

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS DEL TIPO MOR/MCM41

Fernando Aguirre^{*}, Pedro Rodríguez¹, Eleida Sosa¹, Álvaro Uzcátegui¹,
Marlin Villarroel¹, Freddy Imbert¹.

RESUMEN

Se prepararon sólidos micro/mesoporosos del tipo MOR/MCM-41, con diferentes relaciones Si/Al. Para esto se colocó 3,15g de zeolita en solución de NaOH 3M y se agitó la suspensión por 30 min. Luego se agregaron 40 g de una solución de bromuro de hexadeciltrimetil-amonio (CTAB al 16% p/p) y se agitó por 30 minutos nuevamente. La mezcla fue depositada en un reactor de acero revestido de teflón y tratada hidrotérmicamente a 373 K por 24 h. Después de esto, el pH fue ajustado a 8,5. La mezcla fue depositada nuevamente en el reactor por 24 h más a 373 K. El producto sólido fue recuperado por filtración y se lavó con etanol y agua desionizada, para posteriormente secarlo en aire a 353 K y luego calcinarlo 6 h a 823 K. La forma ácida de estos sólidos fue obtenida mediante intercambio iónico en solución de NH_4NO_3 1 M a 343 K. Esos compuestos fueron caracterizados por MEB, EDX, DRX, TGA y adsorción de N_2 . Los sólidos obtenidos presentan áreas superficiales y volúmenes de poro mayores que las zeolitas de partida, evidenciándose que la relación Si/Al = 10 se logró obtener un material con área superficial y volumen de poro alto, conservando gran parte de la estructura de la zeolita.

Palabras clave: Mordenita, micro/mesoporoso, desilicación, MCM-41

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES MOR/MCM41

ABSTRAC

Micro/mesoporous solids of type MOR/MCM-41 were prepared, with different Si/Al ratios. For this, 3,15g of zeolite was placed in a solution of NaOH 3M and shaken by 30 min. Soon 40g of a solution of Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB to 16% p/p) were added and it was shaken again by 30 minutes. The mixture was deposited in a Teflon lined autoclave for hydrothermal treatment to 373 K by 24 h. After this, pH was adjusted to 8,5. The mixture was deposited again in the autoclave by 24 h more to 373 K. The solid product was recovered by filtration and it washed with ethanol and desionized water, later to dry it in air to 353 K overnight and calcined it 6 h to 823 K. The acid form of these solids was obtained by means of ion exchange in NH_4NO_3 1M to 343K by 2 h, followed of an air calcination at 773 K by 5 h. Those solids were characterized by SEM, EDX, XRD, TGA and adsorption of N_2 . Obtained solids present surface areas and volumes of pore greater than the initial zeolites. Si/Al ratio =

¹ Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. aguirref@ula.ve

² Laboratorio de Catálisis. Decanato de Investigación, Universidad Nacional Experimental del Táchira, Sector Paramillo, San Cristóbal 5001, Venezuela. faguirre@unet.edu.ve

10 produced a material with a high surface area and pore volume, conserving great part of the structure of the zeolite.

Key words: Mordenite, micro/mesoporous, desilication, MCM-41.

INTRODUCCIÓN

Los sólidos mesoporosos como la MCM-41 tienen un gran atractivo para la catálisis ya que sus cavidades permiten el paso de moléculas de gran tamaño, y además, pueden servir como soportes de diversos materiales. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, presentan poca estabilidad hidrotérmica y actividad catalítica, lo cual se atribuye a la naturaleza amorfa de sus paredes^{1,5}. Algunos métodos han sido estudiados para conferirles estabilidad hidrotérmica y acidez a los materiales mesoporosos, en particular, combinar propiedades de sólidos micro y mesoporosos. Dos metodologías han demostrado ser simples, versátiles y efectivas: la desilicación de zeolitas y la reestructuración de una zeolita con un agente director mesoporoso³. Uno de estos procedimientos consiste en disolver parcialmente la estructura de una zeolita en una solución alcalina a pH controlado; esto con la finalidad de obtener unidades secundarias de construcción^{4,5}. Con la adición de un surfactante como el CTAB, estas unidades pueden condensar formando las paredes de un sólido mesoporoso. Mediante este método se prepararon sólidos a partir de mordenita comercial de diferentes relaciones Si/Al, para obtener compuestos del tipo MOR/MCM-41. Esos compuestos fueron caracterizados por MEB, EDX, DRX y adsorción de N₂.

PARTE EXPERIMENTAL

Los sólidos fueron preparados siguiendo la metodología descrita por Wang y colaboradores^{3,4}; utilizando tres zeolitas comerciales, tipo **mordenita** (MOR-X, X=Si/Al), como materiales de partida. Se colocaron 3,15g de zeolita en 20 ml de solución de NaOH 3 M y se agitó la suspensión por 30 min. Luego se agregaron 40 g de una solución de bromuro de hexadecil-trimetil-amonio (CTAB al 16% p/p) y se agitó por 30 minutos nuevamente. La mezcla fue depositada en un reactor de acero revestido de teflón para un tratamiento hidrotérmico a 373 K por 24 h. Luego de esto se ajustó el pH a 8,5 utilizando ácido clorhídrico concentrado. La mezcla fue depositada nuevamente en el reactor por 24 h más a 373 K. El producto sólido se recuperó por filtración y se lavó con etanol y agua desionizada. El sólido fue secado en aire a 353 K toda la noche y luego calcinado 6 h a 823 K (2°/min). La forma ácida de estos sólidos fue obtenida mediante intercambio iónico en solución de NH₄NO₃ 1 M a 343 K por 2 h, seguido de una calcinación en aire a 773 K por 5 h. Los sólidos fueron etiquetados como MOR/MCM41-X, X= Si/Al de la zeolita de partida.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la composición química por EDX fueron obtenidas en un equipo Hitachi S2500, provisto con un espectrómetro de rayos-X por dispersión de energía marca KeveX modelo Delta-3, utilizando como voltajes de aceleración 10.000 y 20.000 V. Las medidas de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Marca Phillips modelo PW 1050/25 empleando el método de difracción de polvo. Para los análisis se empleó la radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406$), a un paso de 0,02° en un rango de 2 θ comprendido entre 5 y 70°. Las isoterms de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K fueron medidas en un equipo ASAP 2010. Las muestras fueron pretratadas a 250°C por 4 horas. La distribución del tamaño de poro fue realizada por el método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH). El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo TA

Instruments SDT Q600, utilizando un flujo de aire de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 20°/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de EDX y el análisis textural se muestran en la tabla 1. La presencia de aluminio en las muestras preparadas es indicativo que el sólido obtenido es un aluminosilicato. El análisis termogravimétrico antes y después de la calcinación demuestra que el surfactante es eliminado totalmente con la calcinación. En el sólido sin calcinar aparece una pérdida de masa alrededor de los 270°C, correspondiente a la descomposición del surfactante. Luego de la calcinación esta señal desaparece (figura 1).

Tabla 1. Caracterización físico-química de los sólidos obtenidos.

	Si/Al	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
MOR-5	6,98	408,27	0,201753
MOR-10	10,27	534,55	0,272256
MOR-45	38,57	519,03	0,285262
MOR/MCM41-5	10,49	251,90	0,192068
MOR/MCM41-10	10,34	693,72	0,584529
MOR/MCM41-45	32,04	536,31	0,492698

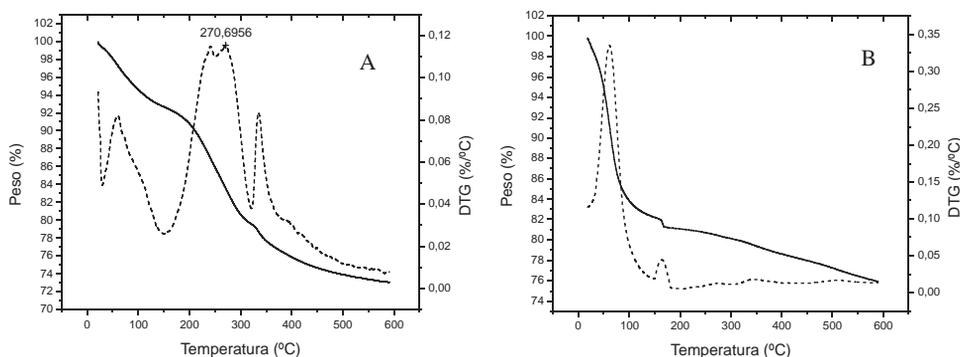


Figura 1. Curva del análisis termogravimétrico para el sólido MOR/MCM41-10. (A) Sin calcinar. (B) Después de la calcinación a 823 K por 6 h.

La difracción de rayos X (figura 2) demuestra que en la muestra MOR/MCM41-10 se mantiene gran parte de la estructura de la zeolita de partida además de tener el área superficial más alta de las muestras estudiadas. Este sólido da la impresión de que existe una relación óptima para la síntesis de estos sólidos. En el caso del sólido MOR/MCM41-45, la gran cantidad de sílica presente en su estructura permite que gran parte de su estructura sea disuelta y luego estructurada como un sólido mesoporoso; sin embargo, los difractogramas de esta muestra indican que el material es en su mayoría amorfo, con algunos rastros de la estructura original de la mordenita. En el caso de MOR/MCM41-5, el difractograma revela la desaparición de la estructura de la mordenita, y su patrón se corresponde mejor a la de la analcima, un material asociado a la mordenita. Sin embargo, el difractograma también muestra que hay una cantidad de material amorfo presente en la muestra.

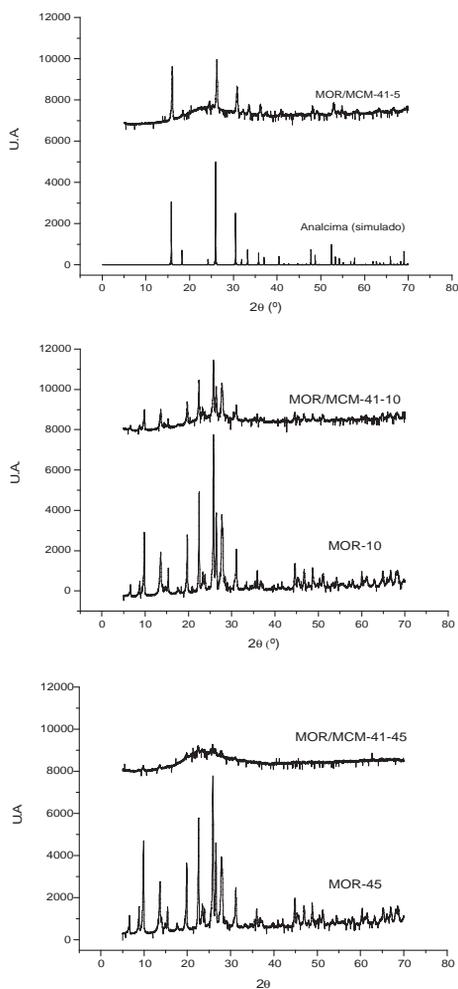


Figura 2. Difracción de Rayos X de sólidos después de la calcinación.

Los resultados obtenidos por MEB muestran cómo la morfología de los sólidos cambia después del tratamiento. En el caso de los sólidos MOR/MCM41-10 y MOR/MCM41-45, se observa que el material de partida no es uniforme en su morfología, pero luego del tratamiento, el material aparece en forma de agregados regulares, similares a bastones (figura 3). En el caso del sólido MOR/MCM41-5, la estructura es parcialmente destruida, y se observa la formación de unas esferas acompañadas de material similar al de los otros sólidos (figura 4). El área superficial de este sólido hace suponer que los microporos prácticamente fueron destruidos con el tratamiento, pero la formación de estas esferas, indican que el material se agregó en otro tipo de estructura. Esto era de esperar, ya que la mínima relación Si/Al que soporta la mordenita es 5, y al atacarla para extraer silicio, sus unidades de construcción se desestabilizan y se destruyen. Las microfotografías de estas esferas indican que son sólidas y que además no tienen rasgos de porosidad aparente. Esto también se confirma por la adsorción de N₂, ya que la isoterma de esta muestra no presenta histéresis. Las esferas parecen estar recubiertas de otro material, que por el análisis de EDX está conformado mayoritariamente de SiO₂.

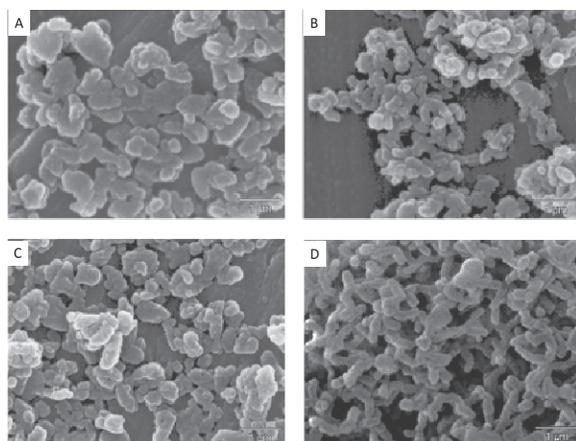
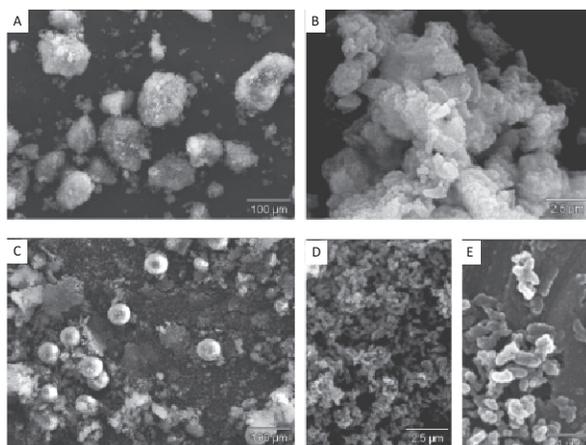


Figura 3. Imágenes obtenidas por MEB para (A) MOR-10 (B) MOR/MCM-41-10 (C) MOR-45 Y (D) MOR/MCM-41-45.

Figura 4. Imágenes obtenidas por MEB para (A) y (B) MOR-5 (C), (D) y (F) MOR/MCM-41-5.



En la figura 5 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 , tanto para el material obtenido como para las zeolitas de partida. Lo primero que se hace notar es la aparición de un punto de inflexión en aproximadamente $P/P_0=0,3$, algo característico de materiales que presentan poros mesoporosos regulares. El gráfico BJH, indica la aparición de un sistema poroso bimodal bastante uniforme, con radios de 1,5 y 2,0 nm aproximadamente, similares a los que presentan la MCM-41 (1,48 nm)[†]. La forma de la histéresis, en la región de $P/P_0=0,5 - 1$, también refleja que el sistema poroso puede tener de rendija, lo cual pudiese ser indicativo secundario, posiblemente conformado por el espacio interparticular del material, cosa que es evidente al analizar los resultados de MEB. En el sólido MOR/MCM-41-5, la ausencia de la histéresis puede indicar de que, a pesar de que la isoterma muestra evidencias de una mesoporosidad, el espacio interparticular está ocupado por material de otro tipo, lo que también pudo contribuir a la disminución del área superficial

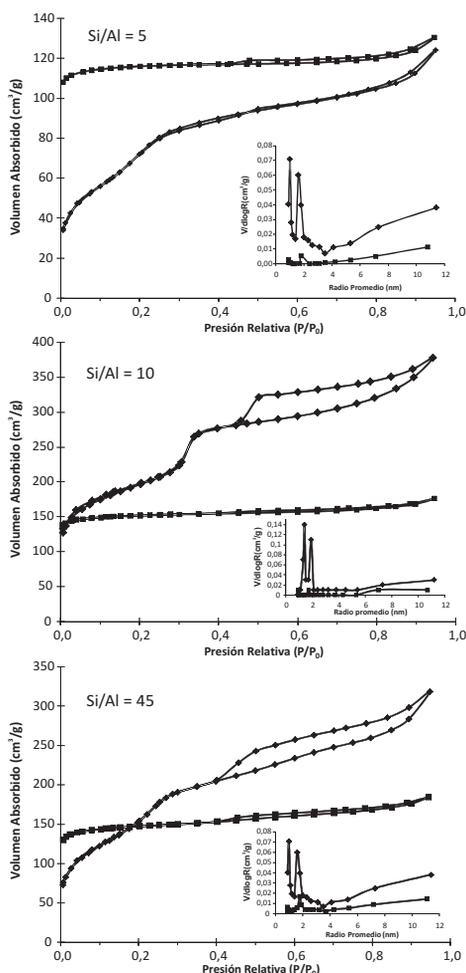


Figura 5. Isotermas de adsorción de N_2 y curva de distribución de tamaño de poros (inserto). (■) zeolita de partida (♦) MOR/MCM-41.

CONCLUSIONES

Mediante el uso de una ruta de síntesis en dos etapas, es posible sintetizar materiales micro/mesoporosos del tipo MOR/MCM41, mediante la disolución parcial de la zeolita en una solución alcalina, y la posterior cristalización del material disuelto, utilizando como agente director de estructura un surfactante. Estos materiales se presentan en forma de agregados de partículas. El material con relación Si/Al=10 parece encontrarse cerca de un óptimo para el proceso. Al utilizar relaciones más bajas, el sistema tiende al colapso y el material obtenido no tiene las características esperadas. El sistema poroso obtenido es similar para otros sistemas como la MCM-41.

AGRADECIMIENTOS

CDCHT-ULA, LAQUEM-ULA, Laboratorio de Cristalografía ULA.

BIBLIOGRAFÍA

1. Groen J, Peffer L, Moulijn J, Pérez-Ramírez J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004; 69: 29–34.
2. Guo W, Huang L, Deng P, Xue Z, Li Q. Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2001; 44-45: 427–434.
3. Groen J, Abelló S, Villaescusa L, Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2008; 114: 93–102.
4. Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. *J. Solid State Chem.* 2004; 177: 4800–4805.
5. Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. *Catal. Commun.* 2005; 6: 87–91.