

SÍNTESIS DE ZSM-5 PARA USO CATALÍTICO Y CARACTERIZACIÓN POR DRX Y FTIR

D. Delmás R.¹, P. Muñoz H.², J. Lizardo H.³

RESUMEN

Debido a la importancia que tienen los catalizadores zeolíticos a base de ZSM-5, ya sea en la forma ácida como las modificadas por metales de transición, por su aplicación como catalizador en los procesos catalíticos de alquilación, transalquilación, isomerización y polimerización de compuestos aromáticos, y por tener las siguientes propiedades: gran área superficial, capacidad de adsorción, una estructura que permite la creación de sitios activos y por presentar una muy buena selectividad de forma. En el presente trabajo de investigación, se reporta la síntesis de zeolita NaZSM-5, con relación atómica de (Si/Al) = 140, la preparación del catalizador HZSM-5 por intercambio iónico, asimismo, se reporta la respectiva caracterización por FTIR, y por DRX. Tan es así que los espectros FTIR de ZSM-5 sódica y ácida, sometido al secado y calcinado, muestran las bandas correspondientes a las vibraciones características presentes en ella. Finalmente, la caracterización por DRX muestra las estructuras cristalinas de las zeolitas Na,ZSM-5 y HZSM-5.

Palabras clave: Síntesis de ZSM-5, catalizador HZSM-5, Caracterización de ZSM-5, FTIR, DRX.

SYNTHESIS OF ZSM-5 FOR CATALYTIC USE, AND CHARACTERIZATION BY DRX AND FTIR

ABSTRACT

Due to the importance that has the ZSM-5 zeolitic catalyst in the acid form or in the modified form with transition metals by its application in catalytic alkylation, transalkylation, isomerization and polymerization reactions of aromatic compounds and by its characteristic properties, like as: a great surface area, adsorption capacity, structure that permit the active sites creation and one excellent form selectivity. In the present investigation it's show the synthesis of NaZSM-5 zeolite with atomic relation (Si/Al) = 140, the preparation of HZSM-5 catalyst by ionic interchange method. Moreover, it's show the characterization of the synthesized zeolites by FTIR and by XRD. So, the FTIR band spectrums of Na ZSM-5 and HZSM-5 dried and calcined, respectively, show the peculiars bands to the characteristics vibrations presents in the ZSM-5 zeolites. Finally, the XRD results show the crystal structures of the NaZSM-5 and HZSM-5 zeolites.

Keywords: ZSM-5 synthesis, HZSM-5 catalyst, ZSM-5 characterization, FTIR, XRD.

INTRODUCCIÓN

A partir de los años ochenta se introduce el uso de las zeolitas (ZSM-5) en los procesos catalíticos heterogéneos en fase vapor, con mejores características que los catalizadores usados hasta esa fecha, por ser regenerables, selectivos, no corrosivos y de fácil manipuleo. Así, los catalizadores zeolí-

ticos a base de ZSM-5 son aluminosilicatos cristalinos hidratados de estructura abierta, constituida por tetraedros de SiO₄ y AlO₄ unidos entre sí por los átomos de oxígeno y son considerados como los mejores, por tener gran área superficial, capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica e hidrotérmica, fuerte acidez y una estructura que permita la creación de sitios activos, y pre-

1 Departamento de Química Analítica, FQIQ, UNMSM, dines_13delmas@yahoo.com.

2 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, pmuñozh@unmsm.edu.pe

3 Tesista, FQIQ, UNMSM, juanlizardo2009@gmail.com

sentar una muy buena selectividad de forma, ya sea hacia los reactantes, productos o al estado de transición^[9,10]. El uso del catalizador a base de ZSM-5, en los procesos de alquilación, transalquilación, isomerización y polimerización de compuestos aromáticos^[3-7] se debe a que los diámetros cinéticos de los reactantes y productos, involucrados en los procesos mencionados son muy cercanos a la dimensión de poros de tal catalizador, que son de 5,4x5,6 y 5,1x5,5 Å^[9,10]. Es por ello que, por la gran importancia que tiene la zeolita ZSM-5 como catalizador, en su forma ácida y en su forma modificada por algunos metales de transición. En el presente trabajo de investigación se logra sintetizar la zeolita ZSM-5 sódica y ácida, con una relación atómica de (Si/Al) igual a 140, previa caracterización por DRX y por FTIR.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de las zeolitas NaZSM-5 y de HZSM-5

Para la síntesis de NaZSM-5 se han utilizado reactivos Q.P.: Ácido silícico, Sulfato de aluminio hidratado, NaOH, H₂SO₄ n-propilamina, bromuro de tetraisopropilamonio(TPA) y agua destilada.

Empleando la composición del gel de síntesis como: 12,6 NaOH: 30 SiO₂: Al₂O₃: 8,8 TPA: 1235 H₂O, la mezcla a pH 13 después de ser agitado por 5 horas se sometió a la cristalización hidrotérmica^[9,10] a 175 °C por 60 horas. En seguida el producto sólido cristalizado se separó de la solución por filtración, el cual fue lavado con abundante agua destilada para luego ser secado a 120°C por 15 horas. Luego, la muestra fue calcinada por 1 hora a 550 °C, sin embargo, el tiempo no fue suficiente para eliminar las impurezas, por lo que se volvió a someter la muestra al calcinado a 550 °C por 19 horas más.

La zeolita HZSM-5 se ha sintetizado a partir de NaZSM-5 por el método de intercambio iónico^[9]. Para ello, la muestra sólida se pone en contacto con la solución 0,1 N de HCl por 2 horas, previa agitación. Luego del tiempo

transcurrido se ha filtrado y lavado con agua destilada. Finalmente el sólido de color blanco fue secado a 120 ° C por 15 horas y calcinado por 19 horas.

Caracterización de ZSM-5

Las zeolitas sólidas obtenidas fueron caracterizadas por Espectrometría Infrarroja mediante Transformada de Fourier (FTIR), por difracción de rayos X (DRX). La composición de las muestras sintetizadas se ha caracterizado por gravimetría el contenido de Si y el contenido de Al y Na por AA y ICP.

El espectrofotómetro FTIR empleado es Nicolet "Modelo Impact 410", la técnica empleada es ATR.

El difractorómetro empleado es SHIMADZU modelo XRX-600, la fuente de radiación es tubo de cobre a 40kV y 30 mA, con filtro de níquel.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Síntesis de NaZSM-5

Como resultado principal del presente trabajo de investigación, se ha obtenido la zeolita NaZSM-5 cuya composición esperada y real de Si, Al y Na, se muestra en la Tabla N.º 1.

Tabla N.º 1. Resultados de la síntesis de NaZSM-5.

Compo nente	%W Esper	%W Real	Si/Al Esper	Si/Al Real
Si	40,86	40,95	14,99	140
Al	2,62	0,28	-	-
Na	2,23	1,33	-	-

El análisis de los resultados que se muestran en la Tabla N.º 1 indica lo siguiente: En cuanto al contenido de Si del producto obtenido es concordante con lo esperado, mientras que en cuanto a Al y Na difiere totalmente de lo esperado. Lo cual indica que la zeolita ZSM-5 sintetizada es de alto contenido de Si, cuya relación atómica de Si/Al resultó 140, porque el contenido de aluminio es mucho

menor de lo esperado. Debido a que la causa de este resultado sorprendente no se conoce, pues motiva a hacer un estudio más profundo sobre el proceso de síntesis y un análisis más riguroso de la composición.

Caracterización por FTIR

Previamente para la caracterización por FTIR de las zeolitas sólidas obtenidas se cuenta con los datos referenciales^[1] reportados en la Figura N.º 1 y la Tabla N.º 2.

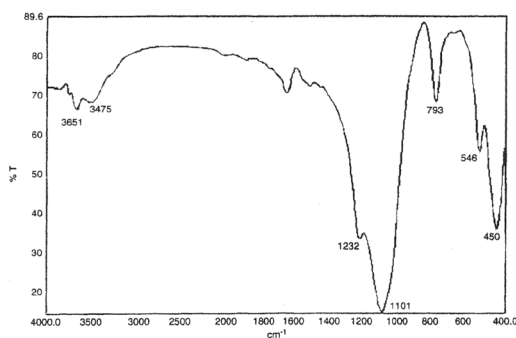


Figura N.º 1. Espectro referencial FTIR de la zeolita NaZSM-5.

Tabla N.º 2. Bandas principales de vibración en el espectro FTIR referencial (Figura N.º 1) de la zeolita NaZSM-5, correspondientes a los grupos funcionales característicos.

ν (cm ⁻¹)	GRUPO	VIBRACIÓN
1232	Doble anillo de 5 miembros	Estiramiento asimétrico externo
1101	Acoplamiento Si-O-T	Estiramiento asimétrico interno
793	Si-O	Estiramiento simétrico externo
546	Doble anillo de 5 miembros	Estiramiento simétrico externo
450	T-O	Flexión interna del SiO ₄ y del AlO ₄

Asimismo, los resultados del análisis por FTIR de las zeolitas obtenidas se reportan en las Figuras N.º 2 y 3.

Analizando los espectros FTIR, que se muestran en la Figura N.º 2 se observa lo siguiente:

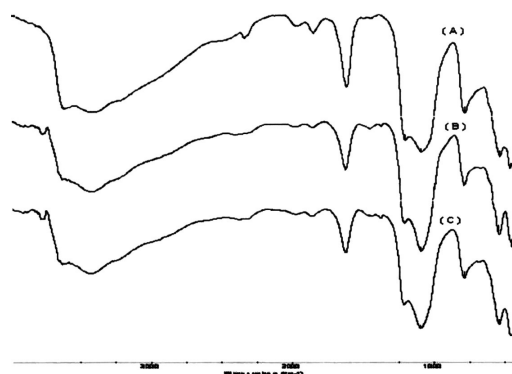


Figura N.º 2. Espectro FTIR de NaZSM-5 (Si/Al = 140): A) secado a 120 °C por 15 horas. B) calcinado a 550 °C por 20 horas.

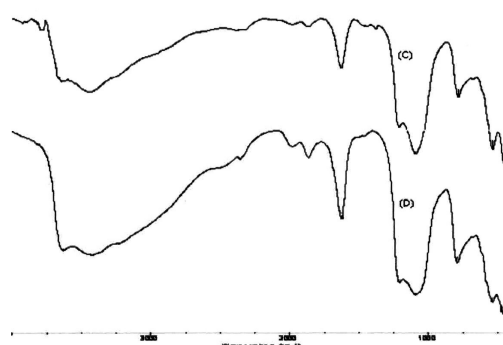


Figura N.º 3. Espectro FTIR de NaZSM-5 (Si/Al = 140) y de HZSM-5. D) NaZSM-5 (Si/Al = 140) calcinado a 550 °C por 20 horas. D) HZSM-5 (Si/Al = 140) calcinado a 550 °C por 19 horas.

En el espectro (A) se observan que para la zeolita sódica secada a 120 °C por 15 horas, de color blanco, se observan las bandas características de NaZSM-5 a 1214, 1097, 790, 540 y a 462 cm⁻¹. Estas bandas al ser comparadas con las bandas del espectro referencial, mostradas en la Figura N.º 1 y Tabla N.º 2, resultan similares a las que figuran a 1232, 1101, 793, 546 y 450 cm⁻¹, en el espectro referencial. Además en tal espectro(A) se observa que las bandas no son muy intensas por la presencia de las impurezas. A diferencia, en el espectro (B), correspondiente a la zeolita calcinada a 550 °C por 1 hora, de color crema, se observan las mismas bandas a 1215, 1095, 790, 542 y 449 cm⁻¹, pero más intensas. Asimismo, en el espectro (C), que corresponde a la misma

zeolita calcinada a 550 °C por 20 horas, de color blanco, se observan mejor definidas y de mayor intensidad, las bandas a 1216, 1096, 789, 541 y a 456 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales, presentes en la zeolita NaZSM-5, sobre todo las que figuran a 541 y 456 cm⁻¹ son específicamente las bandas características de la zeolita ZSM-5. Finalmente, estos resultados muestran con cierta certeza que la zeolita sintetizada es NaZSM-5.

Del mismo modo analizando los espectros mostrados en la Figura N.º 3, se observa que, el espectro (D), correspondiente a HZSM-5, muestra las bandas a 1224, 1095, 792, 539 y a 468 cm⁻¹, más una adicional a 416 cm⁻¹, que son muy parecidas a las del espectro (C), pero se diferencian por las bandas que figuran a 468 y 416 cm⁻¹, pues esta diferencia explicaría el intercambio iónico producido entre el ión sodio y el ión hidrógeno.

Caracterización por DRX

Para los fines del análisis de los difractogramas, correspondientes a las zeolitas obtenidas, reportadas en las Figuras N.º 5 y 6, se reportan en la Figura N.º 4, los difractogramas referenciales de NaZSM-5 sin

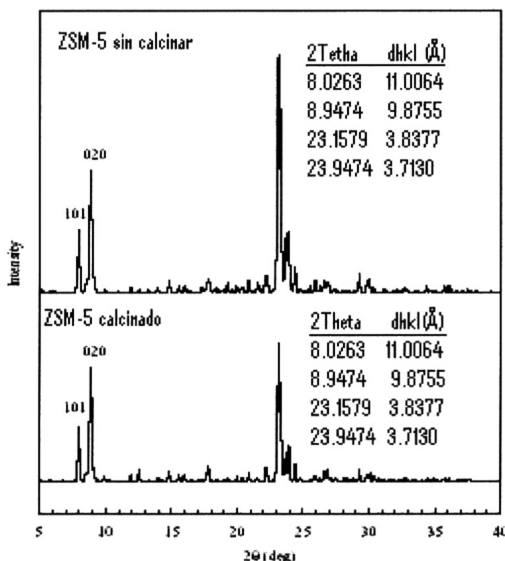


Figura N.º 4. Difractogramas referenciales de NaZSM-5, sin calcinar y calcinado.

calcinar y calcinado^[2], con sus respectivas distancias interplanares, correspondientes a los principales picos característicos de la zeolita NaZSM-5.

Analizando los difractogramas reportados en la Fig. 5 se tiene lo siguiente: Comparando los picos mostrados por los 3 difractogramas con los picos mostrados por los espectros referenciales de la Figura N.º 4 se observan picos muy similares que figuran a valores de 2θ grados, similares, respectivamente. Este hecho explica que la zeolita sintetizada es la NaZSM-5. Asimismo, se observa que el efecto del tiempo de calcinado es la de liberar de las impurezas y aumentar la cristalinidad de la zeolita obtenida. Así, se observó que la zeolita secada a 120 °C por 15 horas, al ser calcinada por 1 hora a 550 °C, tenía un color crema, por la presencia del tensor y demás impurezas. En el difractograma (3), correspondiente a NaZSM-5, calcinada a 550 °C por 20 horas, se observa que los picos principales figuran a 2θ grados iguales a: 7,8463; 8,7729; 23,0311 y a 23,7067, con distancias interplanares de 11,2587; 10,0715; 3,8586 y 3,7501 Å, respectivamente. El resultado de analizar los difractogramas de la Figura N.º 6 indica que tanto la zeolita sódica NaZSM-5 como la zeolita ácida HZSM-5 presentan distancias interplanares similares, ya que los valores correspondientes a los principales picos de la zeolita HZSM-5 son: 11,2282;

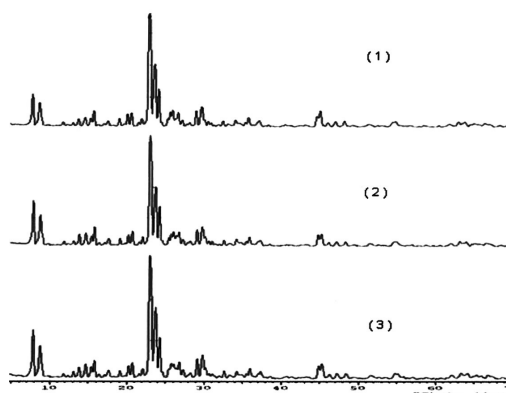


Figura N.º 5. Difractogramas de rayos X de la zeolita NaZSM-5 (Si/Al = 140): (1) Secada a 120 °C por 15 horas, (2) calcinada a 550 °C por 1 hora, (3) calcinada a 550 °C por 20 horas.

10,0640; 3,8520 y 3,7456 Å. Finalmente, el resultado del análisis por DRX de la muestra obtenida indica claramente que se ha sintetizado NaZSM-5.

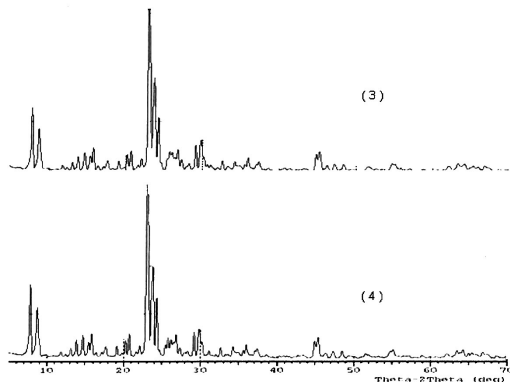


Figura N.º 6. Difractogramas de rayos X de las zeolitas sólidas sintetizadas: (3) NaZSM-5 (Si/Al = 140): calcinada a 550 °C por 20 horas, (4) HZSM-5 (Si/Al = 140): calcinada a 550 °C por 19 horas.

CONCLUSIONES

Se cuenta con una metodología de obtención de ZSM-5 a nivel de laboratorio a partir de reactivos puros.

Se ha sintetizado una zeolita ZSM-5 de alto contenido de silicio con una relación atómica de (Si/Al) = 140, a pesar de que lo esperado era de (Si/Al) = 15.

La caracterización del producto mediante FTIR y DRX indica que la muestra sintetizada es el ZSM-5.

La espectroscopia infrarroja permite un análisis rápido y de bajo costo para realizar la elucidación de los grupos estructurales en las zeolitas, sin embargo, no es determinante.

La forma ácida de la zeolita ZSM-5 obtenida se podrá emplear en los procesos catalíticos, como tal o en su forma modificada con algunos metales de transición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sanhueza V, Kelm U, Cid R y López L. *Journal of Chemical technology and Biotechnology* 79 (2004) 686-690.
- [2] Fangxia Feng y Kenneth J. Balkus Jr.; *Journal of Porous Materials* 10 (2003) 235-242.
- [3] Roldan R, Romero F J y otros; *Appl. Catal.* 206 2 (2004) 203.
- [4] Tseng-Chang Tsai, Wen-Hua Chen y otros; *Catalysis Today* 73 (2002) 39-47.
- [5] Corma A, Llopis F; *Journal of Catalysis* 140 (1993) 384-394.
- [6] Flavia A. Malacrida Escobar, Marcelo Da Silva Batista e Ernesto A. Urquieta; *Quím. Nova* 23 (3) (2000) 303-306.
- [7] Maria do Carmo Rangel, Antonio Valentini y otros; *Quím. Nova* 26 (3) (2003) 305-308.
- [8] Kirk-Ottmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley Interscience; New York, 1984, Vol 15.
- [7] Giuseppe Giannetto Pace; *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones Industriales*, EdIT, Facultad de Ingeniería, UCV, 2000, 83-134.
- [8] Subas Bhatia; *Zeolita Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, 2000.