

Evaluación del tiempo de cristalización en la preparación de la zeolita BEA por síntesis hidrotermal

Evaluation of the crystallization time in the preparation of the BEA zeolite by hydrothermal synthesis

Julio Colmenares-Zerpa¹, Génesis Márquez¹, Miguel Delgado², Jines Contreras², Alirio Balza³, Delsy Dávila³, Marlín Villarroel¹, Claudio Lugo¹, Freddy Imbert¹, Pedro Rodríguez-Sulbarán¹

¹ Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes (ULA), Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela. E-mail: jccolzer@gmail.com/pedrojrs@gmail.com

² Laboratorio de Cristalografía, Universidad de Los Andes (ULA), Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela.

³ Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Ernesto Palacios Pru”, Universidad de Los Andes (ULA), Facultad de Medicina, Mérida, Venezuela.

Recibido 03/02/2020

Aceptado para publicación 09/02/2020

Resumen

Se preparó una serie de materiales zeolíticos tipo BEA por síntesis hidrotermal variando el tiempo de cristalización, a partir de un gel con relación nominal Si/Al=25. Se empleó hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura (ADE). Los materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X en polvo (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y fisisorción de N₂. Las bandas de los espectros IR-TF indican estructuras zeolíticas. Los resultados de DRX confirman la presencia de la zeolita BEA en los productos obtenidos entre 8 y 20 horas de cristalización. Los materiales sintetizados presentan una morfología esférica con un tamaño de partícula promedio de 0,4 μm.

Palabras Claves: *Síntesis hidrotermal, zeolita BEA, tiempo de cristalización*

Abstract

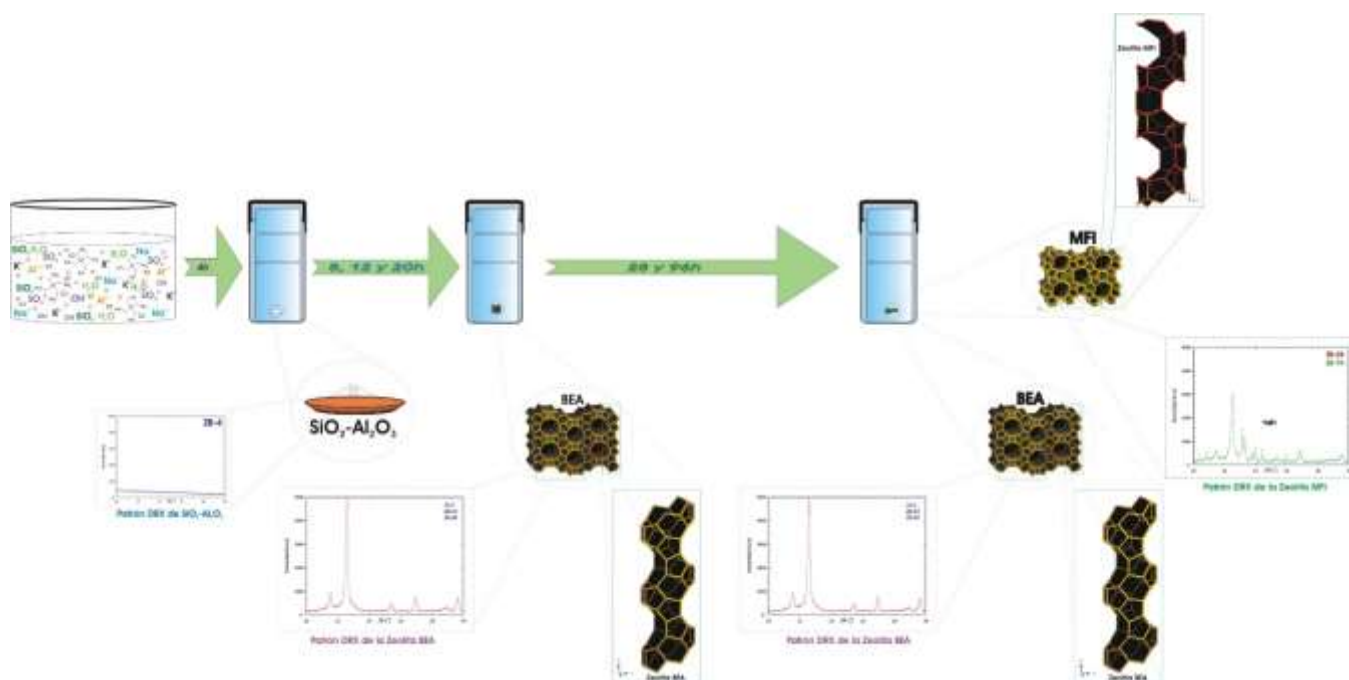
A series of type BEA zeolitic materials were prepared by hydrothermal synthesis varying the crystallization time, from a gel with a nominal Si/Al=25 ratio. Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) was used as the Structure Directing Agent (SDA). The materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRPD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and N₂ physisorption. The bands of the FT-IR spectra indicate zeolitic structures. The XRPD confirmed the presence of the BEA zeolite in products obtained between 8 and 20 hours of crystallization. The synthesized materials present a spherical morphology with an average particle size of 0.4 μm.

Keywords: *Hydrothermal synthesis, BEA zeolite, Crystallization time*

Highlights

1. Se encontró que el intervalo en el tiempo de cristalización de 8 hasta 20 horas permite la preparación de una fase pura de la zeolita BEA por el método hidrotermal.
2. La zeolita MFI es un producto adicional a la zeolita BEA con tiempos de cristalización superiores a 28 horas.
3. La variación del tiempo de cristalización indicó que la zeolita MFI es un producto favorecido termodinámicamente, mientras que la zeolita BEA es el producto cinético.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

Hasta el día de hoy, las zeolitas han sido un importante centro de atención en el ámbito científico e industrial. Dicho interés subyace, principalmente, en aplicaciones relacionadas con procesos de adsorción, intercambio iónico y catálisis [1,2]. Actualmente, la Asociación Internacional de las Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) reporta casi 250 tipos de materiales zeolíticos [3]. La mayoría de las estructuras descritas son sintéticas y generalmente, la metodología empleada para la preparación, es la síntesis hidrotérmica de zeolitas. Dicha metodología consiste en un sistema cerrado bajo condiciones de temperaturas moderadas ($>80\text{ }^\circ\text{C}$) y presión autógena ($>1\text{ atm}$), en el que están presentes compuestos que proveen silicio, aluminio y cationes metálicos alcalinos, al medio de reacción. También, suele estar presente un compuesto (comúnmente orgánico) denominado Agente Director de Estructura (ADE) [4].

En 1967, unos investigadores de la compañía *Mobil Oil Corporation* patentaron el procedimiento para la síntesis de la zeolita BEA, teniendo al sodio como catión de compensación [5]. La fórmula generalizada para esta zeolita es:



con $x < 1$, $y = 5-100$, $w \leq 4$; donde TEA es el ion tetraetilamonio.

La zeolita BEA se sintetiza con una relación de contenido alto en silicio. Esta zeolita está conformada por un sistema de tres canales, dos de ellos de dimensiones idénticas ($5,6\text{ \AA}$) que se encuentran perpendiculares entre sí y el otro, que está ubicado paralelo al eje c ($6,7-7,7\text{ \AA}$). Los canales están interconectados por poros de 12 átomos de oxígeno, por lo que se clasifica como una zeolita de poro grande.

En este trabajo se presenta un estudio sobre la preparación de la zeolita BEA mediante síntesis hidrotérmica variando el tiempo de cristalización, con la finalidad de evaluar las posibles fases generadas. Se emplea una relación nominal de Si/Al constante ($\text{Si/Al}=25$), usando hidróxido de tetraetilamonio como agente director de estructura.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis

Para la preparación de los materiales se siguió el procedimiento reportado por Pérez y colaboradores [6] con varias modificaciones. Se disolvió NaCl (J.T Baker al 99,9%) y KCl (Merck al 99,5%) en una solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich al 35%). Posteriormente, se adicionó SiO₂ (Aerosil 200, Degussa al 99%) y se agitó hasta la formación de un gel. En otro recipiente, se disolvió Al₂(SO₄)₃.16H₂O (AnalaR al 98%) en H₂O y se adicionó al gel, previamente preparado, bajo agitación. La composición molar del gel fue de: 0,0036NaCl, 0,0019KCl, 0,024TEAOH, 0,047SiO₂, 0,0009Al₂(SO₄)₃, y 0,33H₂O, con una relación nominal de Si/Al=25. El gel se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón y se calentó a 142 °C por 4, 8, 12, 20, 28 y 96 h. El producto de cada una de las reacciones se filtró a vacío, se lavó con abundante agua destilada hasta que los lavados resultaron con un pH neutro y luego se secó a 80 °C durante la noche. Los materiales preparados se codificaron como ZB-X, donde X corresponde al tiempo de cristalización en horas.

2.2. Modificaciones

Cada uno de los materiales obtenidos se calcinó en una mufla a 520 °C por 18 h. Luego, se llevaron a un horno tubular con flujo de O₂ (60 mL/min) a 500 °C por 8 h. Los sólidos se sometieron a reflujo en una solución de NH₄NO₃ 1,5 M (1 g de sólido/40 mL de solución) a 80 °C por 6 h. Luego, se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 80 °C. El proceso de intercambio iónico se repitió. Por último, los sólidos se calcinaron en un horno tubular a 500 °C por 10 h en flujo de N₂ (80 mL/min) para transformarlos a su forma ácida. Todos los procesos de calcinación se efectuaron con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

2.3. Caracterización

Los difractogramas de los materiales se registraron en un difractor Siemens modelo D5005, equipado con radiación CuK_α (λ=1,5418 Å). Las medidas se realizaron entre 5° y 45° (2θ). Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el banco de datos PDF-4+ [7]. Los espectros IR-TF se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier. Se empleó KBr con una relación de muestra:KBr = 0,5:65 (mg). El análisis morfológico de los materiales se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi modelo S2500. Para la fisisorción de nitrógeno, se empleó un sortómetro Micromeritics modelo TriStar II Series y las muestras se analizaron en forma ácida. Los métodos BET y *t*-plot se usaron para determinar los parámetros texturales.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el espectro IR-TF de los sólidos ZB-4, ZB-20 y ZB-96 con letras desde A hasta J para indicar las bandas características. La señal A se asocia a la tensión del enlace O-H relacionada con la vibración de moléculas de agua adsorbida o a grupos silanoles y aluminoles, mientras que la señal C indica la presencia de agua adsorbida por la vibración de deformación del enlace O-H. Las bandas B y D representan, respectivamente, la tensión y la deformación del enlace C-H (*sp*³), y la señal F se asigna a la tensión del enlace C-N. Las señales B, D y F están relacionadas con el ADE. Las señales E y G se asocian con la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T de los tetraedros internos y de los enlaces externos, respectivamente. La señal G se observa para los aluminosilicatos y silicatos que incluyen precursores amorfos de zeolita y la señal E se observa sólo cuando se construye un entramado zeolítico [8]. Adicionalmente, la señal I se relaciona con las vibraciones de los enlaces externos de los anillos dobles, que están distribuidos periódicamente. La señal I (sensible a la estructura) está presente en el ZB-20 y el ZB-96. Por otra parte, la señal J (insensible a la estructura) se asocia con la deformación de los enlaces T-O-T. Esta señal presenta una ligera diferencia en los espectros de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96, apreciándose una banda, dos bandas y una banda con un hombro, respectivamente; lo cual puede indicar distintos

productos de reacción. Considerando las asignaciones anteriores, se indica que los materiales ZB-20 y ZB-96 son zeolíticos [8].

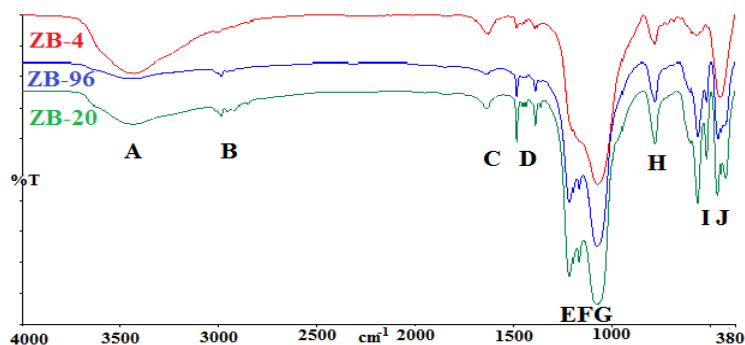


Figura 1. Espectro IR-TF de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96.

En la figura 2 se muestra el patrón de difracción de los materiales ZB-4, ZB-20, ZB-28 y ZB-96. El difractograma de la muestra ZB-4 indica que ésta es amorfa, lo cual sugiere que 4 horas de cristalización no es tiempo suficiente para que las unidades de construcción primarias se formen. Los patrones de difracción de ZB-8 y ZB-12 (no se muestran) coinciden con el patrón del material ZB-20. La comparación del patrón de difracción de ZB-20 con los reportados en el banco de datos indica que el material cristalino corresponde a la zeolita BEA (*PDF* 00-056-0467). En el difractograma de ZB-28 y de ZB-96 se observan un conjunto de picos que están ausentes en ZB-20. Estos picos, principalmente de baja intensidad y mayoritariamente observados en ZB-96 se relacionan con la formación de una nueva fase cristalina. El uso del banco de datos corrobora que la fase corresponde a la zeolita MFI (*PDF* 01-079-1638).

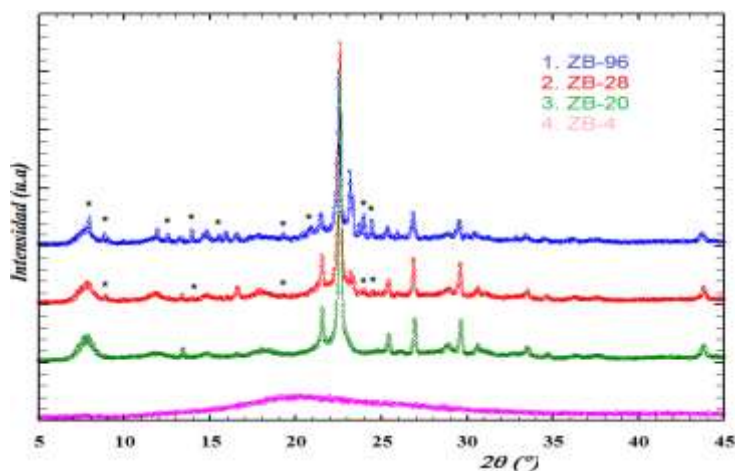


Figura 2. Patrón de difracción de los materiales sintetizados con tiempos de cristalización de 4, 20, 28 y 96 horas. (*) Rótulos de picos de difracción asociados con la fase de la zeolita MFI.

En la figura 3 se observan las micrografías de los materiales sintetizados. La morfología del sólido ZB-4 es irregular (figura 3a). El material ZB-4 está compuesto por partículas grandes con un tamaño que va desde 5 hasta 30 μm , aproximadamente. Por otra parte, las características morfológicas relacionadas de los materiales ZB-8 hasta ZB-28 muestran esferas con tendencia a alargarse, tal como se reporta para la zeolita BEA [9]. El tamaño de partícula en estos materiales es menor con un valor promedio de $(0,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Este valor concuerda con el tamaño de partícula reportado para la zeolita BEA [10]. El número de partículas aglomeradas incrementa proporcionalmente al tiempo de cristalización debido al crecimiento cristalino en los materiales ZB-8, ZB-12 y ZB-20. Además, la micrografía del material DRX que indican la presencia de la zeolita MFI. También, la morfología observada se ha reportado para la zeolita MFI [11].

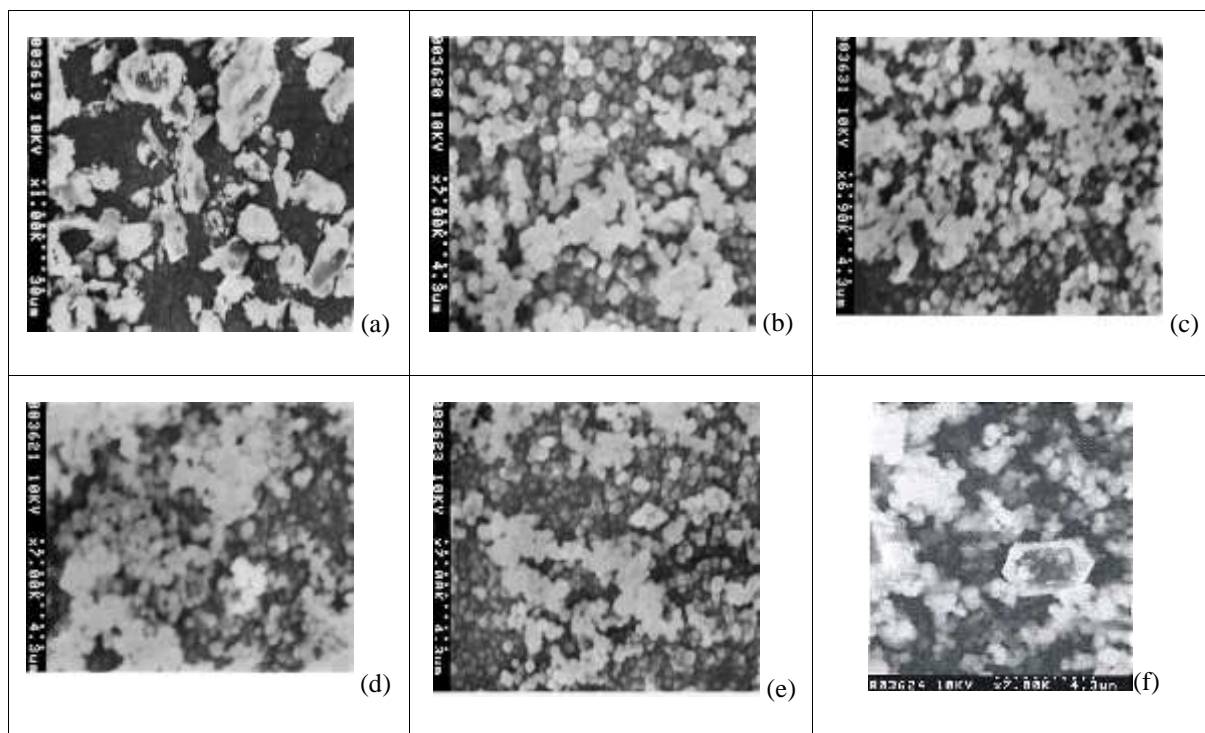


Figura 3. Micrografías de los materiales sintetizados por variación del tiempo de cristalización. (a) ZB-4, (b) ZB-8, (c) ZB-12, (d) ZB-20, (e) ZB-28 y (f) ZB-96.

En la figura 4 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales en forma ácida. El material ZB-4 muestra una isoterma tipo II, característica de materiales macroporosos o no porosos, lo cual concuerda con los resultados de DRX para este material. Por otra parte, los materiales obtenidos con un tiempo igual o mayor a 8 horas muestran una isoterma de adsorción de tipo IV con un ciclo de histéresis H4, que indica la presencia de mesoporosidad inter-partícula [12]. García [13] reporta que algunos materiales zeolíticos presentan un ciclo de histéresis. También, Prokesova y col. [14] reportaron una isoterma de adsorción para la zeolita BEA con un ciclo de histéresis.

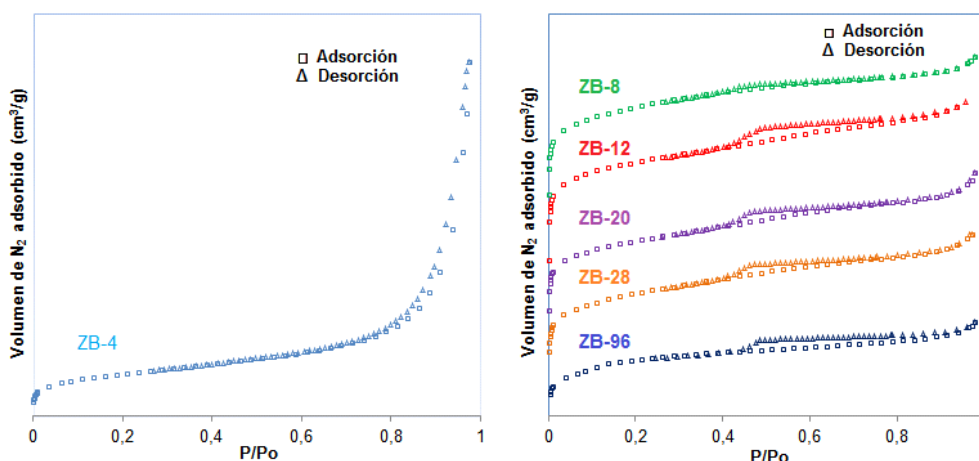


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para los materiales en forma ácida.

En la tabla 1 se muestran los parámetros texturales de los materiales obtenidos con distintos tiempos de cristalización. Se observa una tendencia a la disminución del área superficial y del volumen de poro conforme se aumenta el tiempo de

cristalización. Esta disminución se debe al aumento del tamaño de las partículas, el cual se da por el crecimiento de los cristales de la zeolita. Estos valores de área superficial y de volumen de poro concuerdan con reportes para materiales zeolíticos [15], y en particular a reportes de la zeolita BEA [14,16].

Tabla 1. Valores de área superficial y volumen de poro de los materiales en forma acídica obtenidos con distintos tiempos de cristalización.

Material	A.S BET (m ² /g)	A.S microporo (m ² /g)	Vol. poro (cm ³ /g)
ZB-4	133	34	0,477
ZB-8	561	381	0,330
ZB-12	557	388	0,390
ZB-20	505	351	0,327
ZB-28	521	345	0,332
ZB-96	492	323	0,281

4. Conclusiones

El gel de síntesis contentivo de hidróxido de tetraetilamonio como ADE, una relación constante de Si/Al y un proceso hidrotermal a 142 °C permitió llevar a cabo la síntesis de una fase pura de la zeolita BEA en un intervalo de tiempo óptimo para la cristalización desde 8 hasta 20 horas. En las condiciones de síntesis establecidas, 4 horas de cristalización es un tiempo insuficiente para la obtención de la Zeolita BEA, así como para cualquier fase cristalina. Los resultados de DRX indicaron la presencia de una fase diferente a la zeolita BEA en las muestras con 28 y 96 horas de cristalización, los picos adicionales a los de la zeolita BEA se asignaron a la zeolita MFI, la cual es la fase termodinámicamente más favorecida.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA por su apoyo con el proyecto C-1993-17-08-B y al Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X por el registro de los patrones de difracción asociado con el Proyecto N° LAB-97000821.

Referencias bibliográficas

1. R. Xu, W. Pang, J Yu, Q. Huo, J. Chen. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, 1 ed., John Wiley & Sons, Singapur, 2007.
2. C. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsoon, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7116-7177.
3. Database of zeolite structures: Zeolite framework types, http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php, 2019 (visitado el 26 de diciembre de 2019).
4. B. Cornils, W. Herrmann, C. Huey, H. Zanthoff, Catalysis from A to Z, 4 ed., Wiley, Singapur 2013.
5. R. Wadlinger, G. Kerr, E. Rosinsky, United States Patent Office, N° 3,308,069, EUA, 1967.
6. J. Pérez, M. Cambor, in: H.E. Robson, K.P. Lillerud (Eds.), Verified Synthesis of Zeolitic Materials, ELSEVIER, EUA, 2001, pp 115-117.
7. Base de datos PDF-4+, <http://www.icdd.com/pdf-4/>, 2019, (visitado el 22 de diciembre de 2019).
8. X. Liu, in: A. Chester (Ed.), Zeolite Characterization and Catalysis, Springer, EUA, 2010, pp 197-222.
9. M. Cambor, J. Pérez, Zeolites 11 (1991) 202-210.
10. S. Valencia, M. Cambor, A. Corma, J. Pérez, Oficina Española de Patentes y Marcas, N° 2 124 142, España, 1999.
11. L. Shirazi, E. Jamshidi, M. Ghasemi, Cryst. Res. Technol. 43(12) (2008) 1300-1306.
12. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Pure. Appl. Chem. 87(9-10) (2015) 1051-1069.
13. J. García-Martínez, en: J. García-Martínez y J. Pérez Pariente (Eds.), Materiales Zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Publicaciones Universidad de Alicante, Alicante, 2003, pp 67-96.
14. P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, N. Zilkova, A. Zukal, Microporous Mesoporous Mater. 92 (2006) 154-160.
15. P. Payra, P. Dutta, in: S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta (Eds.), Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 2003.
16. Y. Venkatesha, B. Bhat B, J. Prakash, RSC Adv. 6 (2016) 18824-18833.