



Síntesis y caracterización de la zeolita Beta

Mahiceth Quintero*, Manuel Perez, Hildemaro Meléndez, Jairo Rondon, Freddy Imbert

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.

(*) mahiceth@ula.ve

Recibido: 18/05/2012

Revisado: 05/12/2012

Aceptado: 12/12/2012

Resumen

La zeolita Beta se obtiene normalmente con relaciones Si/Al entre 5 e infinito, utilizando tetraetilamonio (TEA⁺) como templante. Los parámetros más importantes en la síntesis de Beta-TEA son la concentración del catión alcalino, el tipo de catión utilizado, la concentración del hidróxido, la cantidad del templante, la temperatura y la fuente de sílice utilizada. La síntesis con relaciones Si:Al superiores a 80 en general son bastante difíciles de alcanzar, pero recientemente se han reportado síntesis con solo sílice utilizando TEA como templante. Sus principales aplicaciones se encuentran en los procesos catalíticos de transformación de hidrocarburos (alquilación), en la preparación de membranas inorgánicas y como "semilla" en la síntesis de otras zeolitas. Se trata de un sólido microporoso, con un sistema de canales único y con una composición química característica. En este trabajo la zeolita Beta fue sintetizada con sulfato de aluminio como fuente de aluminio. La fase identificada con el patrón de difracción de rayos-X obtenido, coincide con la estructura de la zeolita Beta

Palabras clave: zeolita Beta; síntesis; tamices moleculares; aluminosilicatos; sulfato de aluminio

Abstract

Beta zeolite is normally obtained with Si/Al 5 and infinity ratios, using tetraethylammonium (TEA) as templante. Important parameters in the TEA-Beta synthesis are alkali cation concentration, the type of cation used, the concentration of hydroxide, and the amount of templante, the temperature and the source of silica used. The synthesis with ratios Si:Al above 80 are generally quite difficult to achieve, but have recently been reported with all silica synthesis using TEA as templante. Their main applications are in the catalytic processes of hydrocarbon transformation (alkylation), in the inorganic membrane preparation and like "seed" in the synthesis of other zeolites. It is a microporous solid, with a unique system of channels and characteristic a chemical composition. In this work Beta zeolite was synthesized with aluminum sulfate like aluminum source. The phase identified in the pattern of X-ray diffraction obtained, coincides with the structure of the zeolite Beta.

Keywords: Zeolite; Synthesis; Molecular Sieves; Aluminosilicates; Aluminum Sulfate

Introducción

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez en 1967, a partir de un gel de aluminosilicatos, con cationes de tetraetilamonio y sodio, como agentes directores de estructura¹.

Generalmente, la zeolita Beta es sintetizada por tratamiento hidrotérmico usando una solución de sílice coloidal o tetraetilortosilicato como fuentes de silicio y el hidróxido de tetraetilamonio como agente director de estructura.

La síntesis de zeolita Beta por el método hidrotérmico se realiza bajo condiciones suaves de temperatura, del orden de 140°C, en medio básico y usando una solución acuosa de

hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), que actúa como director de estructura. En la síntesis se incluyen cationes álcalis, de Na⁺ y K⁺, para aumentar la velocidad del proceso de cristalización y para la compensación de cargas negativas, correspondientes a la presencia de un átomo T con estado de oxidación inferior a +4 en la estructura tetraédrica, en este caso el Al⁺³. Los cationes también neutralizan defectos estructurales del tipo SiO¹⁻⁴.

La cantidad de cationes inorgánicos de Na⁺ y K⁺ aumenta la velocidad de cristalización y determina el tamaño promedio de cristal (0,1 y 0,3µm)⁴. Una relación de cationes K/(K+Na) = 0,33, ofrece el tiempo de cristalización más corto en la síntesis de la zeolita Beta

También se ha sintetizado zeolita Beta, evitando la presencia de cationes alcalinos, en donde el sólido posee tamaños de cristal más pequeños ($< 0,05\mu\text{m}$), que forman suspensiones coloidales estables (necesarias en la producción de membranas zeolíticas sobre un soporte) y que no requieren de intercambio catiónico para la obtención de la forma protónica de la zeolita^{3,4}. Sin embargo, el tiempo de cristalización es más largo comparado con la síntesis en presencia de cationes alcalinos (de 10 días a 24 horas, respectivamente). Además, la zeolita Beta con tamaños de cristal $< 0,1\mu\text{m}$, presentan una reducción en la estabilidad del aluminio estructural durante la calcinación en aire y por lo tanto de la cristalinidad (del orden del 60%).

La morfología de la zeolita Beta es independiente de la cantidad de cationes de Na^+ y K^+ . Utilizando varias relaciones de $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ muestran una forma redonda y ligeramente elongada^{3,4,5}. Si la relación de cationes es menor de 3, el tamaño de cristal es más pequeño ($< 0,5\mu\text{m}$) y la distribución de tamaños de cristal más estrecha.

Se ha reportado que los aniones tipo sulfato, pueden aumentar la velocidad de cristalización. En la síntesis de zeolita Beta, sintetizada con sulfato de aluminio, es posible variar la concentración de iones sulfato. En el trabajo de Rao y col.⁶ se mejora la cristalinidad relativa de la zeolita Beta agregando NaHSO_4 al gel, debido al aumento de la concentración de iones sulfato SO_4^{2-} y sodio Na^+ . Este procedimiento se realiza cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es tan alta que la velocidad de cristalización disminuye⁵.

Parte experimental

Materiales:

Para la síntesis de zeolita Beta en este trabajo se siguió el procedimiento descrito por Pérez-Pariente y Cambor⁵. El proceso consiste en la preparación inicial de las mezclas A y B, para la obtención del gel reaccionante a temperatura ambiente, que se lleva posteriormente al proceso de cristalización.

Mezcla A: se prepara con agua desionizada, la solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) al 35% y los cloruros de sodio y potasio, los cuales se disuelven por medio de agitación mecánica; seguidamente se agrega la sílica SiO_2 (Aerosil® 200) y se agita (10 minutos) hasta obtener una solución homogénea.

Mezcla B: se disuelve hidróxido de sodio y la fuente de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en agua destilada. Se mezclan A y B para formar un gel espeso que se agita mecánicamente por 10 minutos, se lleva al reactor y se calienta hidrotérmicamente a 170°C durante 48 horas.

La composición molar del gel formado es la siguiente: $\text{SiO}_2:0,49$; $\text{NaCl}:0,009$; $\text{KCl}:0,019$; $\text{NaOH}:0,008$; $\text{TEAOH}:0,60$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:0,029$ $\text{H}_2\text{O}:4,41$

El producto sólido es filtrado y lavado con una mezcla agua-metanol, luego es secado a 100°C por 24 horas. El sólido seco es calcinado a 500°C por 1 hora a una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

La zeolita Beta se preparó con el fin de obtener una relación Si/Al de 47,11 (relación nominal).

Caracterización:

Difracción de rayos X (DRX): El equipo a utilizar para obtener el patrón de difracción de rayos X es un difractor de polvo, Phillips PW-1250 (Laboratorio de cristalografía, ULA).

Espectroscopia FTIR: el espectro fue registrado en un equipo Perkin-Elmer modelo 2000, a partir de la muestra de zeolita sobre pastillas de KBr.

Energía de dispersión de rayos X (EDX): Para estos análisis se utilizó un Microscopio HITACHI S-2500, sonda de Microanálisis EDX KEVEX tipo Delta III (Universidad de Los Andes).

Resultados y discusión

Difracción de rayos X:

La figura 1 representa el difractograma de rayos X para la zeolita Beta sintetizada, se observa una alta cristalinidad, y la fase fue identificada por comparación. La fase que predomina en el sólido es la zeolita Beta, corroborada con la ficha PDF-2 00-048-0074 de la ICDD (The International Centre for Diffraction Data). La alta cristalinidad del material y la mayor presencia de la fase Beta nos indican que se trata de un material con una alta pureza.

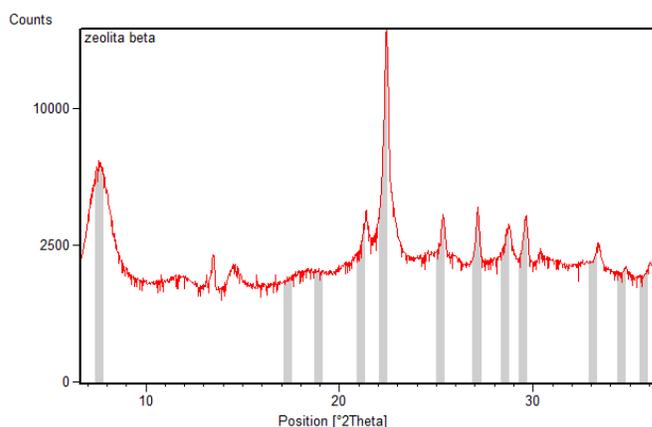


Fig. 1: Difractograma e identificación de la fase (zeolita Beta).

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 2 se muestra detalladamente el espectro de IR obtenido para la zeolita Beta, en el que se puede apreciar las bandas características de una zeolita Beta en la zona de vibración estructural comprendida entre $400-1400\text{cm}^{-1}$, que

se divide en dos grupos de la vibración, la vibración interna y externa. La vibración interna está relacionada con la banda a 1200cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico entre tetraedro TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), la banda ubicada a 1095cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricos de los tetraedros internos TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), la banda a 790cm^{-1} se asigna a vibraciones de estiramientos simétricos entre tetraedros, a 548 y 452cm^{-1} se asignan a la presencia de dobles anillos de tetraedros presentes en la estructura y a una vibración interna de los tetraedros T-O. La banda 1635cm^{-1} está relacionada a la vibración de flexión fuera del plano del enlace H-O⁷⁻⁸.

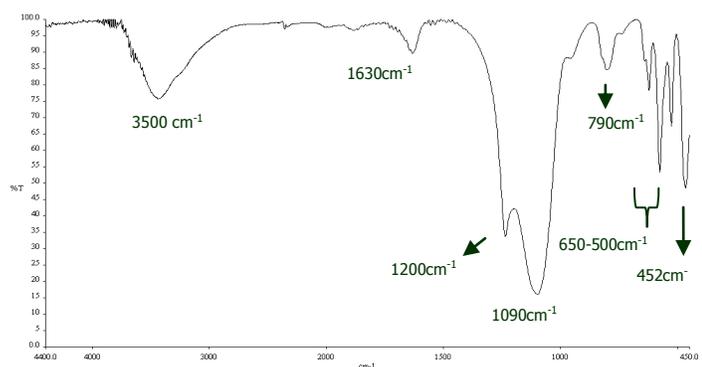


Fig. 2: Espectro infrarrojo de la zeolita Beta.

Microscopia de barrido

En la figura 3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica para la zeolita Beta se observó una morfología característico de estos sólidos la cual tiene forma bipiramidal truncada.

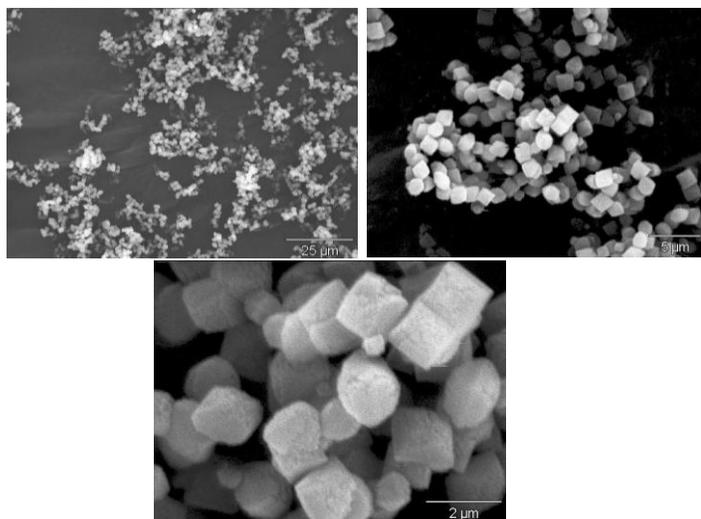


Fig. 3: Imágenes de microscopía electrónica.

Las propiedades morfológicas son particularmente importantes para las zeolitas que poseen diversos sistemas de canal, estas puede ser afectadas en el proceso de nucleación principalmente por el tiempo y

la temperatura de síntesis⁹. No se observa presencia de impurezas como por ejemplo el templante, ya que en el barrido realizado se observó que la morfología de estas partículas es uniforme.

Las características morfológicas son particularmente importantes para las zeolitas que poseen diversos sistemas de canal que dependen del grado de cristalinidad. Según Olivier Larlus y col⁹ la forma característica de la zeolita Beta son caras piramidales bien desarrolladas.

Sin embargo, en las microscopías mostradas (figura 3) se observa una estructura piramidal no tan bien definida como la mostrada en la bibliografía⁹, esta diferencia se debe principalmente al proceso de nucleación, el cual es afectado principalmente por el tiempo y la temperatura de síntesis.

Energía de dispersión de rayos X (EDX)

Los resultados en la tabla 1 muestran la composición elemental y la relación Si/Al de la zeolita obtenida. Esta relación fue de 65,11; dicho valor se encuentra dentro de las relaciones características de la zeolita Beta, ya que ella se caracteriza por tener alto contenido de silicio y una relación entre $10 < \text{Si/Al} < 100$.

La relación Si/Al esperada (relación nominal) era de 47,11; sin embargo esta relación no se logró obtener, lo que indica que se incorporó muy poca cantidad de aluminio en la estructura de la zeolita.

Si se tiene una relación Si/Al alta, la cantidad de defectos estructurales aumentan debido a la presencia de cationes de tetraetilamonio ocluidos, que permiten balancear las cargas de los cationes y al mismo tiempo se produce mayor desaluminización, afectando la estabilidad térmica de la zeolita Beta⁷⁻⁸.

Tabla 1. Composición elemental Zeolita Beta.

Elemento	Estequiometría obtenida	Relación Nominal Si/Al	Relación obtenida Si/Al
O	62,88		
Si	33,86		
Al	0,52	47,11	65,11
Na	1,10		
K	1,64		

Conclusiones

El método de síntesis empleado para preparar la zeolita Beta es efectivo; esto fue comprobado por la técnica de DRX, la cual demostró los patrones correspondientes a la zeolita Beta y la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, la cual demostró bandas

características de ese sólido en sus correspondientes zonas vibracionales. La microscopia de barrido mostró la morfología de este sólido que posee forma bipiramidal truncada, coincidiendo con otros resultados publicados. Los resultados de energía de dispersión mostraron la composición elemental del sólido, el cual indica la presencia de O, Si, Al, Na y K, los cuales son elementos característicos en la zeolita Beta, la relación Si/Al está dentro de los intervalos para ser considerada una zeolita Beta.

Referencias

1. E Derouane. In Situ MAS NMR Investigations of Molecular Sieves and Zeolite-Catalyzed Reactions. **Catalysis Letters**, **58**, 1–19 (1999).
2. B Imelik, Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Material. Plenum Press, New York (1994).
3. M Cambor, A Corma, S Valencia. Characterization of Nanocrystalline Zeolite Beta. **Microporous and Mesoporous Mater.**, **25**, 59–74 (1998).
4. M Cambor, J Perez-Pariente. Crystallization of Zeolite Beta: Effect of Na and K ions. **Zeolites**, **11**, 202–210 (1991).
5. M Cambor, A Mifsud, J Perez-Pariente. Influence of the Synthesis Conditions on the Crystallization of Zeolite Beta. **Zeolites**, **11**, 792–797 (1991).
6. H Rao, P Ueyama, M Matsukata. Crystallization of High Silica BEA by Dry Gel Conversion. **Applied Catalysis A: General**, **166**, 97–103 (1998).
7. M Pazos. Trabajo final magister. Contribución a la síntesis hidrotérmica de zeolita Beta y sus posibles modificaciones con galio, Universidad Nacional de Colombia-Bogota. Junio (2004).
8. A Corma, M Moliner. Synthesis and Structure of Polymorph B of Zeolite Beta. **Chem. Mater.**, **20(9)**, 3218-3223 (2008).
9. O Larlus, V Valtchev. Synthesis of all-silica BEA-type material in basic media. **Microporous and Mesoporous Materials**, **93**, 55–61 (2006).