

# Síntesis de zeolitas MFI y MOR de baja relación Si/Al sin agente templante a partir de materia prima Venezolana

## Synthesis of MFI and MOR zeolites low of Si/Al ratio without template using Venezuelan raw material

Reyna Z. Chaive Tovar <sup>\*1</sup>, Djamal Djaouadi <sup>2</sup>, Blas Delgado <sup>3</sup> y Carmen Milena López <sup>4</sup>

<sup>1</sup> RIIIE. / Síntesis de Tamices Moleculares / PDVSA-Intevep, Los Teques, Venezuela. E-mail:chaiver@pdvsa.com, rchaivet@hotmail.com

<sup>2</sup> RIG. / PDVSA-Intevep, Los Teques, Venezuela.

<sup>3</sup> STQA/ Análisis Químico Inorgánico / PDVSA-Intevep, Los Teques, Venezuela.

<sup>4</sup> Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica / Universidad Central de Venezuela, Facultad Ciencias, Caracas, Venezuela.

Recibido 11/11/2019

Aceptado para publicación 12/12/2019

### Resumen

Se sintetizaron zeolitas tipo MOR y MFI de baja relación Si / Al utilizando materiales industriales producidos por empresas venezolanas. Se utilizó como fuente de silicio y aluminio respectivamente una solución de silicato sódico de Glassven y un hidrato de aluminio de CVG-Bauxilum (Gibbsite). Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), adsorción / desorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Palabras Claves:** MFI, MOR, zeolitas, síntesis libre de templante.

### Abstract

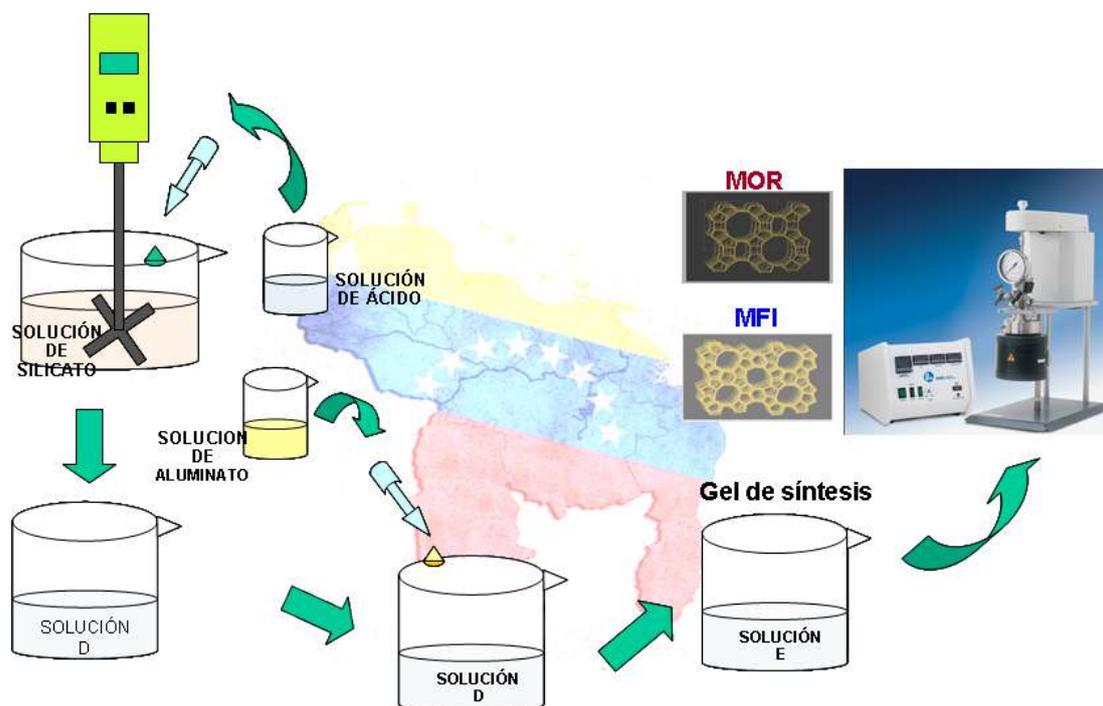
MOR and MFI type zeolites of low Si / Al ratio were synthesized using industrial materials produced by Venezuelan companies. A sodium silicate solution from Glassven and aluminum hydrate of CVG-Bauxilum (Gibbsite) were used as sources of silicon and aluminum, respectively. The synthesized solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption / desorption of N<sub>2</sub> and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** MFI, MOR, zeolites, template free synthesis.

### Highlights

1. Se desarrolla una ruta de síntesis libre de agente templante mediante la cual se puede obtener zeolitas MFI y MOR utilizando materia prima venezolana.
2. Las zeolitas de baja relación Si/Al obtenidas en condiciones hidrotérmicas presentan picos definidos por DRX.
3. Con solo variar la relación Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> y mantener las siguientes condiciones: 170°C y 44 horas de cristalización, es posible obtener MFI o MOR según el interés del investigador.

## Resumen Gráfico / Graphical Abstract



## 1. Introducción

Las zeolitas han sido ampliamente usadas en el campo de la refinación y petroquímica como catalizadores ácidos sólidos [1] donde sus propiedades como: materiales no corrosivos, amigables al ambiente, selectividad de forma y la posibilidad de poder regenerarlas son muy bien apreciadas. Las zeolitas están clasificadas dentro de los materiales microporosos, y de acuerdo al número de oxígenos que forman los poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino, se pueden agrupar en las siguientes categorías [2]: De poro extragrande ( $\theta > 9$ ), de poro grande ( $6 < \theta < 9$ ), de poro medio ( $5 < \theta < 6$ ) y de poro pequeño ( $3 < \theta < 5$ ) donde  $\theta$  representa el diámetro del poro.

Las zeolitas MFI son de poro medio, conocidas por su alta estabilidad térmica y ácida, su selectividad de forma y actividad catalítica. La mordenita (MOR), zeolita de poro grande es conocida por resistencia térmica y química. Estas propiedades han permitido que ambos materiales se utilicen ampliamente en diferentes reacciones industriales [3].

Dichas estructuras, normalmente requieren de agentes templantes o estructurantes para sintetizarlas además de silicio y aluminio. Sin embargo, Machado y col. [4] reportan para el año 1999 la síntesis de MFI utilizando fuentes de silicio y aluminio importadas sin agente templante. En esta publicación se encuentran resultados muy interesantes desde el punto de vista de síntesis, ya que a una composición determinada del gel se puede pasar de una fase amorfa a una fase cristalina de Mordenita (MOR) solo aumentando la temperatura de cristalización, encontrando como fase intermedia la MFI a unos 165°C, o incrementando la alcalinidad del medio y manteniendo la temperatura de cristalización.

En la literatura abierta, existen muy pocas referencias acerca del uso materia prima venezolana para sintetizar materiales microporosos [5-9], el mayor número señalan que para sintetizar zeolitas utilizan materiales importados o son adquiridos por diferentes licenciados de materiales catalíticos. Este trabajo tiene como propósito sintetizar zeolitas tipo MFI y MOR, de baja

relación Si/Al en medio totalmente inorgánico (sin templante) utilizando para ello materia prima venezolana.

Es posible que con investigación, desarrollo e impulso tecnológico se pudiera tener una planta de catalizadores dentro del territorio nacional.

## 2. Materiales y Métodos

Para sintetizar las zeolitas MFI y MOR en medio inorgánico se emplea como fuente de silicio Silicato de sodio (Glassven relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) =3,22, cuya composición es  $\text{SiO}_2= 29,64\%p$ ,  $\text{Na}_2\text{O}= 9,32\%p$ ,  $\text{H}_2\text{O}= 61,04\%p$ , el cual es producido en el estado Aragua, y como fuente de aluminio se utilizaron tres materiales procedentes de diferentes etapas del Proceso Bayer empleado por CVG-Bauxilum. Se utiliza adicionalmente ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y agua destilada. Un resumen de la composición química y procedencia de cada una de las sustancias se puede observar en la tabla 1.

La metodología de síntesis de las zeolitas consiste en ajustar el pH de una solución de silicato de sodio con una solución de ácido sulfúrico hasta pH ~5, luego se adiciona la solución de aluminio (LMD, LAD o Disolución de hidrato de aluminio (AH)), el pH final debe estar entre 8-9. El gel de síntesis se lleva a cristalización autógena a una temperatura entre 160-170°C durante un tiempo entre 36 y 44 horas con agitación de 400rpm. El hidrato de aluminio (25g) se disuelve previo a la síntesis a presión autógena durante 24 horas a 170°C a dos concentraciones de hidróxido de sodio (50 y 25%).

**Tabla 1.** Materiales utilizados en las diferentes síntesis.

Materiales	Nombre Comercial	Composición	Procedencia
Fuente de Silicio	Silicato de sodio Relación ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) 3,22	$\text{SiO}_2= 29,64\%p$ $\text{Na}_2\text{O}= 9,32\%p$ $\text{H}_2\text{O}= 61,04\%p$	Glassven C.A La Victoria, Edo. Aragua. Venezuela
Fuente de Aluminio	Licor Madre a Digestión (LMD)	$\text{Al}_2\text{O}_3= 13\%p$ $\text{Na}_2\text{O}=14,44\%p$ $^2\text{H}_2\text{O}=71,56\%p$	CVG-Bauxilum, Pto. Ordaz, Edo. Bolívar
	Licor a Digestión (LAD)	$^1\text{Al}_2\text{O}_3= 8,35\%p$ $^1\text{Na}_2\text{O}=13,88\%p$ $^2\text{H}_2\text{O}=76,77\%p$	
	Hidrato de aluminio (Gibbsita)	$\text{Al}_2\text{O}_3= 98,7\%$	
Medio Alcalino	NaOH (sólido)	Pureza 99%	Fisher Scientific
Solvente	Agua destilada		Destilada en lab. PDVSA- Intevep
Acido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Pureza= 95-97% $d=1,84\text{g/mL}$	Riedel de Haën

<sup>1</sup> Valores determinados por ICP

<sup>2</sup> Valor calculado

Las fases cristalinas fueron identificadas usando un equipo marca PANalytical, modelo X'Pert PRO operado bajo las siguientes condiciones: ánodo de Cu  $k\alpha_1 \lambda= 1.5406 \text{ \AA}$ , voltaje del generador de 45 kV, corriente 40 mA, tiempo por paso de 15 s, tamaño de paso  $0,02^\circ$  y un intervalo angular: 5 a  $60^\circ 2\theta$ . El análisis químico para determinar cuantitativamente la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y sodio, de las zeolitas antes y luego del intercambio protónico requiere de la digestión de la muestra en  $\text{HNO}_3$ , HCl y HF, por una hora bajo calentamiento y posteriormente se llevaron a un volumen definido diluyendo con agua. El equipo empleado es un espectrómetro VARIAN, Modelo 50 Vista Pro CCD con Sistema de Detección múltiple simultánea,

lo cual permitió obtener la señal característica de los elementos, siendo la concentración proporcional a la intensidad detectada.

Las propiedades texturales se determinan en un equipo Micromeritics TriStar 2400. El pretratamiento de las muestras fue el siguiente: temperatura: 300°C, vacío aprox.: 0,2 milibar, tiempo: 4 horas, las medidas de área se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno (N<sub>2</sub>) líquido de -196°C. Para todos los sólidos reportados se considera el método t-plot para discriminar entre micro y área externa [10]. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [11] fue aplicado para determinar el área específica del material.

### 3. Resultados y Discusión

En la tabla 2 se indican las condiciones y el resultado de las síntesis realizadas. La cristalización se realizó bajo agitación a 400 rpm.

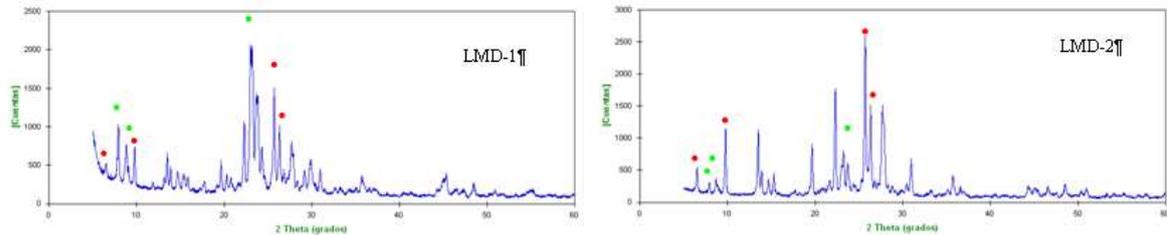
**Tabla 2.** Condiciones de las síntesis realizadas con las diferentes fuentes de aluminato de sodio para obtener estructura MFI.

Exp	Fuente de Al	Composición de la mezcla de síntesis				Cristalización		DRX
		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{OH}^-}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	T (°C)	t (H)	
LMD-1	LMD	20	15	0,035	0,11	170	48	MOR+ MFI
LMD-2		20	15	0,035	0,11	170	44	MOR+ MFI
LAD-1	LAD	20	20	0,035	0,20	170	44	MOR
LAD-2		20	20	0,035	0,20	170	44	MOR
LAD-5		20	20	0,035	0,09	170	44	MOR+MFI
LAD-6		20	20	0,035	0,07	170	44	MOR+ Keatita
LAD-7		20	20	0,035	0,09	170	36	MOR+MFI
LAD-9		20	20	0,035	0,09	160	44	MOR+MFI
LAD-10		20	20	0,035	0,07	170	40	MOR+MFI+Keatita
AH-1		Sol-1 (50%)	20	18	0,035	0,11	170	44
AH-2	Sol-2 (25%)	20	18	0,035	0,07	170	44	<b>MFI</b>
MFI Referencia	Aluminato de sodio STREM	20	21	0,035	0,030	170	44	MFI

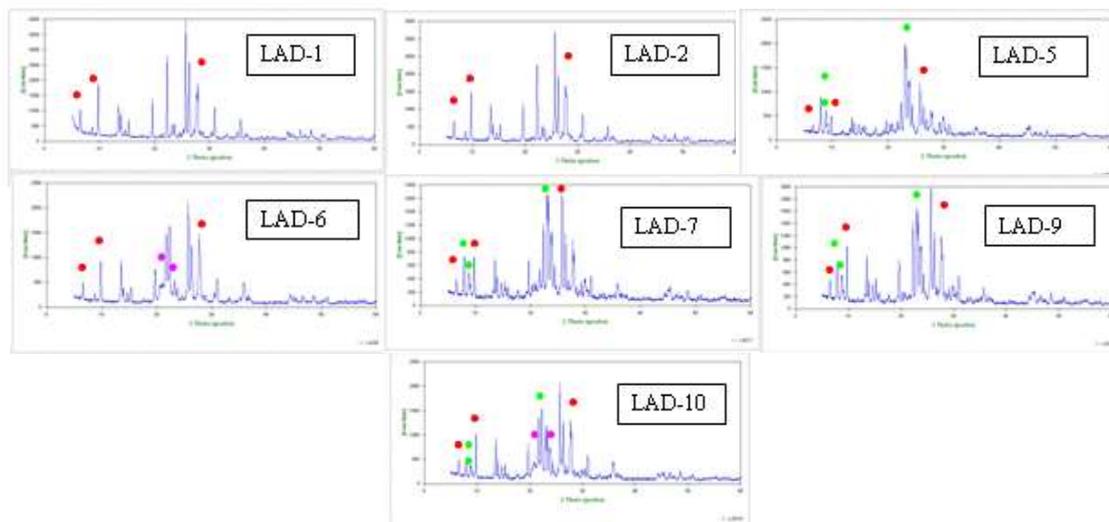
Los patrones de DRX de las experiencias de síntesis con el LMD (síntesis por duplicado), indicadas en la tabla 2, se muestran en la figura 1, donde se observa en ambos casos líneas de DRX correspondientes a las fases MOR y MFI señaladas en la figura 2, probablemente la obtención de esta mezcla se debe a la elevada basicidad del licor. Ya para una tercera síntesis el LMD se encontraba precipitado. Se consideró no continuar la síntesis con este material, tomando en cuenta que sus características fisicoquímicas varían con el tiempo y se decide realizar diferentes experiencias con el licor a digestión (LAD).

En la figura 2, se muestran los diferentes DRX de las experiencias donde se usa LAD (LAD-1 y LAD-2). Las primeras síntesis con LAD, se realizan utilizando el volumen de licor que contiene la cantidad de aluminio necesaria para obtener una zeolita de relación Si/Al 10 y bajo las siguientes condiciones de cristalización (44 horas y 170°C). El producto de

crystalización obtenido es Mordenita. Al comparar la basicidad de este licor con el LMD se observa que son prácticamente iguales (tabla 1). Se considera en este caso que al ser una solución menos saturada en aluminio conduce a la obtención de una fase pura tipo MOR.



**Figura 1.** Patrones de DRX de los sólidos preparados en las experiencias con LMD. ● Líneas de DRX de Mordenita ● Líneas de DRX de MFI.



**Figura 2.** Patrones de DRX de los sólidos sintetizados con LAD ● Líneas de DRX de Mordenita ● Líneas de DRX de MFI ● Líneas de DRX de Keatita.

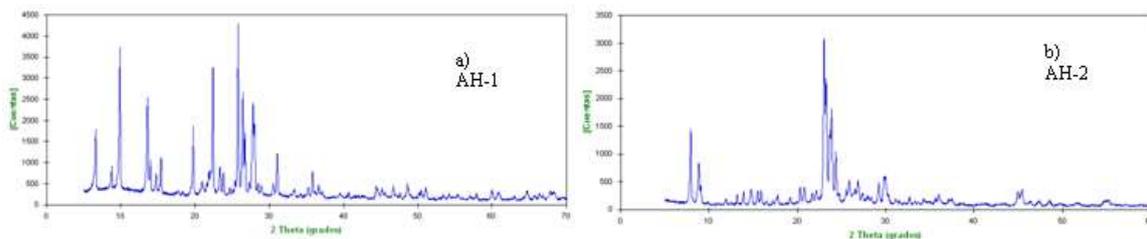
Posteriormente la metodología seguida fue sintetizar el gel y añadir ácido sulfúrico al final del mezclado hasta obtener un pH final similar al que se obtiene en la síntesis con aluminato de sodio Strem (materia prima importada) que está alrededor de 8-9, es decir, bajando la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Esta muestra corresponde a LAD-5 en cuyo gel de síntesis se añade por gotas ácido sulfúrico (3,8mL) hasta el pH deseado, y manteniendo las condiciones de cristalización. El sólido obtenido corresponde a una mezcla de MOR/MFI. Bajando más el pH final, añadiendo 4,6 mL de ácido e iguales condiciones de cristalización, se comienza a observar en el patrón de difracción una fase más densa (posiblemente Keatita [12]) y mordenita como producto de reacción (LAD-6). Entonces se disminuyó el tiempo de cristalización a 36 horas, considerando la secuencia de cristalización presentada por Machado y col [4], manteniendo la adición de 3,8mL de ácido al final de la mezcla. Esta muestra corresponde a LAD-7, el resultado obtenido mantiene mezcla de fases MOR/MFI.

LAD-9 corresponde a una síntesis donde se emplean condiciones similares a LAD-7 pero bajando 10°C a la temperatura de

cristalización y manteniendo el tiempo de cristalización, en este caso permanece la mezcla de fases. LAD-10, se le adiciona 4,6mL de ácido sulfúrico y se disminuyó el tiempo de cristalización a 40 horas, obteniendo un sólido constituido por las fases MFI, MOR y fase densa posible Keatita, para este momento ya el licor estaba empezando a precipitar

Tomando en cuenta que los licores son inestables en el tiempo, y que para trabajar con ellos es necesario realizar un estudio de estabilidad y considerando además que contienen un exceso de  $\text{Na}_2\text{O}$  en relación al requerido para la síntesis de MFI, se hace necesario neutralizar con cualquier ácido inorgánico como: clorhídrico, nítrico o sulfúrico (en este caso particular se neutraliza con ácido sulfúrico que es menos corrosivo) lo que genera una cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  adicional. Kang y colaboradores [3] realizan una investigación en la que la sal de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) tiene un efecto sobre la cristalización de ZSM-5 en un método de síntesis que está libre de templante.

Otro material disponible de CVG- Bauxilum es el hidrato de aluminio. En este caso, se disolvió el hidrato de aluminio en dos muestras: SOL-1 y SOL-2. Con SOL-1 se obtiene mordenita (AH-1), de acuerdo al patrón de DRX mostrado en la figura 3-a. Usando la SOL-2, se obtiene la estructura MFI (AH-2) según el patrón de DRX mostrado en la figura 3-b. El sólido resultante se le denomina **MFI**, cuyas propiedades texturales se indican en la tabla 3, junto con las propiedades de la **MOR** obtenida con la SOL-1. La reducción de la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  condujo a la obtención de la estructura deseada, este resultado demuestra que la síntesis de estructuras MFI con materia prima nacional es factible.



**Figura 3.** Patrones DRX de los sólidos preparados con las soluciones SOL-1 y SOL-2, a partir de hidrato de aluminio Bauxilum a) MOR(AH-1) y b) MFI (AH-2).

Una vez obtenida la estructura de interés, se cuantifica la relación Si/Al y el porcentaje de sodio que poseen las **MOR** y **MFI** por ICP. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4. Los resultados muestran que los materiales obtenidos presentan baja relación Si/Al.

**Tabla 3.** Propiedades texturales de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum.

Muestra	Área BET(m <sup>2</sup> /g)	Área Ext(m <sup>2</sup> /g)	Área Micro(m <sup>2</sup> /g)	Vol Total (cm <sup>3</sup> /g)	Vol micro (cm <sup>3</sup> /g)
<b>MOR</b>	467	1	466	0,179	0,177
<b>MFI</b>	323	9	314	0,157	0,124

**Tabla 4.** Determinación de elementos por ICP de los sólidos obtenidos con materia prima nacional al disolver hidrato de aluminio Bauxilum.

Muestra	Si(%p/p)	Al(%p/p)	Na(%p/p)	Si/Al(molar)
<b>MOR</b>	40,62	3,45	4,12	11,41
<b>MFI</b>	33,9	2,42	2,21	13,51

#### 4. Conclusiones

La síntesis de materiales de tipo MFI y MOR de baja relación Si/Al, libre de templante y en medio inorgánico es posible utilizando materia prima nacional cuando las fuentes son silicato de sodio Glassven e hidrato de aluminio de CVG-Bauxilum, con la misma composición variando el pH ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) a 170°C y 44 horas de cristalización. Es necesario darle estabilidad a los licores para que no precipiten y así lograr obtener mejores resultados con ellos.

#### Agradecimientos

A PDVSA-Intevop por la oportunidad de desarrollar líneas de investigación que impulsen la Soberanía Tecnológica.

#### Referencias

1. T. Degnan, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170 (2007) 54-65.
2. Giannetto, G., Montes, A. y Rodriguez, G. (2000). *Zeolitas. características, propiedades y aplicaciones industriales* (2da Edición ed.). Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica.
3. Kang, N. Y., Song, B. S., Lee, C. W., Choi, W. C., Yoon, K. B. y Park, Y. (2009). *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 361-372.
4. Machado, F. J., López, C. M., Centeno, M. A., y Urbina, C. Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 29-38.
5. Villavicencio, C., Molina, A. y Fernández, L. *Revista De La Facultad De Ingeniería U.C.V.*, 24 (2009) 95-107.
6. Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodríguez, P., Uzcátegui, A., Mora, A. y Fernández, J. *Avances En Química*, 7 (2012) 65-75.
7. Gallardo, F. y Mendoza, A. (2011). Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al para su uso como adsorbente. UCV.
8. Yanez, A. (2013). Estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación silicio/aluminio. Facultad de Ciencias, UCV.
9. Flores, L. y Sousa, R. (2015). Evaluación del potencial de los materiales de partida disponibles en el país, para la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al. Universidad Central de Venezuela.
10. Lippens, B. C. y de Boer, J. H. *Journal of Catalysis*, 4 (1965) 319-323.
11. Brunauer, S., Emmett, P. y Teller, E. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
12. Kim, S. D., Noh, S. H., Seong, K. H. y Kim, W. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, 72 (2004) 185-192.