

## Evaluación de las condiciones de desilicación de zeolitas tipo MFI para la obtención de materiales micro-mesoporosos

### Evaluation of desilication conditions of MFI type zeolites for the production of micro-mesoporous materials

GLADYS NOGUERA\*, VANESSA ESCOBAR, YILDA ROMERO DE TORRES,  
YAJAIRA GUILLÉN, JUAN CORTEZ, BLAS DELGADO

*PDVSA Intevep, Urbanización Santa Rosa, Los Teques, Edo. Miranda, Apartado Postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.  
[noguerags@pdvsa.com](mailto:noguerags@pdvsa.com)*

#### RESUMEN

En este estudio se evaluaron las condiciones experimentales para la desilicación de una zeolita tipo MFI (H y Na) con soluciones básicas de NaOH. Las condiciones experimentales evaluadas fueron: concentración de la solución básica, temperatura y tiempo de reacción. Este estudio se realizó a fin de verificar la factibilidad de extraer preferencialmente átomos de Silicio de la estructura de la zeolita y generar mesoporos en el material. Los resultados evidenciaron que las zeolitas Z1 (Na o H) tratadas con soluciones diluidas de NaOH (0,2 M) no generaron mayores cambios en sus propiedades texturales. Por otra parte, el tratamiento con soluciones muy concentradas de NaOH (1 ó 2 M) resulta en la disolución de la red zeolítica, lo que tiene un impacto negativo sobre las propiedades texturales del material. Finalmente, utilizando soluciones de NaOH (0,5 M) se desarrollan mesoporos en los materiales zeolíticos. Los resultados de DRX evidenciaron que se preserva la estructura tipo MFI de las zeolitas después de los tratamientos de desilicación. Por otra parte, los resultados de MEB mostraron que se produce una reducción del tamaño de cristal de los sólidos por la remoción de Si en concordancia con los resultados de DRX.

**Palabras Claves:** Desilicación; Tratamiento Alcalino; Zeolitas MFI; Mesoporos

#### ABSTRACT

In this study it was evaluated the experimental conditions for desilication of a zeolite type MFI with solutions of NaOH. The evaluated experimental conditions were: concentration of basic solutions, temperature and reaction time. This study was conducted in order to verify the feasibility of extracting preferentially Si of zeolite structure and generate mesoporous in the material. The results showed that the zeolite Z1 (H o Na) treated with a diluted solutions of NaOH (0,2 M) not produced great changes in textural properties. In other way, the treatment with concentrated solutions of NaOH (1 ó 2 M) result in dissolution of zeolite, with a negative impact on textural properties of the material. Finally, using solutions of NaOH (0,5 M) is possible to obtain mesoporous in the zeolites. The results of XRD showed that the structure type MFI was preserved after of the desilications treatments. On the other hand, the SEM results showed the reduction of crystal sizes after of removed Si according to results obtained by DRX.

**Key words:** Desilication; Alkaline Treatment, MFI Zeolites; Mesopores

#### INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen una variedad de estructuras, las cuales se diferencian por la geometría, diámetro y dimensiones de sus canales y cavidades. Estos materiales microporosos son de interés para una diversidad de procesos industriales. Las zeolitas son especialmente reconocidas por su aplicación en los procesos de refinación de hidrocarburos y en la industria petroquímica [1]. Algunas de las características más importan-

tes de las zeolitas es que son materiales: (1) con elevadas áreas superficiales, (2) en los que puede modularse la fuerza de los sitios ácidos mediante sustitución isomórfica de Si por cationes trivalentes (Al, Ga, In, B), (3) que pueden ser sustituidos por cationes tetravalentes (Ti, Sn, Nb, Zr) haciéndolos activos en reacciones de oxidación y (4) cuyas características de geometría y dimensiones de cavidades y canales los hacen selectivos para ciertos reactantes y productos. Debido a que las zeolitas tienen tamaños de poro pequeños ( $< 1,2$  nm), su uso está limitado a moléculas en ese rango de tamaño, las cuales pueden acceder a los sitios activos localizados en los microporos. Estas limitaciones de difusión en los microporos de las zeolitas pueden ser minimizadas generando mesoporos en el material, previo a su uso en la reacción catalítica de interés.

En el presente, se han explorado diversas rutas de tratamiento post-síntesis de zeolitas, a fin de generar materiales con porosidad bimodal, con una mayor estabilidad que los materiales de partida y en los que se minimizan los problemas de difusión de moléculas reactantes [2]. Algunos de estos tratamientos post-síntesis son: (1) tratamiento térmico, (2) desilicación, (3) desaluminación/ recristalización y (4) tratamientos combinados desilicación/ desaluminación, entre otros. Actualmente, existe un interés creciente en los tratamientos post-síntesis de desilicación, debido a que mediante la remoción preferente de Si de la estructura puede generarse mesoporosidad en las zeolitas. Esta ruta de desilicación controlada de zeolitas involucra el uso de soluciones alcalinas, mediante las que se produce la hidrólisis básica de los grupos silanoles con una consecuente extracción preferencial del Si de la estructura.

Al igual que para otros tratamientos post-síntesis, las propiedades de los materiales preparados varían en función de la elección apropiada de las condiciones experimentales. Algunas de las variables experimentales determinantes para los tratamientos de desilicación son: tiempo de reacción, temperatura, concentración y naturaleza del hidróxido. Recientemente, se ha examinado el uso de hidróxidos inorgánicos, tales como son los hidróxidos de tetraalquil amonio (TPAOH y TBAOH) [3], con estos se observó una velocidad de desilicación más lenta, lo cual podría hacer el proceso más controlable. La principal ventaja del uso de estos reactivos inorgánicos es que producen en un solo paso la forma protónica de la zeolita mesoporosa después de la calcinación.

Otro aspecto a considerar en los tratamientos de desilicación son las propiedades intrínsecas de los materiales zeolíticos precursores. Algunas de estas características son la relación Si/Al, así como la estabilidad de los átomos de Al en la red cristalina zeolítica y la presencia de otros metales en la red [4-6]. En el trabajo de Groen, se estudió el efecto de la relación Si/Al en la desilicación de zeolitas tipo MFI[4]. Los resultados evidenciaron que el contenido de Al en la zeolita afecta la cinética de desilicación y por tanto es determinante en el mecanismo de formación de mesoporos en estos tamices. La hidrólisis básica del enlace Si-O-Al es inhibida, en comparación a la fácil ruptura de los enlaces Si-O-Si que ocurre en la ausencia  $\text{AlO}_4^{2-}$  en la estructura zeolítica [4]. Este mismo autor [5], evaluó la desilicación de una zeolita BEA (Si/Al = 35), la cual se caracteriza por una menor estabilidad hacia la desaluminación en comparación a ZSM-5 y mordenita, y observó que era posible establecer condiciones de tratamiento para desarrollar mesoporosidad en la zeolita BEA. Sin embargo, este tratamiento de desilicación tuvo un impacto negativo en las propiedades ácidas de la zeolita BEA y en su actividad catalítica. Estos resultados fueron justificados considerando que debido a la poca estabilidad del Al en la red zeolítica, este átomo no ejerció un control óptimo en la desilicación [6].

En este trabajo se evalúan las condiciones experimentales de la desilicación de un sólido con estructura MFI (zeolita Z1), tanto en su forma protónica (H) y sódica (Na), con soluciones de NaOH.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Pretratamiento de zeolita Z1.** La zeolita Z1 con estructura tipo MFI empleada como material base para la preparación de los materiales micro/meso estructurados fue suministrada por PDVSA Intevp, con una relación de Si/Al nominal igual a 10. El sólido en su forma sódica denominado Z1-Na se dividió en dos porciones. Una porción de este sólido fue tratado directamente con las soluciones alcalinas bajo las condiciones utilizadas (ver siguiente sección). La otra porción de Z1-Na fue intercambiada previamente y calcinada, a fin de obtener la zeolita en su forma ácida. Este sólido en su forma protónica se denominó Z1-H y fue posteriormente sometido a los mismos tratamientos de desilicación con la solución básica.

**Tratamientos básicos de desilicación de zeolitas Z1.** Una cierta cantidad de la zeolita Z1 (Na o H) fue colocada en reflujo con una solución de NaOH, de una concentración entre 0,2 y 2 M, a 500 rpm, a la temperatura seleccionada (50 – 75 °C), por un tiempo comprendido entre 30 y 240 min. El producto sólido remanente fue inmediatamente filtrado y lavado con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y posteriormente secado en una estufa a 80 °C, por 12 h.

**Caracterización de los materiales.** El área superficial específica del material base y de los materiales modificados se estimó a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de N<sub>2</sub> líquido, en un analizador ASAP 2020 marca Micromeritics. La estimación del área superficial se realizó utilizando el método BET, el volumen total de poros fue calculado a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, utilizando la regla de Gurvitsch. El volumen total de microporos fue estimado mediante el método t-plot, aplicando la Ecuación de Harkins y Jura. El contenido metálico se determinó usando un ICP-OES, de la marca Perkin Elmer Optima, modelo 3000XL y mediante fluorescencia de rayos x.

La morfología de los materiales modificados se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Jeol, modelo JSM-6480 LV. Se utilizó un voltaje acelerador de 20 kV. Para este análisis las muestras se prepararon utilizando la técnica de dispersión vía seca, soportando las mismas en portamuestras de acero.

Los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas originales y modificadas se midieron en un difractómetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, utilizando la radiación K $\alpha$  de un ánodo de cobre, operando a 40 mA y 45 Kv. Los patrones fueron tomados a una velocidad de barrido de 0,14 °2 $\theta$ /s. La identificación de fases por esta técnica se realizó con el software X'Pert High Score Plus, usando la base de datos PDF-2/release 2005 RBD del International Centre Diffraction Data (ICDD).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A fin de determinar las condiciones óptimas de los tratamientos de desilicación de la zeolita Z1 tipo MFI, en su forma Na y H, se utilizaron diferentes soluciones básicas de NaOH, con concentraciones iguales a 0,2, 0,5, 1 y 2 M. En la Tabla 1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de algunos de los sólidos obtenidos mediante los tratamientos de

desilicación de la zeolita Z1 (H o Na), con soluciones de NaOH (0,2 y 2 M). Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales resultantes evidenciaron modestos incrementos de área luego de tratamientos de desilicación con soluciones básicas de NaOH diluidas (0,2 M). Ejemplo del efecto de utilizar soluciones diluidas, por períodos de tiempo de hasta 4 h, son las síntesis de Z1-H-8 y Z1-Na-21, donde prácticamente se obtiene la misma área del material de partida.

Por otra parte, cuando se utilizaron soluciones básicas concentradas de NaOH (1 y 2 M) se observó una disolución importante de la red cristalina de la zeolita Z1, evidenciado por un bajo porcentaje de recuperación del sólido ( $\leq 75$  %) inclusive trabajando por tiempos de reacción de solo 15 minutos. Además, la desilicación con estas soluciones básicas concentradas de NaOH conduce a la formación de macroporos a partir del colapso de los microporos, con consecuentes descensos en el área superficial total.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los sólidos generados por desilicación de Z1 (H o Na) con soluciones de NaOH 0,2 y 2 M

Zeolita	S (BET) <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S micro <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	% recup <sup>c</sup>	Vtotal (ml/g) <sup>d</sup>
Z1-H base	381	343*	--	0,306
Z1-H-8 (0,2 M, 1 h, 75 °C)	383	348	96	0,294
Z1-H-12 (0,2 M, 2 h, 65 °C)	396	369	73	0,308
Z1-H-6 (2 M, ½ h, 50 °C)	289	261*	79	0,343
Z1-H-31 (2 M, 15 min., 65 °C)	330	294*	64	0,283
Z1-Na (sódica)	390	374*	--	0,271
Z1-Na-21 (0,2 M, 4 h, 65 °C)	396	372*	84	0,294
Z1-Na-28 (0,2 M, 1 h, 75 °C)	406	383*	86	0,310
Z1-Na-33 (2 M, 15 min., 65 °C)	366	325*	75	0,262

<sup>a</sup> Determinación del área superficial específica (ASE) mediante fisisorción de N<sub>2</sub> utilizando el método BET, <sup>b</sup> Área superficial micro determinada utilizando método t-plot. \* Los límites de t-plot fueron tomados en la región de mesoporos, debido a que fue en esta región fue en la que se observó el plateau, por lo que el volumen reportado se refiere a micro + meso, <sup>c</sup> % de recuperación del sólido y <sup>d</sup> Volumen total de poros

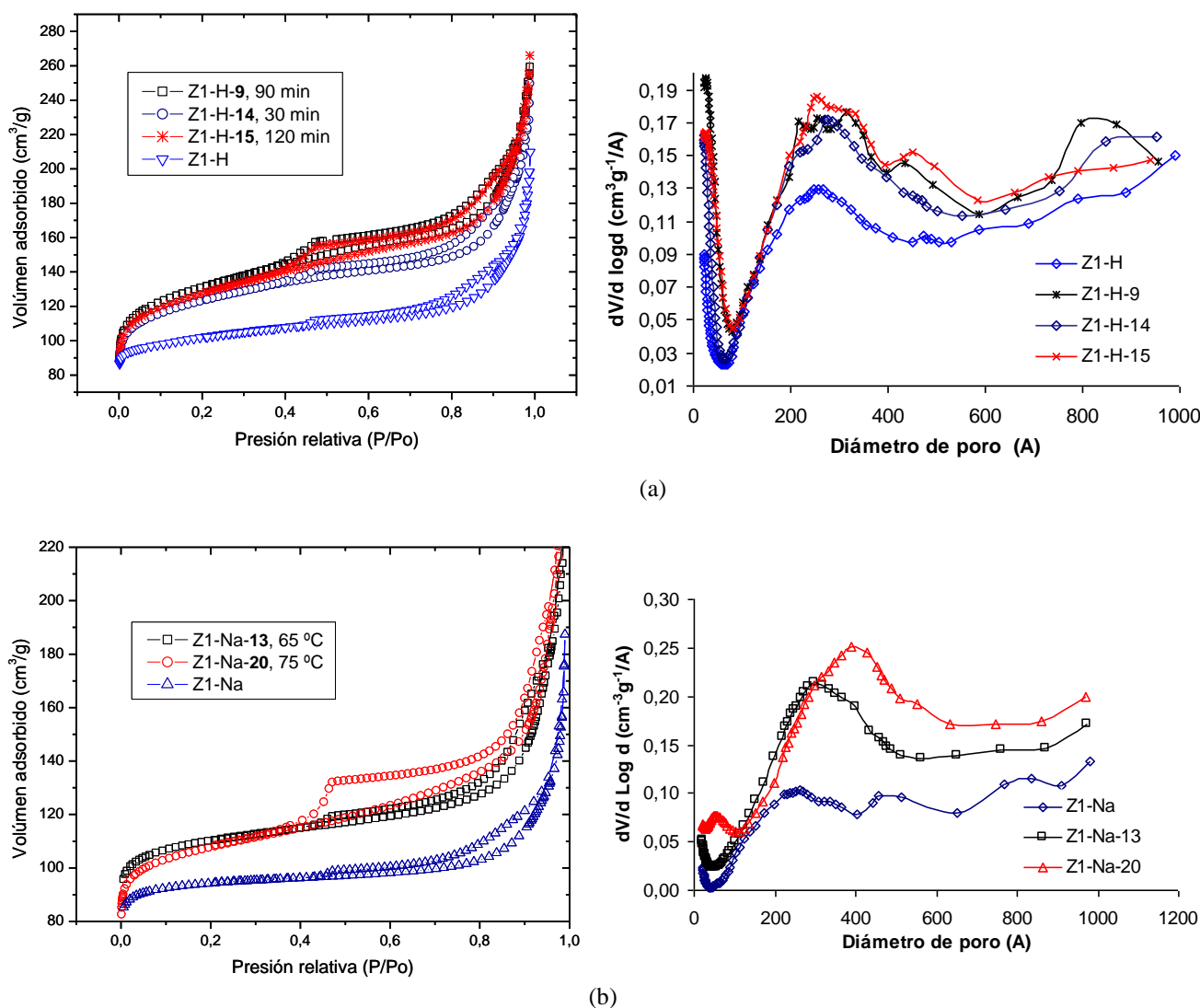
Por otra parte, cuando se utilizaron soluciones básicas de NaOH de una concentración de 0,5 M, por períodos de tiempo entre 30 min y 120 min, a 65 °C, se logró la formación de mesoporos, con incrementos en el área superficial total, y con porcentajes de recuperación de sólido mayores a 80 %. En la Tabla 2 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los sólidos obtenidos mediante los tratamientos de desilicación de la zeolita Z1 (H o Na), con soluciones básicas de NaOH (0,5 M), así como las condiciones de tiempo y temperatura que se utilizaron en cada evaluación. En la misma se aprecia que las mejores áreas se obtienen a los 90 min. de tratamiento. Tales incrementos en el área superficial son menores para los sólidos derivados de la desilicación de Z1-Na, con un incremento máximo de solo 40 m<sup>2</sup>/g, en comparación a los observados en los sólidos de la desilicación de Z1-H. Esto puede ser debido a que durante la calcinación de Z1-H se forman algunos defectos estructurales que lo hacen más susceptible a los ataques básicos.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> superpuestas de los materiales obtenidos por desilicación con soluciones de NaOH (0,5 M) y los materiales de base. Se puede apreciar que los sólidos generados por desilicación presentan isotermas del tipo IV con histéresis.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los sólidos generados por desilicación de Z1 (H o Na) con soluciones de NaOH (0,5 M)

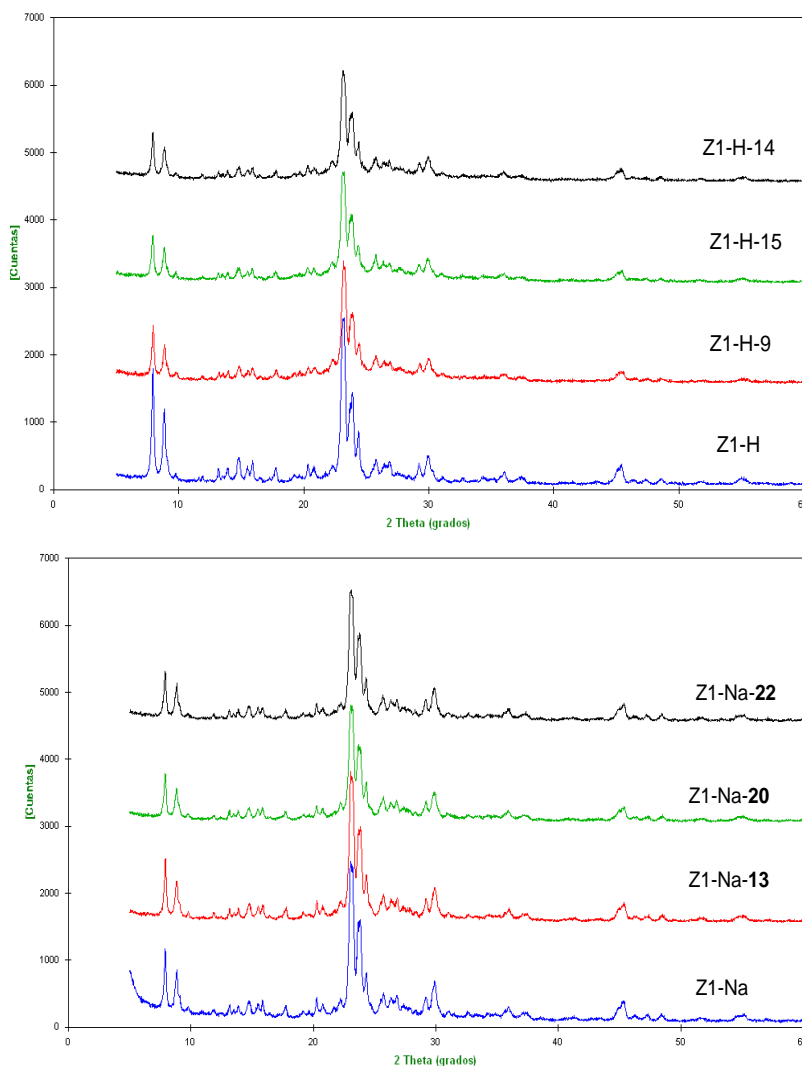
Zeolita	S (BET) <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S micro <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	% recup <sup>c</sup>	Vtotal (ml/g) <sup>d</sup>
Z1-H base	381	343*	--	0,306
Z1-H-9 (0,5 M, 1 ½ h, 65 °C)	484	448*	81	0,392
Z1-H-14 (0,5 M, ½ h, 65 °C)	459	429*	85	0,368
Z1-H-15 (0,5 M, 2 h, 65 °C)	472	433*	81	0,394
Z1-Na (sódica)	390	374*	--	0,271
Z1-Na-13 (0,5 M, 1 ½ h, 65 °C)	432	399*	81	0,361
Z1-Na-20 (0,5 M, 1 ½ h, 75 °C)	413	356*	73	0,391
Z1-Na-22 (0,5 M, 2 h, 65 °C)	409	377*	80	0,343

<sup>a</sup> Determinación del área superficial específica (ASE) mediante fisorción de N<sub>2</sub> utilizando el método BET, <sup>b</sup> Área superficial micro determinada utilizando método t-plot. \* Los límites de t-plot fueron tomados en la región de mesoporos, debido a que fue en esta región fue en la que se observó el plateau, por lo que el volumen reportado se refiere a micro + meso, <sup>c</sup> % de recuperación del sólido y <sup>d</sup> Volumen total de poros



**Figura 1.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poro por BJH de (a) Z1-H base y materiales obtenidos por desilicación Z1-H-9, 14 y 15 y (b) Z1-Na base y materiales obtenidos por desilicación Z1-Na-13 y 20

Todos estos sólidos generados por los tratamientos de desilicación de Z1, con soluciones básicas de NaOH, fueron caracterizados mediante DRX. En los patrones de DRX se observó coincidencia de los máximos de difracción en todos los materiales, lo cual indica que la estructura cristalina se conserva. No obstante, se observaron cambios referentes al ancho a la altura media y la intensidad del pico, lo cual está relacionado a la pérdida de cristalinidad y la disminución del tamaño de cristal. Estos cambios son más pronunciados en los sólidos generados por desilicación con soluciones básicas concentradas, donde se observó una disolución importante de la red zeolítica. En las Figuras 2a y 2b se muestran los patrones de DRX superpuestos para los sólidos Z1-H, Z1-H-9,14 y 15, Z1-Na y Z1-Na-13, 20 y 22.

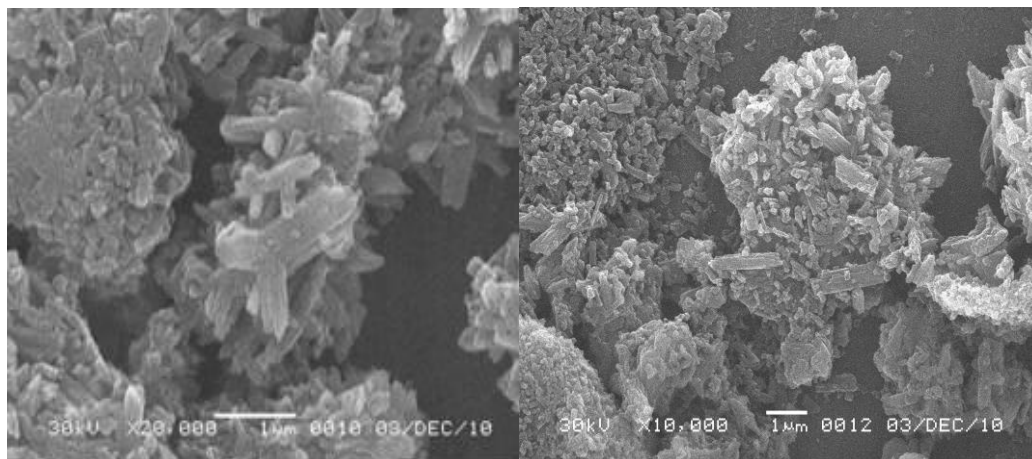


**Figura 2.** Patrones de DRX de (a) Z1-H y Z1-H-9, 14,15 y (b) Z1-Na y Z1-Na-13, 20 y 22

La morfología de los sólidos generados por el tratamiento de desilicación de Z1 (H o Na) fue examinada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En la Figura 3 se muestran las micrografías de los sólidos Z1-H-9 y Z1-Na-13, seleccionados para este estudio por presentar los mayores valores de área superficial específica (Tabla 1). Los materiales iniciales Z1-H (H o Na) se presentan como aglomerados de cristales con diferentes tamaños (Figura 3a y c respectivamente). Una vez efectuada desilicación, se aprecia que los sólidos generados Z1-H-9 y Z1-Na-13 presentan un menor tamaño de cristal en comparación al

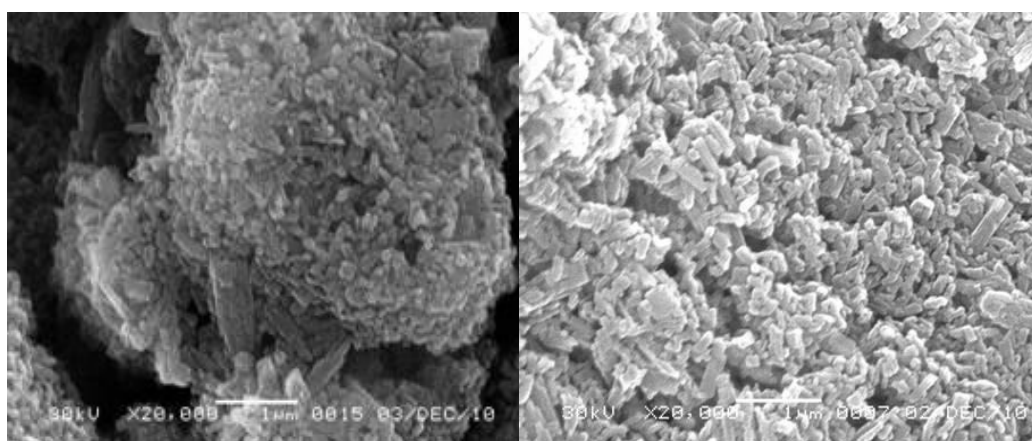
material del cual se derivaron (Figura 3b y 3d). Este resultado coincide con lo observado en otros reportes de la literatura y resulta razonable considerando que una vez que ocurre el ataque preferencial sobre un átomo de Si se generan 4 grupos silanoles [7] (Figura 4).

Los tratamientos con soluciones básicas de las zeolitas producen preferencialmente la remoción de Si sobre la remoción de Al. Este hecho fue confirmado mediante el análisis de contenido metálico de las soluciones básicas después de los tratamientos. En las mismas se encontró que la concentración de Si presentaba un valor de 3 ordenes de magnitud mayor a la concentración de Al. La remoción de Si después de los tratamientos de desilicación, en el caso de los sólidos Z1-H-9, 15, 16 y Z1-Na-13 procede en un porcentaje entre 25 y 30%.



(a)

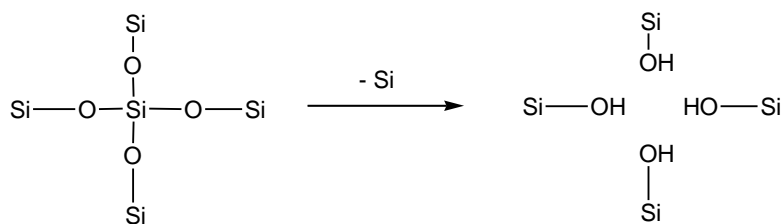
(b)



(c)

(d)

**Figura 3.** Micrografías de (a) Z1-H, (b); Z1-H-9, (c); Z1-Na; (d) Z1-Na-13



**Figura 4.** Formación de grupos silanol mediante desilicación [7]

## CONCLUSIONES

Las condiciones evaluadas del tratamiento básico para la desilicación de la zeolita Z1-H y Z1-Na mostraron que es posible generar materiales micro/mesoporosos mediante la remoción de Si de estos materiales, preservando la estructura tipo MFI, sin producir un impacto negativo en el área de microporos.

## REFERENCIAS

1. A. Corma. Chem. Rev. 95 (1993) 559-614.
2. J. Cekja, S. Mintova. Catal. Rev. 49 (2007) 457-509.
3. S. Abello, A. Bonilla, J. Pérez Ramírez. App. Cat. A: Gen. 364 (2009) 191-198.
4. J. Groen, J. Jansen, J. Moulijn, J. Pérez Ramírez. J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13062-13065.
5. J. Groen, T. Bach, U. Zieses, A. Paulaime-van Donk, K. Jongs, J. Moulijn, J. Pérez Ramírez. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 10792-10793.
6. J. Groen, S. Abello, L. Villaescusa, J. Pérez Ramírez. Microp. Mesop. Mat. 114 (2008) 93-102.
7. F. Jin, Y. Cui, Y. Li. App. Cat. A: Gen. 350 (2008) 71-78.