en esta investigación. Adicionalmente se tiene la posibilidad de realizar un análisis multinuclear aplicando MAS RMN de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P .

La espectroscopia MAS RMN de ^{27}Al permite la determinación de la coordinación, localización y la concentración de especies Aluminio en zeolitas [41], las cuales pueden existir en la red en una coordinación tetraédrica, correspondiente a los átomos que forman parte de estructura de la red de zeolita o en una coordinación octaédrica conocida como “aluminio extrared”, ambas de estas especies pueden ser identificadas por RMN, dando origen a líneas de resonancia entre 50 y 65 ppm para el coordinado tetraédricamente y cerca de 0 ppm para el aluminio extra red [11, 13, 15, 17, 19, 20].

Por su parte, MAS RMN de ^{29}Si complementa la anterior, debido a que los corrimientos químicos de las unidades Si-O son muy sensibles al número de coordinación. Las unidades del Si (IV) se encuentran en el rango de -60 a -120 ppm con respecto al TMS (Tetrametil Silano). Es sabido que estos corrimientos se mueven hacia campos más altos, con cada enlace adicional Si-O-Si debido al apantallamiento electrónico del silicio central [37].

También es importante mencionar que para las zeolitas con baja relación Si/Al, la relación cuantitativa del silicio y aluminio tetraédrico en la red, puede ser directamente calculada a partir de las intensidades de las señales, de acuerdo a la ecuación relacionada en el estudio de Klinowski y colaboradores [26]. Esta cuantificación es de gran interés debido a la relación existente entre la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la actividad catalítica [34].

Finalmente, los espectros ^{31}P MAS RMN que consisten en amplias bandas de señales superpuestas, son más apropiados para determinar los aspectos generales de la estructura de los fosfatos que para definir detalles estructurales.

1.2.7 Relación entre el corrimiento químico y la estructura de la zeolita

Los corrimientos químicos del ^{29}Si de los silicatos y aluminosilicatos dependen sensiblemente del número y tipo de átomos T (átomo de silicio o aluminio tetraédrico) conectados con un tetraedro SiO_4 .

A través del tiempo se han realizado considerables esfuerzos para correlacionar los corrimientos químicos a sus parámetros estructurales, para un gran número de silicatos. Esas relaciones, básicamente empíricas han sido encontradas con las longitudes del enlace T-O, el ángulo del enlace T-O-T o algunas funciones trigonométricas del ángulo de enlace y la electronegatividad de los grupos circundantes. Luego de varios refinamientos, los corrimientos químicos ^{29}Si de un amplio grupo de silicatos se han podido predecir [37].

En general se ha encontrado que los corrimientos químicos se mueven hacia campos más altos con el incremento del número de enlaces Si-O-T, es decir por el grado de polimerización SiO_4 , debido al apantallamiento electrónico; mientras que el reemplazo del silicio

por el aluminio en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio central, produce cambios de las resonancias hacia campos más bajos [34,37]. En general la sustitución por aluminio de cada uno de los cuatro silicios alrededor del silicio central de una unidad Q^4 (tetraedros de silicio-oxígeno (SiO_4) rodeados de tetraedros del mismo tipo) produce un cambio en el corrimiento químico del ^{29}Si (cerca de 5 ppm) hacia valores de resonancia menos negativos [37].

Con respecto a los espectros MAS RMN de ^{27}Al en zeolitas, estos son en general mucho más simples que las contrapartes de ^{29}Si , teniendo en cuenta que en la estructura de la zeolita sólo existen especies de aluminio de tipo tetraédrico, que en muestras hidratadas presenta sólo unas pequeñas desviaciones de esta simetría. Dependiendo del tipo de estructura, los corrimientos del aluminio de la red se ubican en un rango de resonancias desde 55 hasta 68 ppm. Por su parte, el aluminio extrared tiene típicamente una coordinación octaédrica dando lugar a señales cercanas a 0 ppm, es decir suficientemente separada de la señal del aluminio tetraédrico, sin embargo, dependiendo del tipo de especie y por ciertos tratamientos de desaluminación aplicados, se pueden presentar distorsiones de la simetría octaédrica, así como aparición de especies de tipo pentaédrico [17].

1.2.8 Oligomerización de Olefinas

Cuando se habla de “Oligomerización” se hace referencia a la producción de moléculas formadas por sólo unas relativamente pocas unidades de monómeros ($2 < n < 100$, siendo n el número de moléculas reactantes), mientras que la polimerización implica la producción de compuestos de peso molecular alto ($n > 100$).

La tecnología para la oligomerización de alquenos vía catálisis ácida remonta a los años 1930s, sin embargo con el desarrollo de la

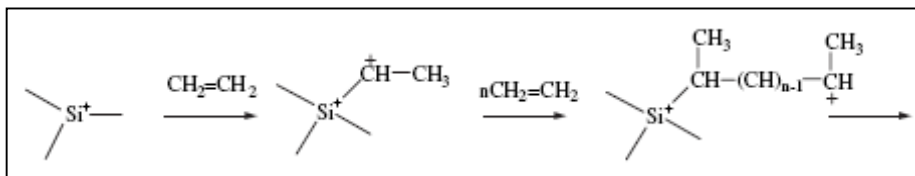
catálisis, hoy la oligomerización de alquenos livianos representa una ruta importante para convertir olefinas livianas a gasolina y combustible diesel usando zeolitas del tipo ZSM-5 como catalizadores [23,28,33]. La obtención de uno u otro producto se logra variando las condiciones de operación.

Se han propuesto varios esquemas de reacción para la oligomerización de olefinas catalizada por ácidos que involucren un mecanismo catiónico iniciado por sitios ácidos de Lewis ó Brönsted. En términos generales el mecanismo ocurre por medio de un mecanismo carbocatiónico como se muestra en la figura 6. La reacción ocurre en varios pasos [23]:

1. Protonación de un alqueno y formación de un ión alquilcarbenio
2. Adición de un segundo alqueno al ión alquilcarbenio (propagación)
3. Desprotonación.

En las reacciones iniciadas por sitios ácidos de Lewis se forma un intermediario catiónico y los productos obtenidos son principalmente oligómeros ramificados (Fig.6)

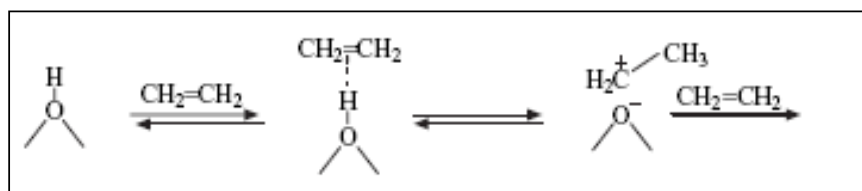
Figura 6. Esquema de reacción de la oligomerización catalizada por ácidos de Lewis.



Tomada de Corma A. Oligomerization of Alkenes. Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalyst. 2006, 4:125-130.

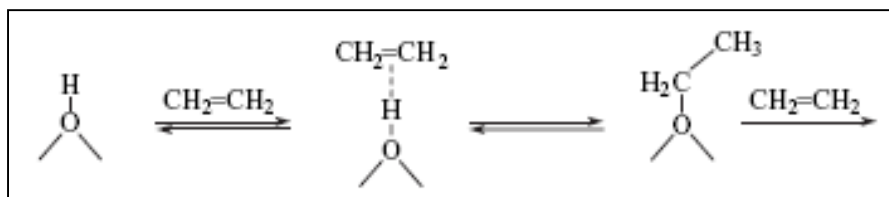
Para las reacciones iniciadas por sitios de Brönsted, se han sugerido dos mecanismos de reacción; el primero consiste en la formación de las especies intermedias de ión carbenio (Fig. 7), el cual conduce a la formación de oligómeros ramificados y el segundo con la formación de una estructura intermedia alcoxy superficial, la cual conduce a la formación de oligómeros lineales (Fig. 8) [23].

Figura 7. Esquema de reacción catalizada por ácidos de Brönsted para producir oligómeros ramificados.



Tomada de Corma A. *Oligomerization of Alkenes. Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalyst.* 2006, 4:125-130.

Figura 8. Esquema de reacción de catalizada por ácidos de Brönsted para producir oligómeros lineales.



Tomada de Corma A. *Oligomerization of Alkenes. Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalyst.* 2006, 4:125-130.

Cuando las constantes de velocidad para la propagación y desprotonación tienen valores similares, entonces se forman los oligómeros, mientras que cuando la constante de velocidad para la

propagación es más alta que la velocidad de desprotonación, se formaran poliolefinas.

La ventaja de las zeolitas ácidas como catalizadores en el proceso de oligomerización de alquenos es la influencia del tamaño del poro y una menor cantidad de sitios ácidos, lo cual favorece la fortaleza de los mismos. Adicionalmente, las zeolitas son relativamente estables en un amplio rango de temperatura y por lo tanto pueden ser regenerables [23].

El proceso de oligomerización de olefinas livianas para la producción de combustibles sintéticos usando zeolitas como catalizadores ha sido ampliamente estudiado, encontrando que los oligómeros lineales son principalmente formados usando zeolitas con altas relaciones Si/Al que contienen sitios ácidos de Brönsted fuertes [23, 28, 33].

También se ha encontrado que el grado de ramificación y la longitud de la cadena promedio dependen de la presencia de los sitios ácidos de Brönsted en el cristal. En los bordes externos de los cristales hay una alta cantidad de sitios ácidos de Brönsted, los cuales producen oligómeros altamente ramificados de cadenas cortas, mientras que en el interior de los cristales, se forman oligómeros lineales de cadenas largas [7].

La oligomerización de propileno conduce a diferentes productos usando el mismo catalizador pero variando las condiciones de la reacción. Así, a temperaturas moderadas y presión relativamente alta, las condiciones de la reacción favorecen la formación de productos con punto de ebullición de un mínimo de 438 K. Sin embargo a temperaturas elevadas y moderada presión total, los productos formados se encuentran en el rango de la gasolina (C5-C10) [23].

2. METODOLOGÍA

Es necesario mencionar que las muestras de zeolita ZSM-5 incluidas en la presente investigación, fueron sintetizadas en la Universidad de Antioquia, como parte de un proyecto de pregrado [8].

El proceso de síntesis se llevó a cabo siguiendo dos formulaciones diferentes; una denominada “Formulación 1 (F1)” que se realizó a partir de alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$) y sílica coloidal ($\text{SiO}_2 \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$) como fuentes de aluminio y silicio respectivamente y utilizando TPABr (Bromuro de Tetrapropilamonio) como agente estructurante; mientras que en la “Formulación 2 (F2)”, se cambiaron las fuentes de silicio y aluminio, utilizando en este caso los productos comerciales Aluminato de Sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y Ludox (40% SiO_2) [2,3, 8, 32].

De cada formulación se prepararon dos series de muestras con diferentes relaciones Si/Al, que luego fueron sometidas a tratamientos de activación por intercambio iónico con NH_4NO_3 y posterior calcinación. Luego, una serie de muestras de zeolita de cada una de las formulaciones, fue modificada con diferentes cantidades de ácido fosfórico por dos métodos diferentes, uno por impregnación del ácido y el otro por adición de la fuente de fósforo desde el gel de síntesis.

El proceso de impregnación se realizó mezclando la zeolita en su forma protónica con ácido fosfórico en solución acuosa, seguida de evaporación a 100°C y posterior calcinación a 530°C por 10 horas; mientras que en las síntesis con incorporación de la fuente de fósforo (también el ácido fosfórico), las muestras fueron obtenidas adicionando el ácido (H_3PO_4) al pre-gel de síntesis [2, 3, 8, 32].

Una vez obtenida cada serie de las muestras modificadas por los dos métodos seleccionados, junto con sus correspondientes

muestras sin modificar, estas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Plasma Óptico, área superficial y Desorción a Temperatura Programada (TPD por su sigla en inglés). También fueron evaluadas como catalizadores en una unidad CATEVA de pruebas catalíticas del Instituto Colombiano del Petróleo, para llevar a cabo la reacción de oligomerización de propileno con el fin de obtener diesel [8].

Se incluyeron 4 series de zeolitas ZSM5, pertenecientes a las dos formulaciones y métodos de modificación aplicados, para un total de 22 muestras, cuyas características específicas se relacionadas en la tabla No.2. La identificación de las muestras se estableció de acuerdo al método de modificación con fósforo empleado (Impregnación o Incorporación en el gel de síntesis) y al tipo de formulación empleado para la síntesis (1 ó 2).

Las dos series modificadas por Impregnación presentaron los más altos contenidos de fósforo (determinado por análisis elemental-Plasma Óptico), mientras que las muestras con incorporación en el gel de síntesis mostraron contenidos de fósforo menores de 150 ppm. Individualmente, las muestras fueron identificadas como "HZSM5" precedidas de la letra P para las muestras modificadas con fósforo, además se reporta entre corchetes el valor de la relación silicio/Aluminio y luego entre paréntesis el contenido de fósforo (P-HZSM5 [X](Y)) obtenidos del análisis elemental. Finalmente, tal como se ha venido mencionando, también se incluyeron muestras de las dos formulaciones sin modificación con fósforo.

Tabla 2. Características de las series de muestras analizadas.

Método Modificación	Denominación de cada Serie	Características de cada serie	Identificación individual			
IMPREGNACIÓN	Formulación 1- Impregnación	Relación Si/Al [56 a 80] Cantidad de fósforo: 0.00% a 1.6 %m	HZSM5 [56] (sin P)			
			P-HZSM5 [70] (0.1 %P)			
			P-HZSM5 [69] (0.4 %P)			
			P-HZSM5 [68] (0.5 %P)			
			P-HZSM5 [74] (0.7 %P)			
			P-HZSM5 [80] (1.3 %P)			
			P-HZSM [70] (1.6 %P)			
	Formulación 2- Impregnación	Relación Si/Al [24 a 39] Cantidad de fósforo: 0.00 % a 0.9%m	HZSM5 [39] (sin P)			
			P-HZSM5 [35] (0.2 %P)			
			P-HZSM5 [25] (0.4 %P)			
			P-HZSM5 [24] (0.8 %P)			
			P-HZSM5 [31] (0.9 %P)			
			INCORPORACION EN EL GEL DE SINTESIS	Formulación 1- Incorporación en el gel de síntesis	Relación Si/Al [62 a 79] Cantidad de fósforo: < 7 a 31 ppm	P-HZSM5 [79] (< 7 ppm P)
						P-HZSM5 [67] (31 ppm P)
P-HZSM5 [62] (24 ppm P)						
Formulación 2- Incorporación en el gel de síntesis	Relación Si/Al [19 a 57] Cantidad de fósforo: 0 a 144 ppm	HZSM5 [21] (sin P)				
		HZSM5 [57] (sin P)				
		P-HZSM5 [19] (56 ppm P)				
		P-HZSM5 [20] (115 ppm P)				
		P-HZSM5 [29] (76 ppm P)				
		P-HZSM5 [38] (144 ppm P)				
P-HZSM5 [47] (124 ppm P)						

2.1 Caracterización de los Catalizadores.

Previo a los análisis realizados por MAS RMN, los catalizadores también fueron caracterizados utilizando las técnicas de análisis elemental por fluorescencia de Rayos X y Plasma Óptico, Área superficial y Análisis TPD.

2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se usó para determinar las fases a las que pertenecían los catalizadores sintetizados y qué cambios se produjeron en la composición con las MODIFICACIONES realizadas. Los análisis de DRX se hicieron en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, tipo Miniflex, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operado a 30 kV y 10 mA a temperatura ambiente, 2θ entre 3° a 40° , a $2^\circ/\text{min}$ (Figura 9). Las muestras se molieron previamente con ayuda de un mortero de cuarzo.

Figura 9. Difractómetro de rayos X.



Tomada de Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.

2.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Las muestras de la formulación 1 fueron analizadas en la Universidad de Antioquia utilizando ésta técnica [8], con la cual se determinó la composición elemental con la que finalmente quedaron las zeolitas, tanto las modificadas como las sin modificar. Se empleó un espectrómetro secuencial de rayos X PHILIPS MAGIX PRO equipado con tubo de rodio y ventana de berilio (Figura 10). El software analítico es el SuperQ.

Figura 10. Espectrómetro secuencial de rayos X.

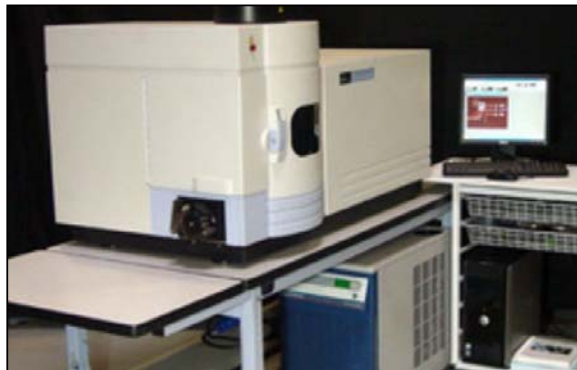


Tomada de Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.

2.1.3 Espectrometría de Emisión Óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Las muestras de la formulación 2 se analizaron en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP [2], aplicando la técnica de Espectrometría de Plasma Óptico para determinar la composición elemental de estas series de zeolitas, para lo cual se utilizó el espectrofotómetro de emisión óptica (ICP-OES) Perkin Elmer 2100 (mostrado en la figura 11), el cual posee una fuente de ionización plasma de acoplamiento inductivo.

Figura 11. Espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES)



Tomada de Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.

2.1.4 Área Superficial

El área superficial de catalizadores o materiales sólidos porosos se determina por fisisorción, midiendo el volumen de nitrógeno gaseoso adsorbido sobre la muestra de catalizador a varios niveles de presiones bajas. Los diferenciales de presión causados por la introducción de un volumen fijo de nitrógeno al área superficial catalítica, son medidos en el equipo y usando el método BET se calcula el área superficial BET. Se usó el sortómetro ASAP 2020 de Micromeritics (observado en la Figura 12) del laboratorio de Catálisis del ICP [2, 8].

Figura 12. Equipo Micromeritics ASAP 2020.



Tomada de Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.

2.1.5 Análisis de Desorción de NH₃ a Temperatura Programada (TPD)

El análisis de Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD) es usado para determinar la acidez total sobre la superficie de un catalizador, no puede distinguir la fuerza de los sitios; es decir, no puede diferenciar los sitios ácidos tipo Lewis de los tipos Brönsted. Los análisis se realizaron empleando el analizador Micromeritics TPD/TPR 2900 con detector de conductividad térmica, TCD del laboratorio de Catálisis del ICP mostrado en la figura 13 [2,8].

Figura 13. Analizador Micromeritics TPD/TPR 2900



Tomada de Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.

2.2 Implementación y Optimización de la técnica MAS NMR

Esta etapa se inició con una revisión del estado del arte de RMN de estado sólido, específicamente en la aplicación de la técnica MAS (“Magic Angle Spinning”) y con el estudio del manual del Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca Bruker Avance III.

En todo lo relacionado a la etapa de implementación y optimización de la técnica de MAS RMN de estado sólido, se recibió apoyo técnico de personal experto de la compañía Bruker proveedora del equipo, en conjunto con los profesionales del laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander.

Se corrieron varias pruebas con muestras de zeolita, teniendo en cuenta los tiempos de relajación y se hicieron corridas con diferentes tiempos de escáner, especialmente para MAS RMN de ^{29}Si .

2.3 Toma de espectros RMN a las muestras de zeolita HZSM-5

Una vez establecidas las condiciones finales de análisis, las cuales

se resumen en la tabla 3, se procedió a realizar de medición de los espectros RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P tanto de las muestras de zeolita HZSM5 modificadas con fósforo como de las muestras sin modificar.

Previamente a la toma de los espectros, las muestras de zeolita fueron sometidas a un proceso de homogenización, en el cual fueron maceradas en un mortero de ágata, para luego ser introducidas en rotores de ZrO_2 de 4 mm. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente, por la técnica MAS, en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III, de 9.4 Teslas. Las condiciones de medición de los espectros se encuentran resumidas en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de medición de los espectros de Resultados de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P MAS RMN.

Núcleo	Frecuencia de resonancia (MHz)	Pulso de radiofrecuencia	Referencia	Velocidad de spinning (kHz)
^{27}Al	104.2	$\pi/2$	Al_2O_3	15
^{29}Si	79.5	$\pi/2$	Q8M8	14
^{31}P	161.9	$\pi/2$	H_3PO_4	15

2.4 Determinación de las intensidades relativas en los espectros RMN de las especies de aluminio y silicio

La integración de las áreas de los espectros de aluminio y silicio se realizó utilizando los softwares TOPSPIN (propia del equipo Bruker) y MESTRE NOVA. Cada medición se hizo por triplicado en cada software y luego se obtuvo un promedio de las seis lecturas.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las zeolitas (no mostrados en este documento), fueron tomados antes y después de los intercambios iónicos y la calcinación, los cuales no presentaron ninguna modificación, demostrando la estabilidad térmica de estos materiales hasta 550°C. Se confirma la obtención de la fase correspondiente a la estructura MFI y no se observa presencia de otras fases cristalinas. Los correspondientes a las zeolitas modificadas tampoco presentaron indicios de otras fases cristalinas o amorfas diferentes a la MFI, ni impurezas presentes en los catalizadores [32].

3.2 Resultados Análisis Elemental

En la tabla 4 se presentan los resultados de análisis elemental de las muestras de zeolita analizadas.

Tabla 4. Resultados Análisis Elemental de las muestras de zeolita HZSM-5

Serie	Identificación Muestra	Si (%m)	Al (%m)	P (%m)	Na (%m)	Si/Al Real	P/Al	Na/Al
Formulación 1 Impregnación	HZSM5 [56] (sin P)	41.8	0.7	<0.0007	0.01	56	NA	0.02
	P-HZSM5 [70] (0.1 %P)	45.8	0.6	0.1	0.04	70	0.1	0.08
	P-HZSM5 [69] (0.4 %P)	44.4	0.6	0.4	0.04	69	0.5	0.08
	P-HZSM5 [68] (0.5 %P)	39.9	0.6	0.5	0.01	68	0.7	0.02
	P-HZSM5 [74] (0.7 %P)	32.3	0.4	0.7	0.02	74	1.4	0.06
	P-HZSM5 [80] (1.3 %P)	27.5	0.3	1.3	0.02	80	3.3	0.09
	P-HZSM [70] (1.6 %P)	24.6	0.3	1.6	0.02	70	4.2	0.07
Formulación 2 Impregnación	HZSM5 [39] (sin P)	43.6	1.1	<0.0007	0.06	39	NA	0.06
	P-HZSM5 [35] (0.2 %P)	39.8	1.1	0.2	0.06	35	0.2	0.07
	P-HZSM5 [25] (0.4 %P)	26.3	1.0	0.4	0.05	25	0.4	0.06
	P-HZSM5 [24] (0.8 %P)	29.1	1.2	0.8	0.06	24	0.6	0.06
	P-HZSM5 [31] (0.9 %P)	33.0	1.0	0.9	0.06	31	0.7	0.06
Formulación 1 Incorporación en el gel de síntesis	P-HZSM5 [79] (< 7 ppm)	33.1	0.4	<0.0007	0.02	79	NA	0.05
	P-HZSM5 [67] (30.7 ppm)	35.0	0.5	0.0031	0.03	67	0.007	0.07
	P-HZSM5 [62] (24 ppm)	32.5	0.5	0.0024	0.02	62	0.004	0.04
Formulación 2 Incorporación en el gel de síntesis	HZSM5 [21] (sin P)	36.5	1.6	<0.0007	0.21	21	NA	0.15
	HZSM5 [57] (sin P)	40.3	0.7	<0.0007	0.34	57	NA	0.59
	P-HZSM5 [19] (56 ppm)	35.3	1.9	0.0056	0.22	19	0.003	0.13
	P-HZSM5 [20] (115 ppm)	38.2	1.9	0.0115	0.16	20	0.005	0.10
	P-HZSM5 [29] (76 ppm)	36.4	1.3	0.0075	0.39	29	0.005	0.36
	P-HZSM5 [38] (144 ppm)	36.9	1.0	0.0144	0.31	38	0.013	0.37
	P-HZSM5 [47] (124 ppm)	40.4	0.9	0.0124	0.33	47	0.012	0.45

De acuerdo a los resultados de la composición elemental, en general las series de zeolitas correspondientes a la formulación 1 (tanto impregnadas como modificadas desde el gel de síntesis), presentaron las más altas relaciones Si/Al, las cuales se encuentran entre 62 y 80, siendo consistentes con la composición que se estableció para el gel de síntesis de cada muestra [8]. Por su parte, las de la formulación 2, se encuentran en un rango más amplio que va desde 19 hasta 57 (en la zeolita sin modificar) Estas diferencias de relación Si/Al son significativas, teniendo en cuenta que las propiedades catalíticas de la HZSM5 dependen en gran medida de esta relación [4,18].

En lo relativo a la cantidad de fósforo incorporado, las zeolitas modificadas por el método de impregnación presentaron contenidos de fósforo variable, que estuvieron en un rango de 0.1%_m a 1.6%_m. Por su parte, las modificadas por Incorporación de la fuente de fósforo en el gel de síntesis, mostraron las concentraciones más bajas, con un valor máximo de 144 ppm para la zeolita con la relación final de Si/Al de 38.

Con respecto al contenido de sodio, los valores más altos se encontraron en las muestras de la formulación 2, modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis, presentando contenidos de sodio entre 0.2%_m y 0.4%_m. Las demás muestras de zeolita presentan valores significativamente menores, de entre 90 y 600 ppm.

3.3 Resultados Propiedades Texturales

En la tabla 5 se relacionan las propiedades texturales de las diferentes series de muestras.

Tabla 5. Resultados caracterización textural de las muestras de zeolita HZSM5

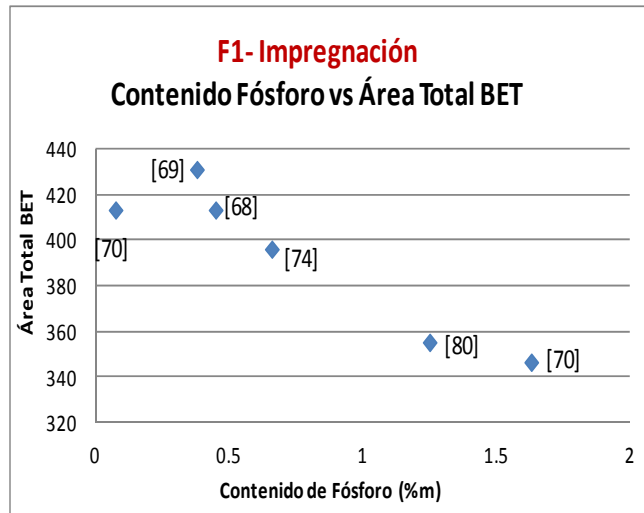
Serie	Identificación Muestra	Área Total BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
Formulación 1 Impregnación	P-HZSM5 [70] (0.1 %P)	413	ND	111	0.19	18.4
	P-HZSM5 [69] (0.4 %P)	431	ND	129	0.22	20.7
	P-HZSM5 [68] (0.5 %P)	413	ND	139	0.20	19.2
	P-HZSM5 [74] (0.7 %P)	396	231	165	0.19	36.3
	P-HZSM5 [80] (1.3 %P)	355	175	180	0.17	33.8
	P-HZSM [70] (1.6%)	347	175	172	0.17	35.1
Formulación 2 Impregnación	P-HZSM5 [35] (0.2 %P)	426	312	114	0.21	19.8
	P-HZSM5 [25] (0.4 %P)	419	302	117	0.21	20.3
	P-HZSM5 [24] (0.8 %P)	413	293	120	0.21	20.1
	P-HZSM5 [31] (0.9 %P)	398	279	119	0.20	20.3
Formulación 1 Incorporación en el gel de síntesis	P-HZSM5 [79] (< 7 ppm P)	404	285	119	0.18	33.1
	P-HZSM5 [67] (31 ppm P)	378	260	117	0.17	34.1
	P-HZSM5 [62] (24 ppm P)	411	290	120	0.21	45.2
Formulación 2 Incorporación en el gel de síntesis	HZSM5 [21] (sin P)	410	309	101	0.25	48.1
	HZSM5 [57] (sin P)	415	315	100	0.20	35.1
	P-HZSM5 [19] (56 ppm)	405	306	98	0.20	61.9
	P-HZSM5 [20] (115 ppm)	418	302	116	0.28	75.9
	P-HZSM5 [29] (76 ppm)	419	313	106	0.23	47.2
	P-HZSM5 [38] (144 ppm)	438	307	131	0.28	52.7
	P-HZSM5 [47] (124 ppm)	433	323	110	0.24	39.0

ND: No determinado.

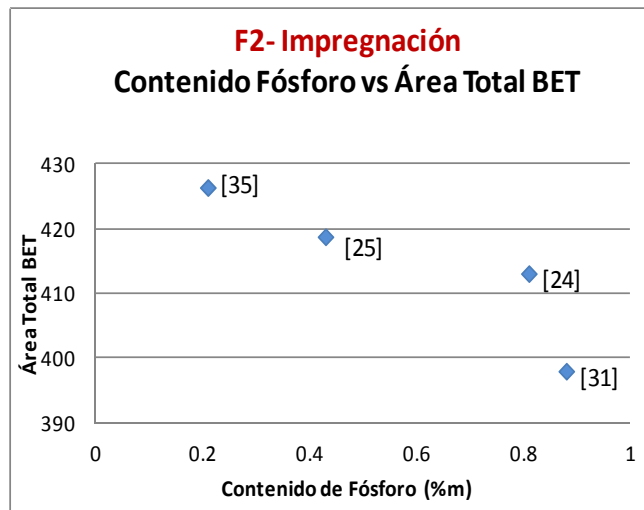
Al comparar los resultados de caracterización textural de las series de zeolitas modificadas por impregnación, se puede apreciar una relación directa entre la cantidad de ácido fosfórico adicionado y la desaluminización, lo cual se confirma con la pérdida gradual del área superficial BET, lo mismo que el área de microporo y el volumen total de poro como resultado del grado de desaluminación presentado [25].

Cabe mencionar que la pérdida en el área superficial de microporo puede ser debida a la obstrucción parcial de los canales de la zeolita ZSM5 causada por la salida del aluminio de la red [18], siendo las muestras de la formulación 1, en las cuales se adicionaron las más altas cantidades de ácido fosfórico, las que presentaron las mayores pérdidas de área BET. A pesar de que en la serie de la formulación 2 también se observa la tendencia a perder área superficial, en este caso el nivel de afectación de las propiedades texturales no es significativo, aclarando que el máximo porcentaje de fósforo incorporado de este grupo fue de 0.9%, tal como se muestra en las gráficas de correlación del contenido de fósforo versus el área BET presentadas a continuación en la figura 14.

Figura 14. Graficas de correlación del contenido de fósforo versus el área superficial BET en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



(a)



(b)

Así mismo se puede observar que otros parámetros como el área externa y el diámetro promedio de poro aumentaron por la adición de fósforo lo cual implicaría la generación de mesoporos debido a la

desaluminación.

Obviamente la creación de poros más grandes favorece la difusión de moléculas de mayor tamaño [18]. Sin embargo, para la aplicación de estos catalizadores de acuerdo al alcance establecido, es conveniente preservar la estructura de la zeolita, disminuyendo la desaluminización durante el procedimiento de modificación, bien sea que este se realice por impregnación o por incorporación de fósforo en el gel de síntesis, ya que el producto de la reacción debe consistir de oligómeros en el rango del Diesel con un índice de cetano alto, lo cual se puede controlar por el tamaño del poro del catalizador.

De esta la manera la modificación que se haga, post síntesis o durante la síntesis, debe tratar de preservar la estructura cristalina de la zeolita y modificar simultáneamente sus propiedades ácidas dirigiéndolas hacia una mayor actividad y estabilidad catalíticas.

En lo referente a las muestras modificadas por incorporación en el gel de síntesis, las dos series analizadas poseen altos valores de área superficial y de microporo. Llama la atención el hecho de que del total de muestras evaluadas, las pertenecientes a la formulación 2, independiente del método de modificación aplicado, presentan los más altos valores de área superficial BET y de área de microporo.

Estudios previos realizados en estos materiales, indicaron que la zeolita H-ZSM-5 obtenida a partir de las fuentes Ludox - Aluminato de Sodio es bastante sensible a los cambios y perturbaciones que se manifiestan en los procesos de nucleación y cristalización debido a la influencia de las fuentes de silicio y aluminio, que pueden llegar a ser muy significativas, conduciendo a la obtención de zeolitas con mayor área [32].

3.4 Resultados Acidez Total por Temperatura Programada de Desorción de Amoniac (TPD-NH₃)

En la tabla 6 se encuentran los datos de acidez total de las diferentes muestras evaluadas.

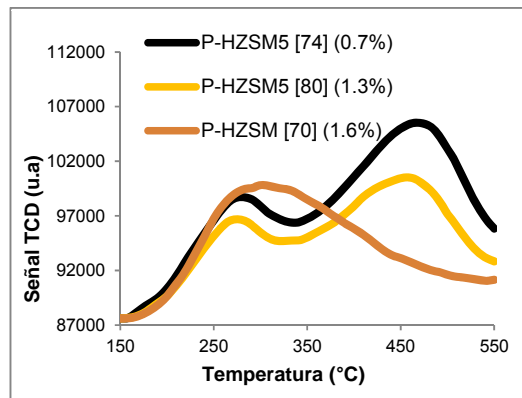
Tabla 6. Resultados de Acidez Total medida por TPD de amoniaco y de Acidez Total calculada a partir de la unidad de celda de la zeolita HZSM5.

Serie	Identificación Muestra	Acidez Total Medida por TPD (μmol NH ₃ /g)	Acidez Total Calculada por UC (μmol NH ₃ /g)
Formulación 1 Impregnación	HZSM5 [56] (sin P)	214	278
	P-HZSM5 [70] (0.1 %P)	162	223
	P-HZSM5 [69] (0.4 %P)	157	226
	P-HZSM5 [68] (0.5 %P)	161	232
	P-HZSM5 [74] (0.7 %P)	182	212
	P-HZSM5 [80] (1.3 %P)	156	196
	P-HZSM [70] (1.6%)	155	225
Formulación 2 Impregnación	HZSM5 [39.2] (sin P)	410	399
	P-HZSM5 [35] (0.2 %P)	569	443
	P-HZSM5 [25] (0.4 %P)	515	625
	P-HZSM5 [24] (0.8 %P)	463	655
	P-HZSM5 [31] (0.9 %P)	479	514
Formulación 1 Incorporación en el gel de síntesis	P-HZSM5 [79] (< 7 ppm P)	240	197
	P-HZSM5 [67] (31 ppm P)	229	233
	P-HZSM5 [62] (24 ppm P)	316	251
Formulación 2 Incorporación en el gel de síntesis	HZSM5 [21] (sin P)	451	732
	HZSM5 [57] (sin P)	260	277
	P-HZSM5 [19] (56 ppm)	692	846
	P-HZSM5 [20] (115 ppm)	507	771
	P-HZSM5 [29] (76 ppm)	447	550
	P-HZSM5 [38] (144 ppm)	360	418
	P-HZSM5 [47] (124 ppm)	279	335

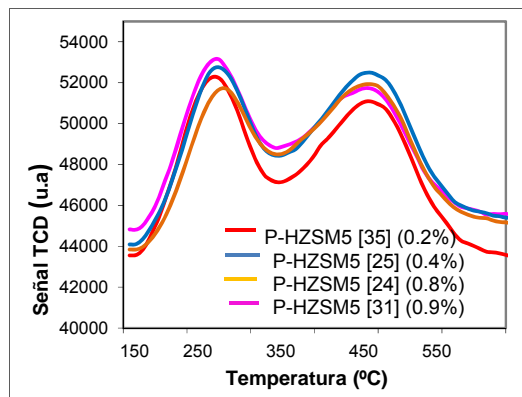
Al comparar los valores de acidez medidos por TPD, con los calculados a partir de la fórmula de la unidad de celda de la zeolita HZSM-5, primero que todo se confirma que los valores de acidez varían de acuerdo a la relación Si/Al de la zeolita, siendo más altos a medida que esta relación es más baja [18, 34]; en segundo lugar se aprecia que en general los valores calculados son mayores que los medidos por TPD, lo cual se podría explicar porque en los datos calculados no se tiene en cuenta el efecto del ácido fosfórico adicionado.

Las gráficas de la figura 15 muestran las curvas TPD para las formulaciones 1 y 2 modificadas por impregnación con ácido fosfórico. En ellas se observan dos picos máximos bien marcados hacia 270°C y 470°C, que corresponden a los sitios ácidos débiles y fuertes, respectivamente.

Figura 15. Graficas TPD de las zeolitas modificadas por impregnación. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



(a)



(b)

En las muestras de la formulación 1 (figura 15a), se aprecia la disminución de la acidez fuerte, al tiempo que la acidez débil tiende a aumentar con el aumento en la cantidad de ácido fosfórico impregnado, lo cual puede ser consecuencia del grado de desaluminación resultante; mientras que en el grupo de la formulación 2 (figura 15b) el comportamiento observado fue a mantener altos valores de acidez tanto débil como fuerte, aunque con una leve tendencia a disminuir la acidez total.

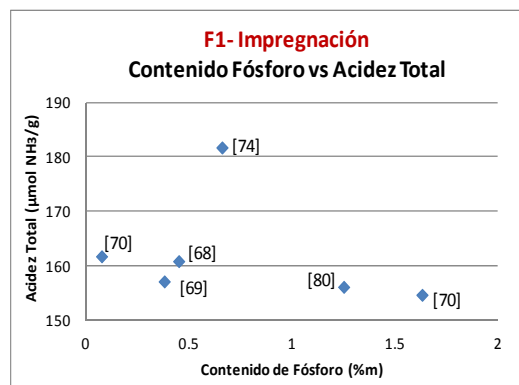
El comportamiento de la acidez en las muestras de la formulación 1, concuerda con lo observado en estudios anteriores [14,39], los cuales proponen que los sitios ácidos de Brönsted fuertes son reemplazados por grupos fosfato, implicando que los sitios fuertes son convertidos en sitios débiles y en consecuencia el número de sitios ácidos débiles se incrementa.

Tal como se ha venido mencionando, la diferencia tan marcada en los valores de la acidez entre las formulaciones 1 y 2, medidos por el método de desorción de amoníaco a temperatura programada TPD, se debe principalmente a la diferencia en las relaciones Si/Al, que para la formulación 1 estuvieron entre 56 y 80, mientras que para la formulación 2 estas relaciones variaron entre 24 y 39, tal como se

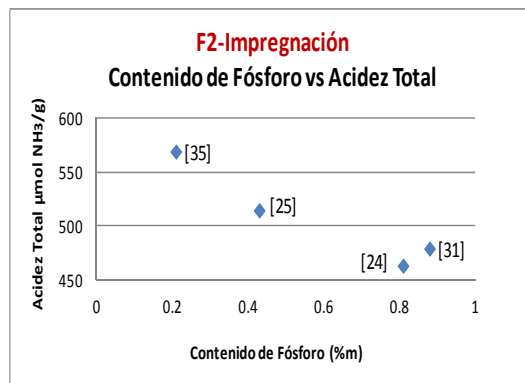
pudo verificar con los valores de acidez esperada, calculados a partir de la fórmula de celda unitaria ($\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$), reportados en la tabla 6.

Las gráficas de correlación del contenido de fósforo versus la acidez total medida por TPD, presentadas en la Figura 16, confirman el efecto de la impregnación del ácido fosfórico en estas formulaciones. En ellas se observa una tendencia a disminuir la acidez con la adición incremental de ácido fosfórico.

Figura 16. Graficas de correlación del contenido de FÓSFORO versus la acidez total medida por TPD en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



(a)

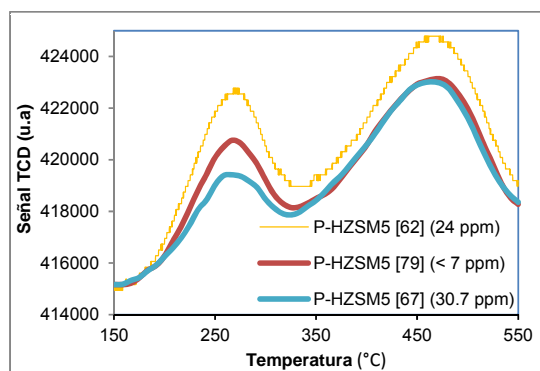


(b)

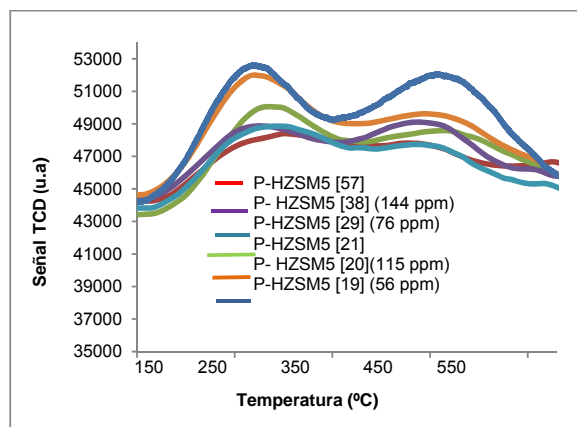
Es de anotar que aunque la cantidad de fósforo impregnado en la formulación 2 fue significativamente menor que en la formulación 1, el efecto es más marcado (una mayor pendiente) en este último caso, lo cual se debe principalmente a su menor relación Si/Al, lo que hace a la estructura más susceptible a ser desaluminizada [1].

En lo concerniente a las series modificadas mediante la incorporación de ácido fosfórico en el gel de síntesis, tal como se puede observar en la figura 17, la tendencia fue la de conservar los sitios ácidos fuertes, con valores de acidez total relativamente altos, los cuales también son consistentes con las relaciones Si/Al de estas series de zeolitas. Además, al comparar los valores de acidez con los de las muestras sin modificar de similares relaciones Si/Al se observó un incremento en la acidez de las muestras modificadas, con lo cual se podría sugerir que con la baja cantidad de ácido fosfórico incorporado en el gel de síntesis no solamente se pudo haber mantenido el aluminio en la estructura de la zeolita, sino que en algunos casos se podría haber presentado un ligero aumento en la acidez fuerte.

Figura 17. Graficas TPD de las zeolitas modificadas adición en el gel de síntesis. a) Formulación 1. b) Formulación 2



(a)



(b)

3.5 Resultados RMN

3.5.1 Resultados cuantificación de espectros MAS RMN

En la tabla 7 se presentan los resultados de las integraciones de las áreas relativas obtenidas de los espectros de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P .

3.5.2 Espectros de ^{27}Al MAS RMN Muestras modificadas por Impregnación

En las figuras 18 y 19, se presentan los espectros de ^{27}Al MAS RMN de las series de muestras modificadas por el método de impregnación de las formulaciones 1 y 2, respectivamente.

Tabla 7. Intensidades relativas de las especies de Al y Si identificadas en los espectros de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P .

Grupo	Identificación Muestra	Intensidades Relativas de las especies (%)				
		Al Tetra (55 ppm)	Al Octa (0 ppm)	Si (4Si) (-112 ppm)	Si (3Si1Al) (-105 ppm)	Al-O-P (-32 a -40 ppm)
Formulación 1 Impregnación	HZSM5 [56] (sin P)	91	9	92	8	NA
	P-HZSM5 [70] (0.1 %P)	93	7	91	9	14
	P-HZSM5 [69] (0.4 %P)	84	16	91	9	14
	P-HZSM5 [68] (0.5 %P)	81	19	92	8	11
	P-HZSM5 [74] (0.7 %P)	64	44	94	6	8
	P-HZSM5 [80] (1.3 %P)	40	60	94	6	5
	P-HZSM [70] (1.6 %P)	19	81	93	7	10
Formulación 2 Impregnación	HZSM5 [39] (sin P)	99	1	89	11	NA
	P-HZSM5 [35] (0.2 %P)	95	5	90	10	16
	P-HZSM5 [25] (0.4 %P)	92	8	91	9	10
	P-HZSM5 [24] (0.8 %P)	88	12	89	11	10
	P-HZSM5 [31] (0.9 %P)	88	12	90	10	9
Formulación 1 Incorporación en el gel de síntesis	P-HZSM5 [79] (< 7 ppm)	97	3	90	10	ND
	P-HZSM5 [67] (31 ppm P)	96	4	90	10	ND
	P-HZSM5 [62] (24 ppm P)	99	1	90	10	ND
Formulación 2 Incorporación en el gel de síntesis	HZSM5 [21] (sin P)	87	13	88	12	NA
	HZSM5 [57] (sin P)	98	2	91	9	NA
	P-HZSM5 [19] (56 ppm P)	92	8	87	13	ND
	P-HZSM5 [20] (115 ppm P)	86	14	90	10	ND
	P-HZSM5 [29] (76 ppm)	95	5	90	10	ND
	P-HZSM5 [38] (144 ppm)	96	4	90	10	ND
	P-HZSM5 [47] (124 ppm)	98	2	90	10	ND

Figura 18. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 1, método de impregnación.

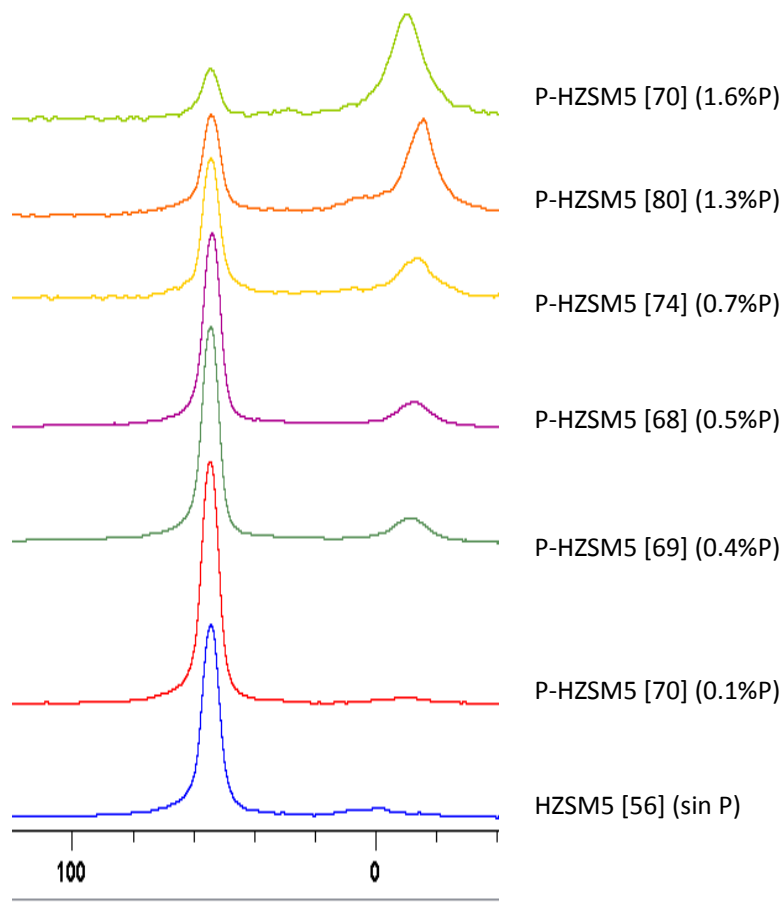
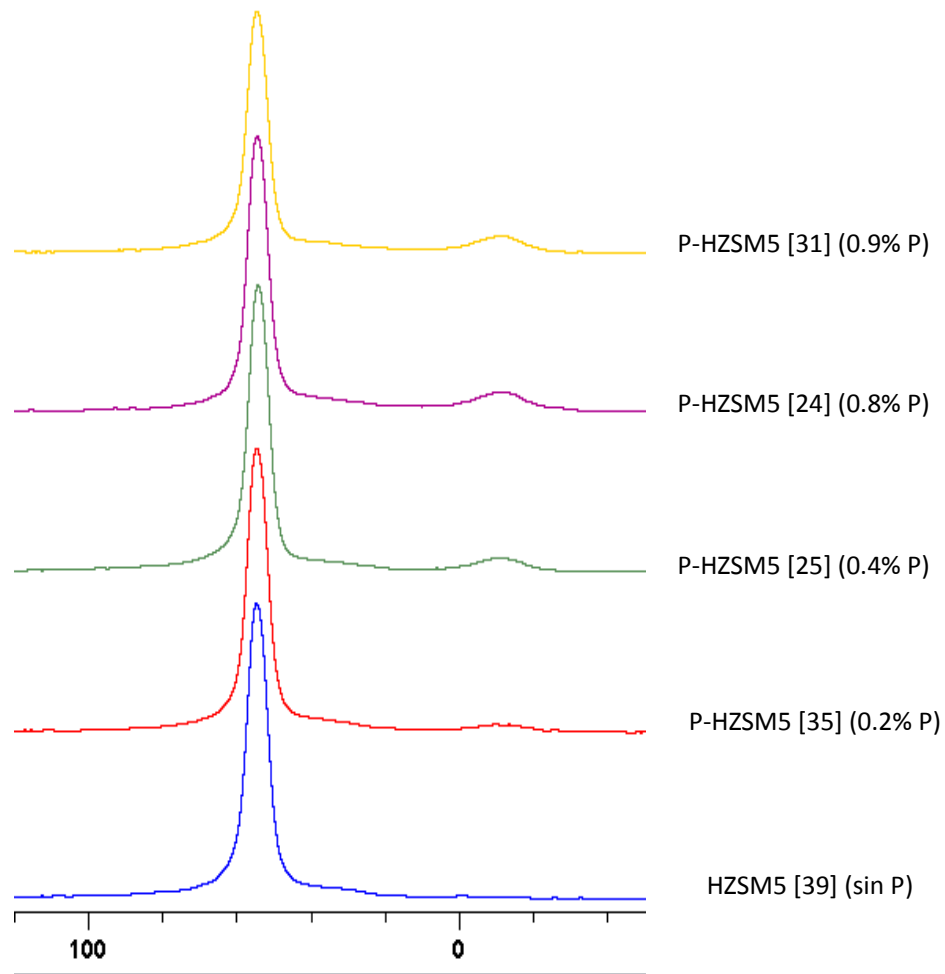


Figura 19. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 2, método de impregnación.



Los espectros de aluminio mostrados en la parte inferior de las figuras 18 y 19 pertenecen a las muestras sin modificar de cada formulación y en ellos se observa una banda intensa y aguda a 55 ppm, característica del aluminio que se encuentra en coordinación tetraédrica, es decir el que forma parte de la red de zeolita, mientras que la señal a 0 ppm, típica de las especies del aluminio coordinado octaédricamente, conocido como “aluminio extrared”, aparece muy

débil, lo cual indica que en estas muestras la mayoría del aluminio se encuentra dentro de la estructura de la zeolita.

En las muestras de la formulación 1 impregnadas con ácido fosfórico, la señal a 0 ppm desaparece completamente, con el aumento en el contenido de fósforo, a la vez que la intensidad del pico a 55 ppm va disminuyendo, tal como se puede apreciar tanto en los espectros, así como en los valores de las áreas relativas (tabla No.7) obtenidas de la cuantificación de los mismos, sugiriendo que el fósforo incorporado a la zeolita, se asocia primero a los sitios de aluminio octaédrico y posteriormente al aluminio tetraédrico [14-19].

Con el desvanecimiento de la señal del aluminio octaédrico, aparece una nueva banda a menor frecuencia, entre -9 y -14 ppm, la cual corresponde a un nuevo tipo de estructura octaédrica, como resultado de la interacción del fósforo con la red de zeolita, que conduce a la formación progresiva de especies aluminofosfatos (Al-O-P). Esta señal se vuelve más intensa a medida que se aumenta la cantidad de fósforo impregnado, mientras que la correspondiente al aluminio de la red disminuye significativamente demostrando que con la mayor cantidad de fósforo impregnado, las especies de aluminio pasan de las posiciones tetraédricas de la red a especies no estructurales, causando la desaluminación de la zeolita y en consecuencia la disminución en su acidez total [13,17, 19].

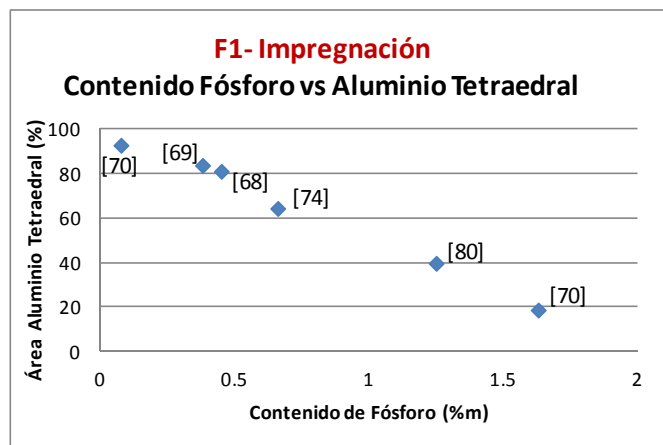
Adicionalmente, en la muestra con el más alto contenido de fósforo (1.6% P), aparece una señal amplia de baja intensidad hacia 30 ppm, que es generalmente atribuida a especies de aluminio extrared pentacoordinado o tetraédrico distorsionado [11, 13, 17,30].

Aunque en general ambas formulaciones presentan una tendencia lineal en la que el contenido de aluminio de la red va disminuyendo proporcionalmente con el aumento en el contenido de fósforo, tal

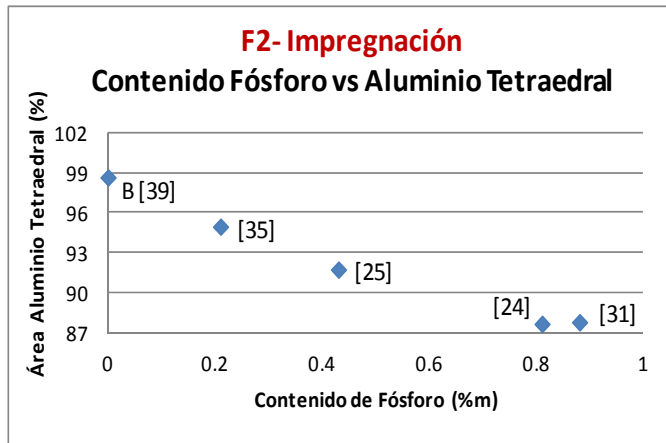
como se puede confirmar con las gráficas de correlaciones del área del aluminio tetraédrico vs el contenido de fósforo de la figura 20; también se puede evidenciar que el comportamiento es diferente para cada serie de muestras porque mientras en las del grupo de la formulación 1, la disminución de este tipo del aluminio ocurre de manera drástica, lo cual no sólo se evidencia por la disminución del área relativa de este aluminio, obtenida de la cuantificación de los espectros de ^{27}Al MAS RMN, sino también por la disminución de la acidez fuerte y del área superficial BET.

Por su parte, en las muestras de la formulación 2, la disminución del área relativa es leve, manteniendo valores comparativamente altos, sin llegar a afectar significativamente la estructura de la zeolita, indicando que en esta serie el proceso de desaluminación sucede de una manera más controlada a pesar de tener relaciones Si/Al más bajas por lo tanto el proceso de desaluminación debería ser más significativo.

Figura 20. Graficas de correlación del contenido de fósforo versus el área del aluminio tetraédrico en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



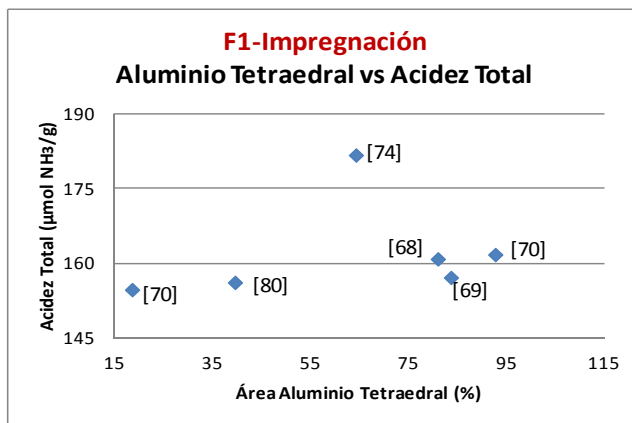
(a)



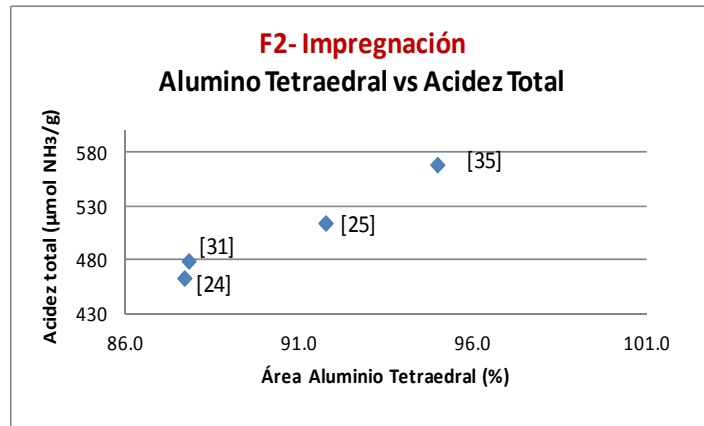
(b)

Así mismo, basados en que la concentración de los sitios ácidos de Brönsted dependen directamente del contenido de aluminio de la red [39], es de esperarse que con la salida de esta especie de la estructura de la zeolita, se presente la pérdida de este tipo de sitios ácidos activos, tal como puede confirmarse con las gráficas de correlación del aluminio de la red versus la acidez total de la figura 21, sin que necesariamente la red llegue a colapsar [18].

Figura 21. Graficas de correlación del área del aluminio tetraédrico versus la acidez total medida por TPD en las zeolitas impregnadas. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



(a)



(b)

Para explicar estos cambios en el comportamiento del proceso de desaluminación en las dos formulaciones, es necesario tener en cuenta los siguientes aspectos que pueden afectarlo: la cantidad de fósforo impregnada, la relación Si/Al y por último el tipo de formulación de cada serie. En lo referente al primer aspecto, se debe aclarar que en la serie de la formulación 1, el fósforo se adicionó hasta 1.6%*m*, mientras en la formulación 2 la máxima cantidad impregnada fue de 0.9%*m*, con lo cual se pudo apreciar que las muestras con cantidades superiores al 1% presentaron los más altos grados de desaluminación, confirmando que este proceso es promovido por cantidades incrementales de fósforo [13] y que con relaciones P/Al inferiores a 1, se logra un efecto favorable al catalizador en lo referente a la conservación de la estructura de la zeolita, así como en sus propiedades de acidez [10].

En cuanto a la relación Si/Al, las zeolitas de la primera serie presentaron relaciones entre 69 y 80, mientras que las de la segunda estuvieron entre 24 y 39. Al comparar las muestras de las dos formulaciones que fueron modificadas con similar cantidad de fósforo (0.7 y 0.8% respectivamente), con relaciones Si/Al de 74 y 24, se encontró que las áreas relativas del aluminio tetraédrico

difieren significativamente porque mientras para la muestra de relación Si/Al de 74 es de 64%; para la de la relación Si/Al de 24 es de 88%; lo cual va en contravía a lo esperado para un mismo tipo de zeolitas, que la estabilidad a la desaluminización aumente con la relación Si/Al, por lo cual no se puede descartar que el tipo de formulación juegue un papel muy importante en el proceso de desaluminación, teniendo en cuenta que las dos zeolitas se sintetizaron a partir de precursores diferentes, siendo la de la formulación 2, sintetizada a partir de Aluminato y Ludox, lo cuales condujeron a la obtención de zeolitas con una mejor cristalinidad de acuerdo a lo observado por DRX [32], lo cual explicaría los más altos valores de aluminio de la red presentes en esta serie de muestras.

En general las observaciones anteriores permiten concluir que los espectros de ^{27}Al MAS RMN evidencian claramente el proceso de desaluminización de las zeolitas HZSM5 modificadas y sin modificar.

3.5.3 Espectros de ^{27}Al MAS RMN Muestras modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis

En las figuras 22 y 23 se presentan los espectros de ^{27}Al , MAS RMN de las series de muestras de las formulaciones 1 y 2 modificadas por el método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

Figura 22. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 1, método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

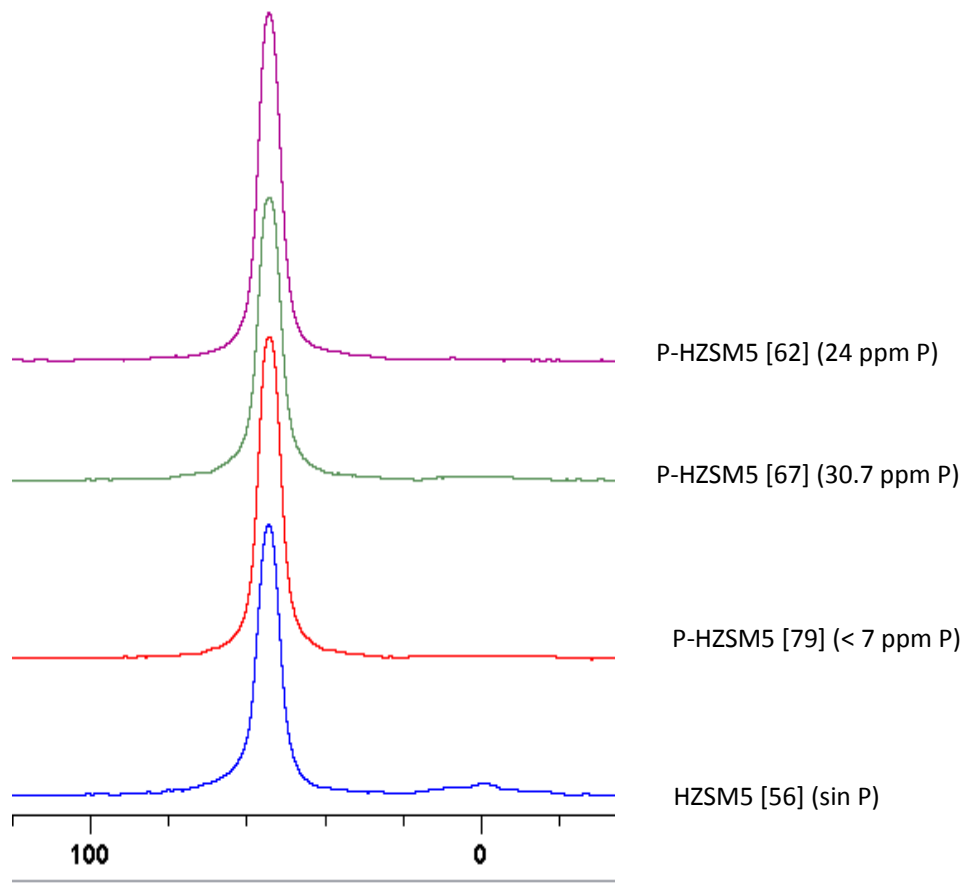
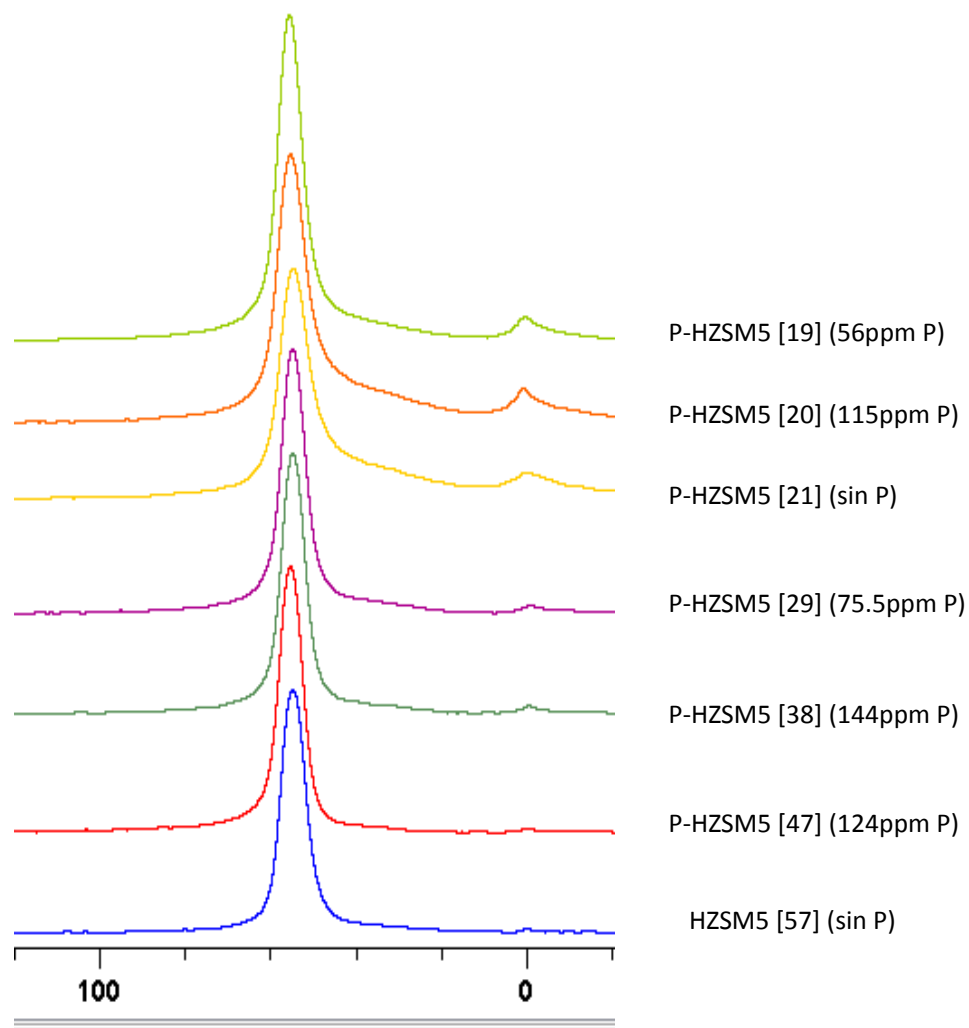


Figura 23. Espectros ^{27}Al MAS RMN de la formulación 2, método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis.



Los espectros de ^{27}Al MAS RMN de estas series, muestran unas líneas más estrechas, sugiriendo una fase bien definida para las diferentes especies de aluminio presentes. La presencia de líneas más amplias implica que las especies correspondientes se

encuentran en una fase más amorfa [29]

Para ambas formulaciones, en estos espectros predomina la señal intensa propia del aluminio tetraédrico de la red hacia 55 ppm, junto a la señal débil correspondiente al aluminio octaédrico en 0 ppm, la cual se observa más pronunciada a medida que se disminuye la relación Si/Al de la zeolita; es decir, que en las muestras con más altas relaciones Si/Al, el aluminio se encuentra en su mayoría en coordinación tetraédrica, tal como se ha observado en estudios anteriores [24].

De acuerdo con lo evidenciado en los espectros de ^{27}Al MAS RMN, en estas series no se observan señales adicionales que demuestren cambios significativos en la estructura de la zeolita por la interacción con el fósforo, contrario a lo observado con las series modificadas por impregnación.

3.5.4 Espectros de ^{29}Si MAS RMN muestras modificadas por impregnación.

Figura 24. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 1, modificadas por impregnación.

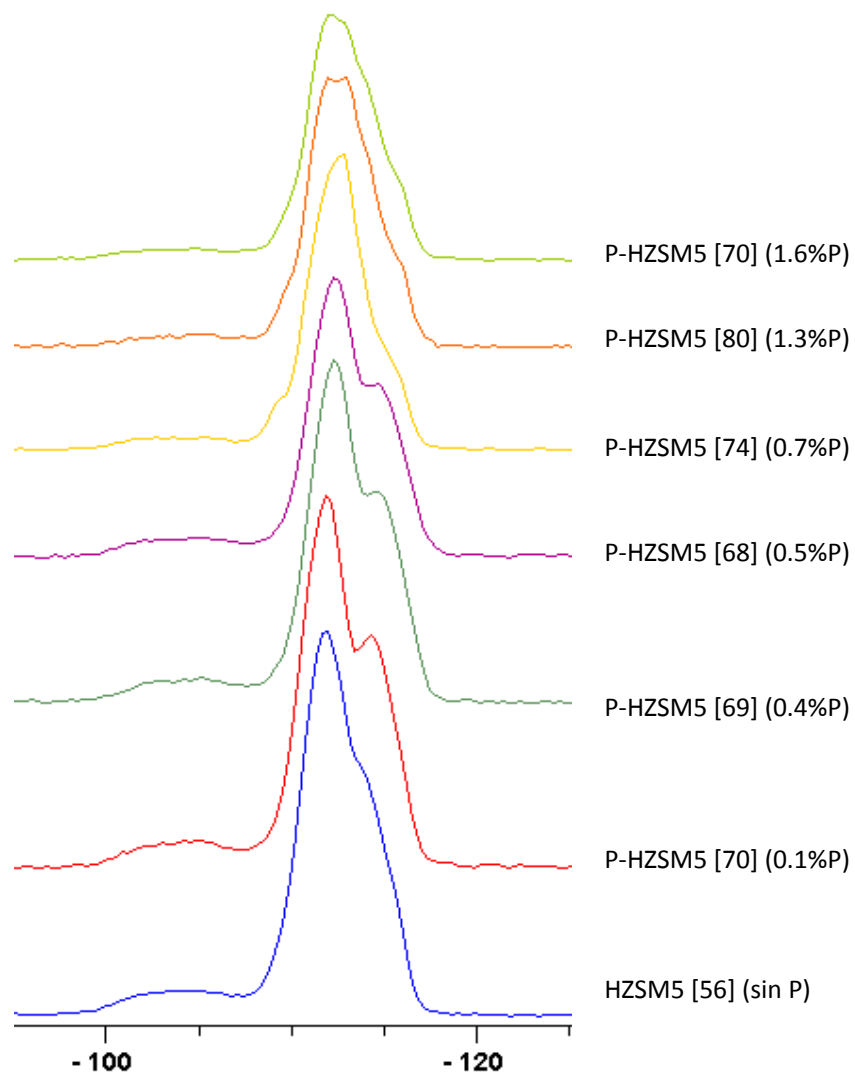
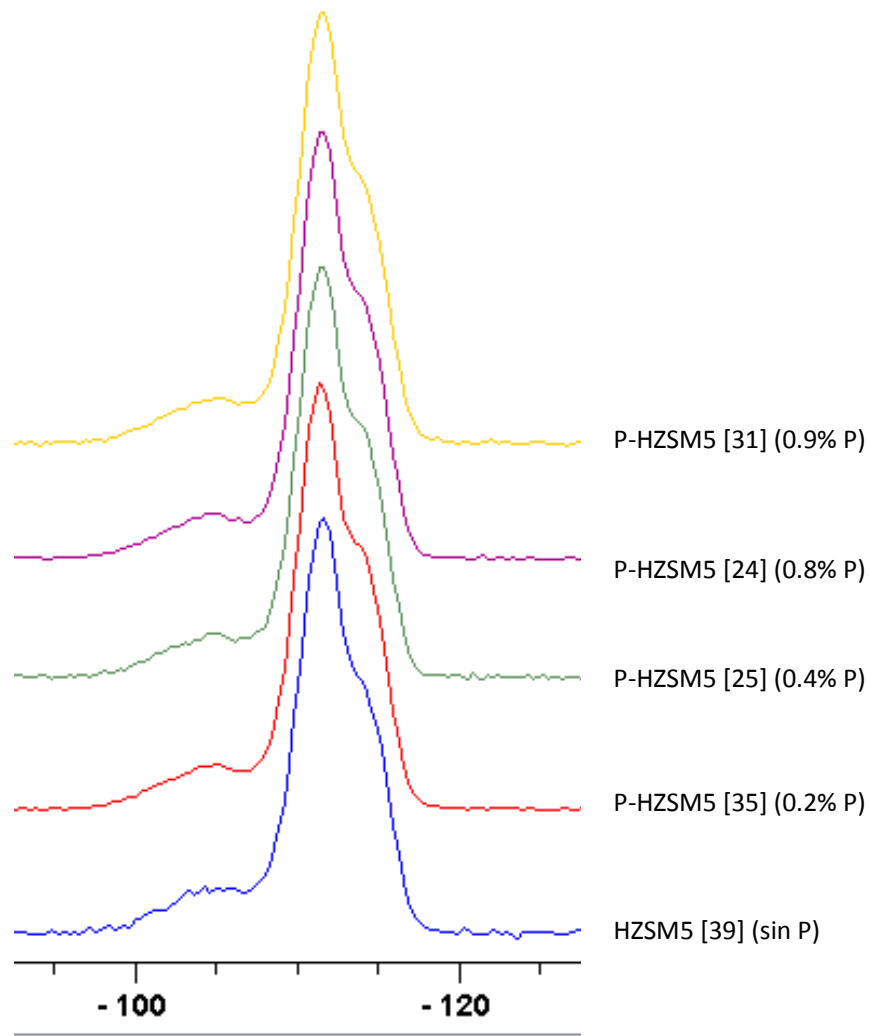


Figura 25. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 2, modificadas por impregnación.



Los espectros de ^{29}Si MAS RMN de las dos formulaciones evaluadas por el método de impregnación, muestran en general, los corrimientos químicos característicos reportados para la zeolita ZSM5, que consisten en tres señales superpuestas, centradas a -104, -112 y -115 ppm (ver figuras 24 y 25).

El corrimiento hacia -112 ppm obtenido de la banda dominante en los espectros de ^{29}Si MAS RMN, es atribuido a átomos de silicio que se encuentran unidos a través del oxígeno a otros cuatro átomos de silicio, es decir a tetraedros de silicio-oxígeno (SiO_4) rodeados de tetraedros del mismo tipo, que se conocen como especies Q^4 ($[\text{Si}(\text{OSi})_4]$).

La banda más próxima ubicada alrededor de -115 ppm, es asignada a sitios de la misma especie (Q^4), no equivalentes, que tampoco tienen aluminios en la segunda esfera de coordinación y estarían ocupando diferentes sitios estructurales localizados en el interior o exterior de la red de zeolita [24]. Esta banda aparece como un hombro en las muestras con menor relación Si/Al, pero se va intensificando a medida que aumenta esta relación [11,13,15]. Esta observación coincide con estudios anteriores, llevados cabo en zeolitas con relaciones Si/Al altas (relaciones Si/Al >100), en los cuales se encontraron varias bandas en las región de -108 a -118 ppm representando sitios de silicio del tipo Q^4 $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, cristalográficamente distintos [41,13].

La tercera señal, ubicada alrededor de -104 ppm corresponde a una resonancia amplia y de baja intensidad que ha sido atribuida a la superposición de los componentes Si (3Si, 1Al); es decir, un tetraedro de silicio-oxígeno (SiO_4) rodeado por 3 SiO_4 y por un tetraedro aluminio-oxígeno (AlO_4^-), que aparece en -106 ppm y al componente Si (3Si, 1OH), que aparece en -102 ppm. Estudios realizados por espectroscopia IR han confirmado que durante la calcinación de zeolitas se genera un número considerable de grupos terminales silanol [24,27].

En estudios realizados con la zeolita Y, que se caracteriza por tener bajas relaciones Si/Al (alrededor de 2.5), se ha encontrado que en

este rango de resonancias (entre -80 a -100 ppm), los espectros de ^{29}Si MAS RMN presentan un mayor número de señales (hasta cinco), debido a que la mayor cantidad de aluminios presentes en la segunda esfera de coordinación del silicio, produce cambios sistemáticos en los corrimientos químicos [31, 41, 37], contrario a lo evidenciado para las zeolitas HZSM5 en donde se tienen relaciones Si/Al más altas, por lo que en este rango de resonancia sólo se evidencia una señal poco intensa hacia -106 ppm.

Comparando los espectros de silicio de esta series modificadas por el método de impregnación, se observa que en las muestras de la formulación 1 con los más altos contenidos de fósforo (> 1.25%) aparece un nuevo pico en -113 ppm, el cual se encuentra superpuesto y con similar intensidad al de -112 ppm, que en estudios anteriores ha sido reconocido como especies de silicio amorfo [11].

También se presenta una ligera disminución de la intensidad de la señal que aparece hacia -104 ppm, asociada a las especies Si (3Si, 1Al), lo mismo que en su área relativa, con el aumento en la cantidad de fósforo impregnado, lo cual confirmaría el significativo grado de desaluminación llevado a cabo, tal como se concluyó con los espectros de ^{27}Al MAS RMN de esta series. Otra posible explicación para la disminución de la intensidad de esta banda se debería a la reacción del fósforo con los grupos SiOH lo cual también ha sido reportado [38,19].

3.5.5 Espectros de ^{29}Si MAS RMN muestras modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

Figura 26. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 1, modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

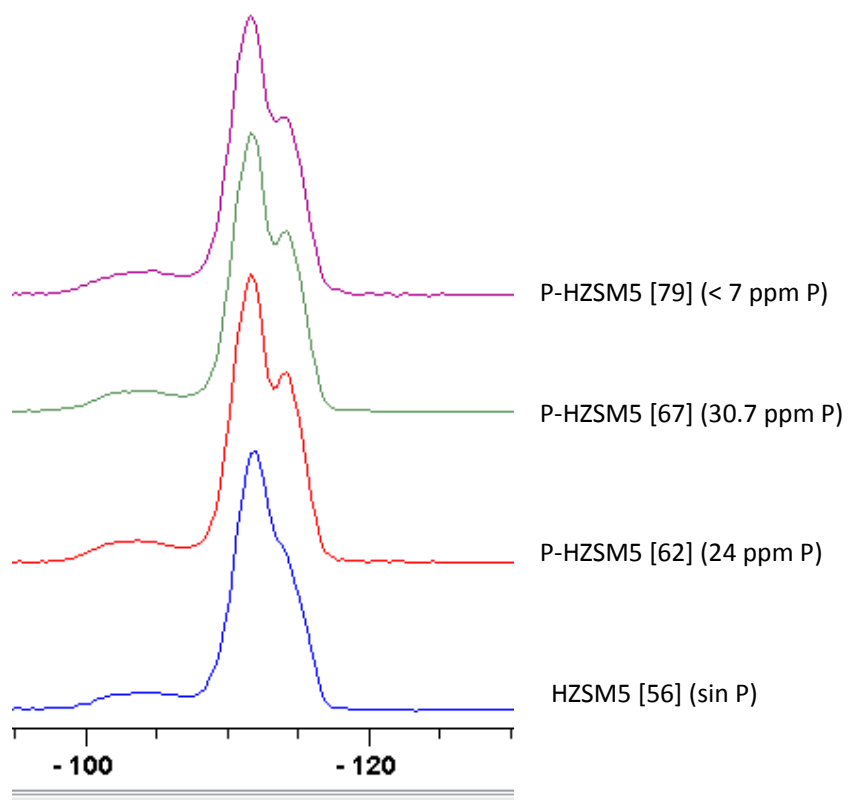
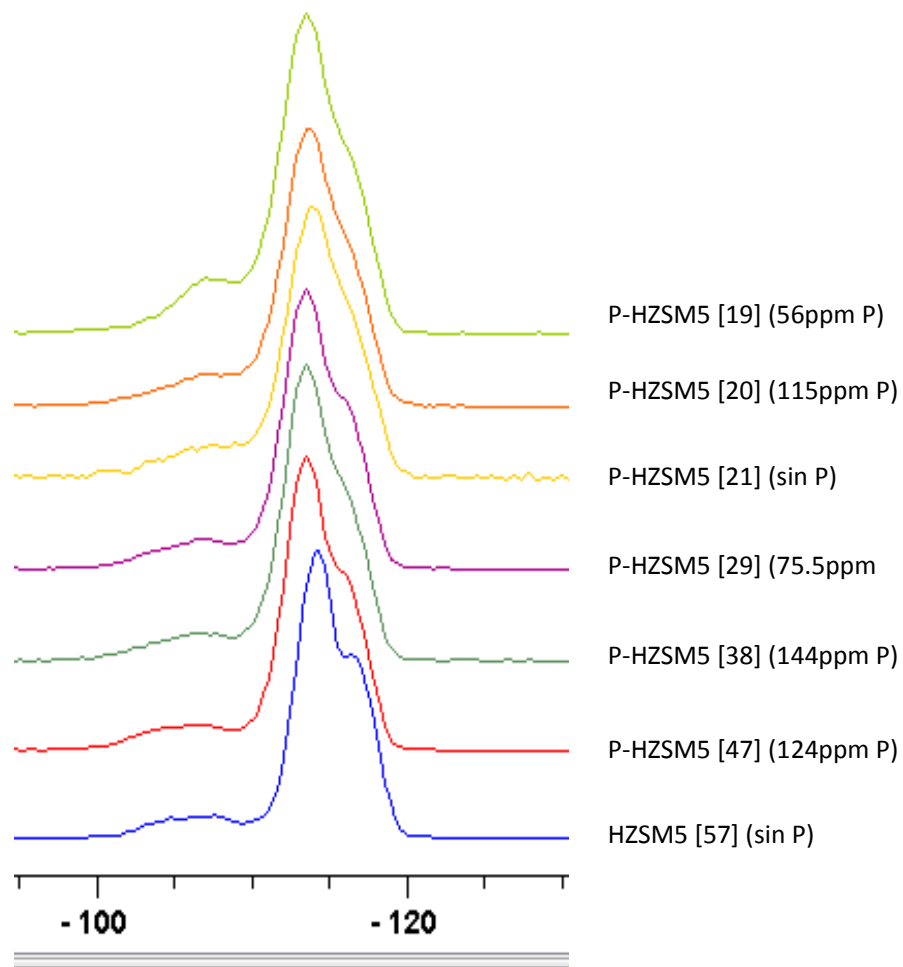


Figura 27. Espectros ^{29}Si MAS RMN de la formulación 2, modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.



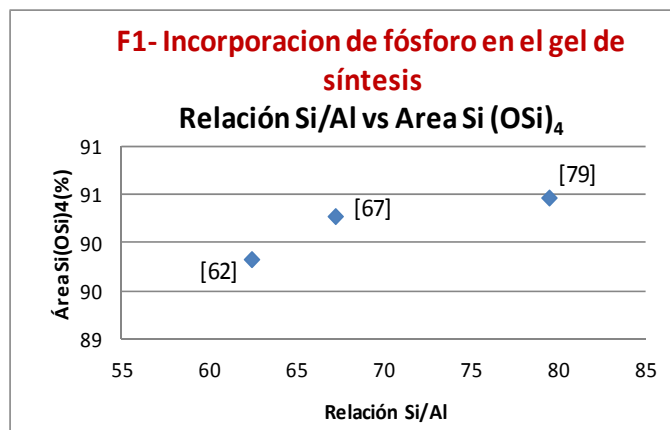
Los espectros de ^{29}Si MAS RMN de las dos formulaciones evaluadas por el método de incorporación de fósforo en el gel de síntesis, en esencia presentan los mismos corrimientos químicos observados en las series modificadas por impregnación; es decir, las mismas tres señales superpuestas, centradas a -104, -112 y -115 ppm (ver figuras 26 y 27).

Comparando los espectros de silicio de las diferentes muestras modificadas por este método, no se evidencian resonancias

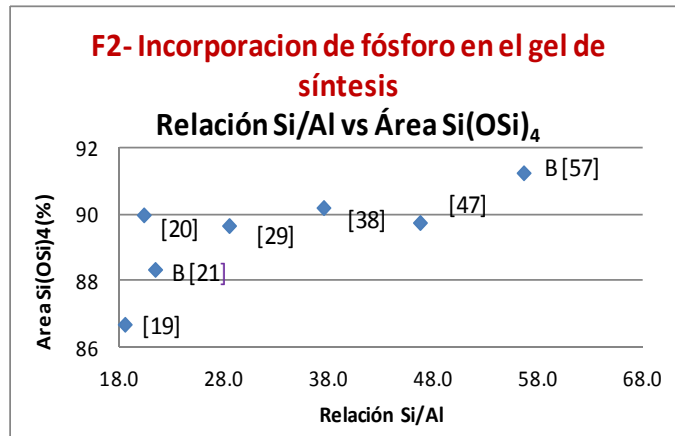
adicionales a las típicas de una zeolita HZSM5 sin modificación, ni cambios significativos en las señales de los espectros de silicio de las diferentes formulaciones, que evidencien la incorporación del fósforo en la red de zeolita. Los cambios presentados en las intensidades de las señales, se deben a las diferencias en la relaciones Si/Al, teniendo en cuenta que a medida que aumenta esta relación, disminuyen las intensidades de las señales de las especies que contienen aluminio, mientras que se incrementan las que no lo poseen [27].

Por lo anterior, la variación presentada en el hombro hacia -115 ppm es atribuida a diferencias en las relaciones Si/Al de las series de muestras, de acuerdo a lo observado en las gráficas de correlación de la relación Si/Al versus el área relativa de las especies del tipo Q⁴ ([Si(OSi)₄]).

Figura 28. Graficas de correlación de la relación Si/Al versus el área de las especies tipo Si(OSi)₄. a) Formulación 1. b) Formulación 2



(a)



(b)

Es importante tener en cuenta que algunos estudios acerca de interacciones de silicato-fosfato asumen que la frecuencia de resonancia del ²⁹Si en los enlaces Si-O-Al-O-P es indistinguible de aquella correspondiente a las especies Si-O-Al y por lo tanto el silicio de la red enlazado a los clusters Al-O-P también contribuirá a la intensidad cercana a -105 ppm, [22]. Aunque en la serie de la formulación 1, el área relativa de esta señal tiende a aumentar, para las muestras de la formulación 2, su comportamiento no es claro.

3.5.6 Espectros de ^{31}P MAS RMN Muestras modificadas por Impregnación.

Figura 29. Espectros ^{31}P MAS RMN de la formulación 1, modificadas por impregnación.

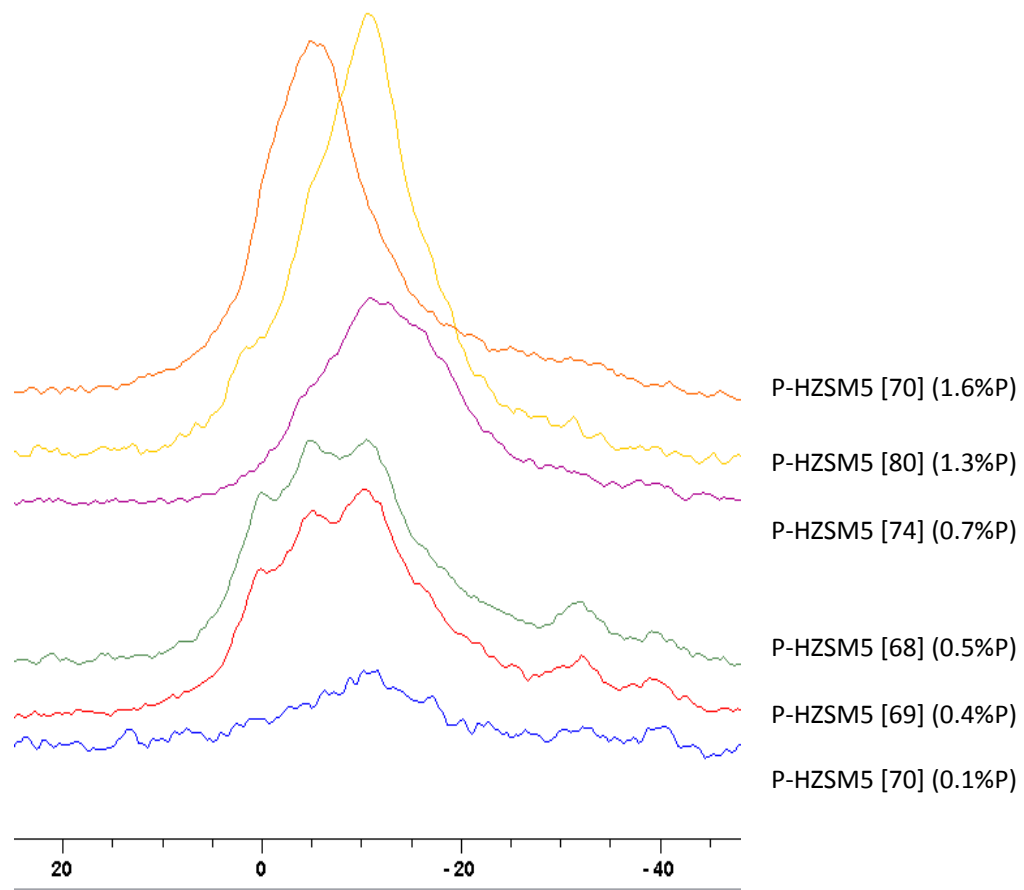
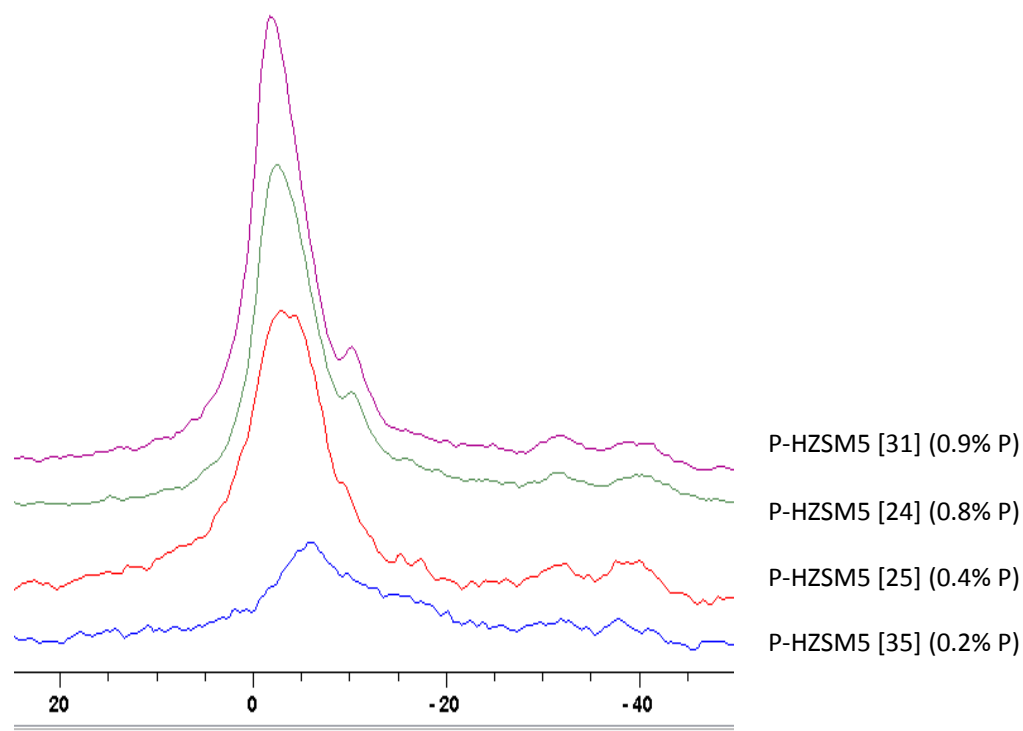


Figura 30. Espectros ^{31}P MAS RMN de la formulación 2, modificadas por impregnación



Ante todo, es importante mencionar que solamente las series de muestras modificadas por impregnación permitieron obtener señal por ^{31}P MAS RMN; es decir que para el núcleo de fósforo 31, este sólo fue detectable en las zeolitas que contenían cantidades alrededor de 0.1% de fósforo. De tal manera que en las serie de zeolitas modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis, no se pudo confirmar la presencia de fósforo.

Los espectros de ^{31}P MAS RMN obtenidos consisten de varias resonancias superpuestas, las cuales son amplias debido a la distribución de geometrías y polarizaciones de los enlaces P-O alrededor de los sitios individuales [27]. Adicionalmente, las

múltiples señales observadas en estos espectros revelan la interacción del fósforo con la red de la zeolita y la presencia de fósforo en diferentes ambientes [10].

Las asignaciones de los picos para estos espectros se basaron en los corrimientos químicos observados y los datos reportados por la literatura para las especies de tipo fosfato y aluminofosfato, los cuales se relacionan a continuación: [15, 11, 13, 10, 27].

- -6 a -8 ppm, P en ácido pirofosfórico o grupos terminales en polifosfatos
- -12 a -19 ppm, grupos intermedios en pirofosfatos o polifosfatos de cadena corta
- -32 y -40, grupos medios de polifosfatos unidos a aluminio.

En todos los casos, la intensidad de las señales atribuidas a los pirofosfatos y polifosfatos es más fuerte que las correspondientes a las especies enlazadas con aluminio (aluminofosfatos), indicando que en estas zeolitas, el fósforo impregnado se encuentra principalmente como especies de ácido fosfórico, pirofosfatos o polifosfatos [19].

En los espectros de las muestras modificadas con las más altas concentraciones de fósforo (superiores a 0.7%*m*) de la serie de la formulación 1, (Fig. 29); es más evidente esta tendencia, es decir que la intensidad de estas señales incrementa con el contenido de fósforo, hasta presentarse una única señal, amplia e intensa que aparece entre 0 y -12 ppm; mientras que para las muestras modificadas con menores cantidades de fósforo se aprecian tres bandas superpuestas en el mismo rango de resonancia (0 a -12 ppm) junto a dos señales amplias de baja intensidad en la región entre -30 y -40 ppm que usualmente se asignan a especies de cadenas de fosfatos de aluminio extrared.

Estas resonancias asociadas al fósforo que interactúa con la zeolita a través del aluminio, se encuentran mejor definidas y con mayor intensidad en las muestras con los menores contenidos de fósforo; mientras que en las muestras con mayores cantidades de fósforo, estas señales son muy débiles y no están bien definidas, por lo que pueden llegar a confundirse con el ruido.

En los espectros de fósforo de la formulación 2, presentados en la figura 30, se observan básicamente cuatro resonancias principales; una banda definida e intensa hacia -2 ppm, con un hombro en -10 ppm, asociados a especies de ortofosfato monomérico $[\text{PO}_4]^{3-}$, ácido pirofosfórico o grupos terminales en polifosfatos, junto a las dos señales alrededor de -32 y -39 ppm correspondientes a polifosfatos unidos a aluminio [15, 11, 13, 10, 27].

Utilizando la técnica Al 3Q MAS RMN, algunos autores han atribuido la resonancia de -32 ppm a especies $(\text{SiO})_x \text{Al}(\text{OP})_{4-x}$, generadas por la sustitución de átomos de silicio de la red por fósforo [5,6]; sin embargo, estudios posteriores empleando técnicas más avanzadas como INEPT- HETCOR (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer- Heteronuclear Correlation) establecen que esa resonancia se debe a sitios de fósforo con átomos de aluminio en su segunda esfera de coordinación [6].

Por su parte, la resonancia a -40 ppm ha sido reportada en algunos estudios como debida a especies polifosfato o polifosfóricas altamente condensadas [15,13]; sin embargo, en estudios más recientes establecen que esa resonancia correlaciona con aluminio, especialmente en la región del aluminio tetraédrico distorsionado [6]. Esta resonancia también se ha relacionado con el fósforo que reacciona con impurezas o vacantes en la estructura de la zeolita [20].

En conclusión, los espectros de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P MAS RMN de las series de muestras modificadas por impregnación, permitieron evidenciar los cambios estructurales en la red de zeolita, ocasionados por el proceso de desaluminación presentado, el cual fue significativo para la serie de la formulación 1; mientras que en las muestras de la formulación 2, ocurrió de manera controlada, sin afectar substancialmente la estructura del catalizador. Sin embargo no se observó una resonancia que permita confirmar contundentemente la presencia de fósforo en posiciones estructurales de la zeolita.

En cuanto a las series modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis, los espectros no mostraron diferencias en la posición e intensidad de las líneas características de la estructura de este tipo de zeolitas, de manera que brinden información de interés sobre un posible cambio en la red debido al proceso de modificación aplicado. También hay que considerar que la ausencia de señal en los espectros de ^{31}P MAS RMN podría deberse a una muy baja cantidad de fósforo incorporado en la zeolita, no detectable con la técnica MAS RMN con la que se dispone actualmente.

3.6 Desempeño Catalítico

La evaluación de los catalizadores en el proceso de oligomerización de propileno fueron realizadas en la unidad Cateva del laboratorio de catálisis del ICP [2]. La Tabla 8 resume los principales parámetros fijados durante los ensayos de reacción.

Tabla 8. Parámetros de reacción de Oligomerización de propileno

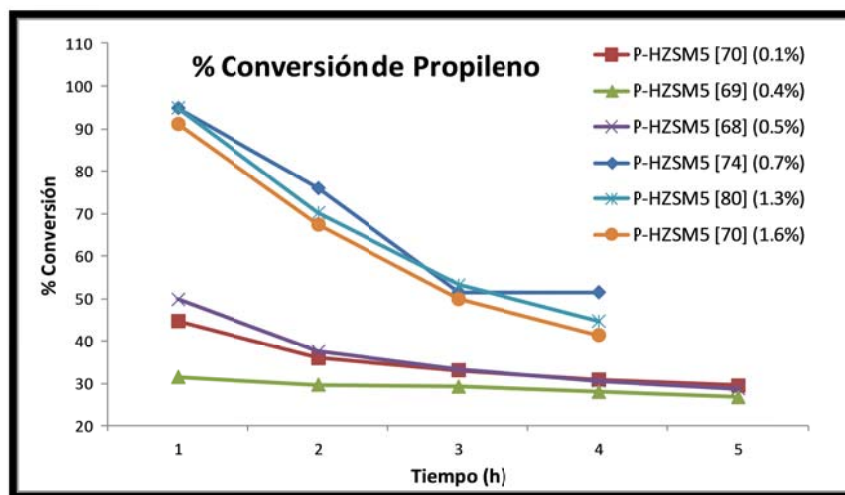
PARAMETRO	VALOR
Alimentación	Mezcla al 5.1% de propileno en nitrógeno
Cantidad de Catalizador (g)	1
Flujo gaseoso alimentación (mL/min)	44-48
Temperatura de reacción (°C)	270
Presión de sistema	363 PSI (2.5 Mpa)
Temperatura de cintas de calentamiento (°C)	140
Pretratamiento del catalizador	½h a 120°C + 1h a 270°C en 80 mL/min N ₂

La conversión de propileno se calculó empleando la siguiente ecuación [33]:

$$\% \text{conversión de propileno} = (\text{Área propileno inyectado puro} - \text{Área propileno}) / \text{Área propileno inyectado puro} \times 100$$

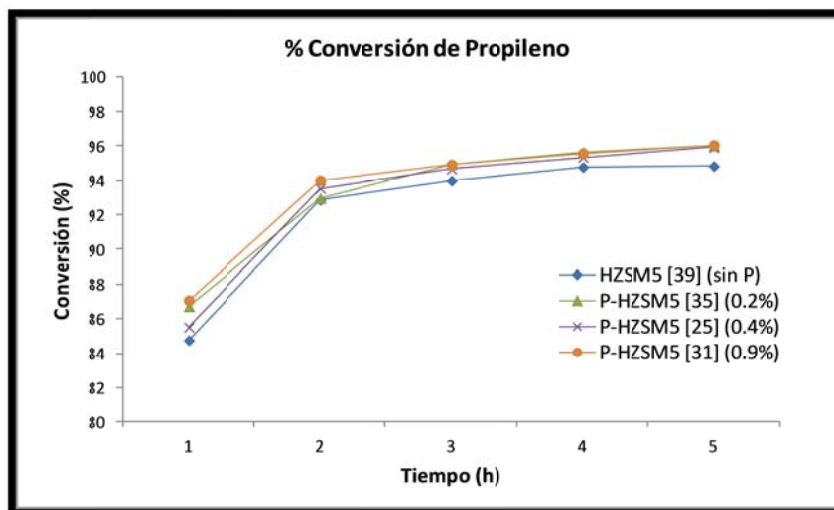
3.6.1 Conversión de propileno, zeolitas modificadas por Impregnación.

Figura 31. Porcentaje de conversión de propileno - Formulación 1, método impregnación



En las gráficas de porcentaje de conversión de propileno en las series modificadas por el método de impregnación, se observan comportamientos muy diferentes para cada una de las dos formulaciones; porque mientras en la F1 (figura 31), es evidente la caída de la conversión de propileno con el paso del tiempo de reacción, siendo más notoria al incrementarse el H_3PO_4 en la zeolita; en la serie de la F2 mostrada en la figura 32, la mayoría de los catalizadores presentan un desempeño catalítico con altos porcentajes de conversión, hasta del 96% a las cinco horas de reacción.

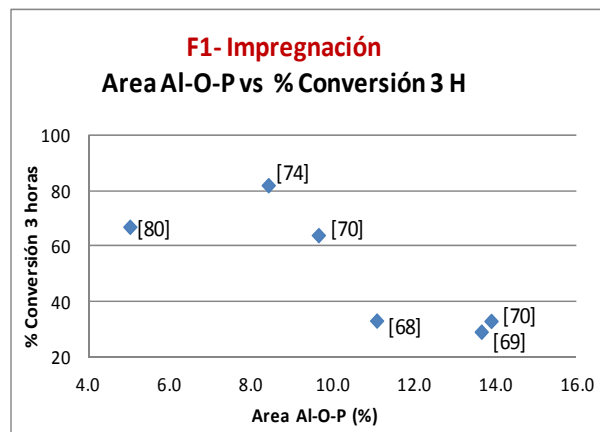
Figura 32. Porcentaje de conversión de propileno - Formulación 2, método impregnación.



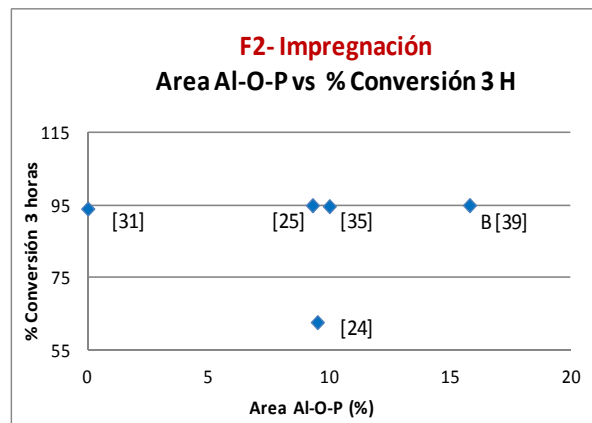
Esta diferencia en el desempeño catalítico de las dos formulaciones se explica por el mayor grado de desaluminación presentado en las muestras de la F1 debido a la adición de ácido fosfórico, teniendo como consecuencia la disminución del aluminio de la red y por ende los sitios ácidos activos de estos catalizadores, fundamentales para su actividad catalítica, lo cual fue confirmado por MAS RMN, así

como por los datos de TPD de amoníaco y las propiedades texturales de esta serie. Este comportamiento se evidencia en la gráfica de correlación (figura 33) del área relativa de las especies Al-O-P obtenida de los espectros ^{31}P MAS RMN, cuya tendencia es a disminuir la conversión a las 3 horas de reacción con el aumento de estas especies.

Figura 33. Graficas de correlación del área de las especies tipo Al-O-P versus el porcentaje de conversión de propileno de las formulaciones 1 y 2, método impregnación. a) Formulación 1. b) Formulación 2.



(a)



(b)

También es necesario recordar que aunque la serie de la F2 presenta unas relaciones Si/Al más bajas (entre 24 y 39), con mayor proporción de sitios ácidos, lo cual la haría más susceptible a ser desaluminizada por la impregnación con el ácido fosfórico; sin embargo, los resultados de acidez, de área superficial, así como los porcentajes de las áreas de aluminio tetraedral cuantificadas por ^{27}Al MAS RMN, confirman que en esta serie se conservaron los sitios ácidos favoreciendo su desempeño catalítico, contrario a lo ocurrido con la serie de la F1 con relaciones Si/Al entre 56 y 80.

Se podría concluir que utilizando el método de impregnación con cantidades de fósforo menores de 0.9% en zeolitas sintetizadas según la formulación 2, se lograría una buena estabilización de la estructura de la zeolita ZSM5 sin llegar a afectar significativamente el aluminio tetraédrico y por lo tanto su estructura y actividad. Los altos valores de conversión, de acidez y de área superficial BET de esta serie comprobarían esta suposición.

3.6.2 Selectividad, zeolitas modificadas por Impregnación.

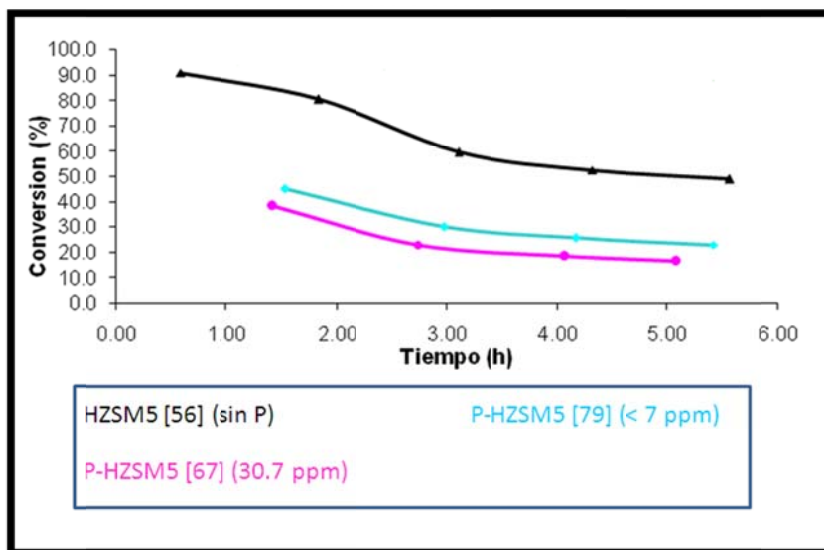
Los productos condensados (resultados no presentado en este documento), obtenidos en las corridas con los catalizadores, fueron analizados en un cromatógrafo con detector de masas para establecer el tipo de compuestos formados durante las reacciones con los diferentes catalizadores. De acuerdo a la identificación de los productos de reacción obtenida por masas, se encontró que con los catalizadores de menor contenido de fósforo, los oligómeros formados tienen menor número de carbonos (máximo hasta C14), mientras que con el que presentó la mayor cantidad de fósforo, el P-HZSM [70] (1.6%), los compuestos lineales son hasta C20. Adicionalmente con este último catalizador se aumenta la producción de aromáticos [2]. En la serie F2 los mayores rendimientos son hacia

productos livianos, en el rango de C3-C7, con porcentajes alrededor del 60% a lo largo de la reacción.

Finalmente, se puede concluir que con esta serie de catalizadores se obtienen en su mayoría productos lineales y que el grado de ramificación de ellos es bajo [8].

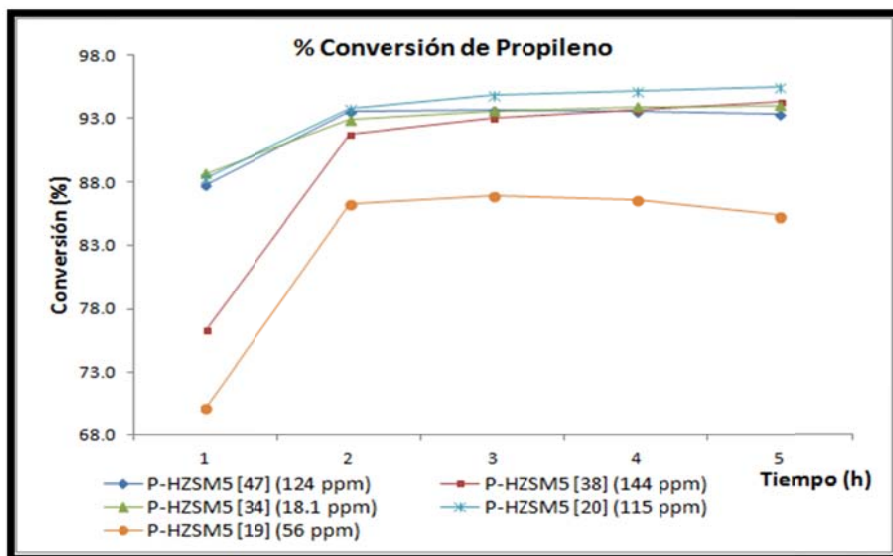
3.6.3 Conversión de propileno, zeolitas modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

Figura 34. Porcentaje de conversión de propileno, Formulación 1 por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.



De acuerdo a los resultados del porcentaje de conversión de propileno observados para la serie F1, las muestras modificadas tuvieron porcentajes de conversión bajos, inferiores a la muestra sin modificar. El orden en la actividad catalítica de esta serie es consistente con el área de aluminio de la red obtenido por MAS RMN y con los resultados de acidez por TPD de amoniaco y propiedades texturales.

Figura 35. Porcentaje de conversión de propileno, Formulación 2 por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.



Por su parte, el desempeño catalítico de la serie F2, modificada por incorporación de fósforo en el gel de síntesis, mostró los porcentajes de conversión de propileno altos (hasta del 95%) para la mayoría de las muestras.

A pesar de que por MAS RMN no fue posible confirmar la incorporación del fósforo dentro de la estructura de estas zeolitas, en los resultados de acidez se observó un aumento en la acidez fuerte de alrededor del 30%, lo cual podría indicar que el fósforo incorporado durante el proceso de síntesis jugó un papel crucial en la naturaleza de los sitios ácidos, lo cual redundó en su alto desempeño en el proceso de oligomerización de propileno.

3.6.4 Selectividad, zeolitas modificadas por incorporación de fósforo en el gel de síntesis.

Los catalizadores pertenecientes a la serie F1 muestran selectividades que favorecen productos más en el rango de la gasolina (C2-C9) con porcentajes de 64, 75 y 66% respectivamente, que en el rango del diesel (C9-C16) con porcentajes de 36, 25 y 34% [8]. En los cromatogramas obtenidos durante las corridas del catalizador más activo, se observa que los picos con mayor área salen a bajos tiempos de retención. Esto indica que el catalizador convierte el propileno a productos livianos, posiblemente dímeros [3].

En cuanto a la serie F2, estos catalizadores presentan una mayor tendencia a producir oligómeros pesados (C8-C12 y C12+), lo cual ha sido atribuido a la acidez más fuerte [33].

4. CONCLUSIONES

1. Las especies de aluminio, silicio y fósforo presentes en las zeolitas P-HZSM-5 fueron identificadas y cuantificadas usando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear-RMN de estado sólido con rotación del ángulo mágico, de ^{29}Si , ^{27}Al y ^{31}P .
2. La técnica de ^{31}P MAS RMN de 9.4 Teslas, confirma la presencia de fósforo en las muestras de zeolita HZSM5 con contenidos superiores a 760 ppm.
3. Con base a los espectros ^{29}Si y ^{27}Al MAS RMN, se confirmó que al aumentar la relación Si/Al en la zeolita ZSM5, estos catalizadores son más estables a los tratamiento térmicos e hidrotérmicos presentando mayores porcentajes de aluminio tetraédrico (de la red).
4. Aunque por MAS RMN no se logró evidenciar de manera contundente la existencia del fósforo en las muestras en las cuales se adicionó en el gel de síntesis, es claro que su presencia, principalmente en la serie de la formulación 2, tiene un efecto sobre la estructura de estas zeolitas y por consiguiente sobre sus propiedades, lo cual se confirma por los altos valores de acidez fuerte (pico desorción de alta temperatura), que finalmente redundaron en un mejor desempeño catalítico.
5. Las zeolitas de los grupos de la formulación 2, independiente de las cantidades de fósforo adicionado, de la relación Si/Al y del aluminio de la red; muestran el mejor desempeño

catalítico con altos valores en los porcentajes de conversión de propileno, siendo un indicativo de que los precursores usados en esta formulación son más adecuados para su síntesis.

6. En general, los datos de análisis elemental, acidez total por TPD de amoniaco, propiedades texturales y de desempeño catalítico en el proceso de oligomerización de propileno son consistentes con los datos de la cuantificación de los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al MAS RMN, lo cual se confirma con las correlaciones obtenidas.

5. RECOMENDACIONES

1. Realizar una investigación de tipo exploratoria, en donde se revisen varias técnicas espectroscópicas con el fin de establecer las más apropiadas para determinar de una forma más precisa la cantidad de fósforo enlazado a la red de zeolita.
2. En futuras investigaciones de este tema, utilizar muestras con un valor fijo de relación Si/Al para poder evaluar en las mismas condiciones su comportamiento, controlando esta variable adicional.
3. Continuar las investigaciones con las zeolitas ZSM5 utilizando la formulación 2, aplicándolas como catalizadores en el proceso de oligomerización de propileno.
4. Determinar la relación Si/Al más idónea de las zeolitas ZSM5 para su aplicación como catalizador en el proceso de oligomerización de propileno.
5. Determinar el cantidad de ácido fosfórico a adicionar más adecuada, la cual permita mantener las mejores propiedades y desempeño catalítico.

BIBLIOGRAFIA

1. Abbaspur A, Kalbasi R Ghiaci M. Internal versus External Surface Active Sites in ZSM-5 Zeolite. Part 1: Fries Rearrangement Catalyzed by Modified and Unmodified H₃PO₄/ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* 2006, 298: 32-39.
2. Agudelo J, Guzman A. Oligomerización de Olefinas livianas a Diesel. ECOPETROL-ICP. Informe técnico 2. 2009: 1-36.
3. Agudelo J, Guzman A. Oligomerización de Olefinas livianas a Diesel. ECOPETROL-ICP. Informe técnico 4. 2009: 1-28.
4. Alvarez F, Henriquez C, Lemos F, Lopes J, Ribeiro R, Ribeiro M. Structure–activity Relationship in Zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1995, 96: 245-270.
5. Amin N, Anggoro D. Characterization and Activity of Cr, Cu and Ga Modified ZSM-5 for Direct Conversion of Methane to Liquid Hydrocarbons. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2003, 12: 123-134.
6. Amoureux J, Cabral de Menezes S, Damodaran K, Lam Y, Pruski M, Trebosc J, Wiench J. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Phosphorus. 2. Interaction between Phosphorus and Aluminum Studied by Solid-state NMR Spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006, 95 (1-3): 296-305.
7. Armaroli T, Bevilacqua M, Digne M, Montanari T, Patarin J, Simon L, Valtchev V. Effect of Crystal Size and Si/Al Ratio on the Surface Properties of HZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis A: General* 2006, 306: 78-84.

8. Arroyave J. Oligomerización de Olefinas livianas para la producción de Diesel usando zeolita ZSM5 modificada con fósforo. Universidad de Antioquia. 2009:41-80.
9. Augustine R. Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist. Marcel Dekker, inc. 1996: 195-204.
10. Bae J, Jun K, Kim J, Lee Y, Shin C. Phosphorus Induced Hydrothermal Stability and Enhanced Catalytic Activity of ZSM-5 in Methanol to DME Conversion. Fuel. 2009: 915-1921.
11. Bao X, Han X, Liu X, Liu Z, Ma D, Xie P, Yang G, Yan Z, Zhuang J. Solid-state MAS NMR Studies on the Hydrothermal Stability of the Zeolite Catalysts for Residual Oil Selective Catalytic Cracking. Journal of Catalysis. 2004, 228: 234-242.
12. Bhatia, S. Zeolite Catalysis: Principles and Applications. CRC Press, Inc. 1990: 14-17.
13. Blasco T, Corma A, Martinez-Triguero J. Hydrothermal Stabilization of ZSM-5 Catalytic-Cracking Additives by Phosphorus Addition. Journal of Catalysis. 2006, 237: 267-277.
14. Borgna A, Hui L, Han Y, Ramesh K. Structure and Reactivity of Phosphorus Modified HZSM-5 Catalyst for Ethanol Dehydration. Catalysis Communications. 2009, 10: 567-571.
15. Bulow M, Caro J, Derewinski M, Hunger M, Karger J, Pfeifer H. NMR Characterization of Zeolite H-ZSM-5 after Post-synthesis Modification with H₃PO₄. Studies in surface science and catalysis. 1989, 52: 295-304.

16. Caeiro G, Cerqueira H, Costa A, Lopes J, Magnoux P, Menezes S, Ribeiro F. Stabilization Effect of Phosphorus on Steamed H-MFI Zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 2006, 314 (2): 160-171.
17. Cabral de Menezes S, Damodaran K, Lam Y, Pruski M. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Phosphorus. Identification of Aluminum Species by ^{27}Al solid-state NMR and Characterization of their Catalytic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 95 (1-3): 286-295.
18. Chang F, He Y, Liu Z, Li B, Li M, Meng S, Qi Y, Wan J, Wei Y, Xie P. A ZSM-5-based Catalyst for Efficient Production of Light Olefins and Aromatics from Fluidized-bed Naphtha Catalytic Cracking. *Catalysis Letter*. 2008, 124: 150-156.
19. Chen Q, Jin W, Tang Y, Teng J, Xie Z, Yang W, Zhao G. Effect of Phosphorus on HZSM-5 Catalyst for C4-olefin Cracking Reactions to Produce Propylene. *Journal of Catalysis*. 2007, 248 (1): 29-37.
20. Chen X, Chen Y, Ding W, Guo X, Gu M, Nie L, Xue N, Xie Z. Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking: Hydrothermally Stable Acids in P/HZSM-5. *Journal of Catalysis*. 2007, 248 (1): 20-28.
21. Chen W, Jong S, Lee H, Liu S, Tsai T, Tsai C, Wang I, Zhao Q. Effects of Surface Modification on Coking Deactivation and Para-selectivity of HZSM-5 Zeolites during Ethylbenzene Disproportionation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 181. 2002: 41-55.

22. Cody G, Mysen B, Sághi-Szabó G, Tossell J. Silicate-phosphate Interactions in Silicate Glasses and Melts: I. A Multinuclear (^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P) MAS NMR and ab Initio Chemical Shielding (^{31}P) Study of Phosphorous Speciation in Silicate Glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001, 65 (14): 2395-2411.
23. Corma A. Oligomerization of Alkenes. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalyst*. 2006, 4:125-130.
24. Corma A, Fornes V, Perez-Pariente J, Sanz J. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Study of Zeolite β with Different Si/Al Ratios. *Journal of Catalysis*. 1990, 124: 217-223.
25. Da Silva Z, Henriques C, Zanon F. Conversion of Natural Gas to Higher Valued Products: Light Olefin Production from Methanol over ZSM-5 Zeolites. *Natural Gas Conversion VIII*. 2007: 255-260.
26. Degnan, T. F.; Chitnis, G. K.; Schipper, P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 35-36, 245-252.
27. Ernst H, Freude D, Hunger M, Pfeifer H. Multinuclear MAS NMR Studies on Coked Zeolites H-ZSM-5. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1991, 65: 397-414.
28. Escola J, Moreno J, Rodriguez R, Van Grieken R. Liquid Phase Oligomerization of 1-Hexene over Different Mesoporous Aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and Micrometer/nanometer HZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 2006, 305(2): 176-188.

29. Fejes P, Fonseca A, Hannus I, Kiricsi I, Nagy J, Parker W, Ribeiro F, Szendi Z. Interaction of Phosphorus Trichloride with Zeolites. *Zeolites*. 1996, 16: 142-148.
30. Freude D, Kanellopoulos J, Unger A, Schwieger W. Catalytic and Multinuclear MAS NMR Studies of a Thermally Treated Zeolite ZSM-5. *Journal of Catalysis*. 2006, 237: 416-425.
31. Fyfe C. *Solid State NMR for Chemists*. C.F.C. Press. 1990:342.
32. Gómez D, Guzman A. Oligomerización de Olefinas livianas a Diesel. *ECOPETROL-ICP. Informe técnico 2*. 2010: 1-27.
33. Hornell C and Jaras, S, Sanati M. *The Oligomerization of Alkenes by Heterogeneous Catalysts*. The Royal Society of Chemistry. *Catalysis*. 1999, 14: 236-287.
34. Humphries A, Harris D, O'Connor P. The Nature of Active sites in Zeolites Influence on Catalyst Performance. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1993, 7: 41-82.
35. Hunger M. Brönsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid State NMR Spectroscopy. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 1997, 39(4): 345-393.
36. Keyvanloo K, Sadeqzadeh M. Effect of Element Modifications on Catalytic Performance of Zeolites. *WCECS 2008*: 1-3.
37. Mackenzie K, Smith, M. *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series. 2002,6: 143-330

38. Pakkanen, Tynjala P. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Trimethyl Phosphate part 1. Structure and Acidity. *Microporous and Mesoporous Materials* 20. 1998: 363-369.
39. Pulikottil A, Viswanathan B. Surface Properties of ZSM-5 Modified by Phosphorus. *Catalysis Letters*. 1993, 22: 373-379.
40. Scherzer J. Correlation between Catalyst Formulation and Catalytic Properties. *Studies in surface science and catalysis*. 1993, 76: 145-182.
41. Stöcker M. Review on Recent NMR Results. *Studies in Surface. Science and Catalysis*. 1994, 85: 429-497.
42. Valverde J. Alquilación de Tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM5 modificados. Universidad Complutense de Madrid. 1991: 15-21.
43. Van Santen R. Theory of Brönsted Acidity in Zeolites. *Studies in surface science and catalysis*. 1994, 85: 273-293.