

CARACTERIZACION POR M.E. DE FERRISILICATOS SINTETIZADOS CON DIFERENTES FUENTES DE Si.

O. Guzmán, P. del Angel, Ma.L.A. Guzmán y J. Lorenzo.

Subd. Investigación Aplicada, I.M.P.
Eje Central L. Cárdenas 152, 07730 México, D.F..

Se sintetizaron Ferrisilicatos con dos diferentes fuentes de silicio, para determinar su influencia en la síntesis de estos materiales. La caracterización se realizó con microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y difracción de rayos x. Los difractogramas de rayos x de las dos síntesis son similares al de la zeolita ZSM-5, mientras que por difracción electrónica se encuentra que son distintas, y sus correspondientes distribuciones de tamaño de agregados cristalinos son diferentes.

INTRODUCCION

El nombre genérico de zeolitas pentasil se utiliza para englobar a un conjunto de sólidos sintetizados con un alto contenido de silicio [1]. Un miembro distinguido de este grupo es la zeolita ZSM-5, la cual está estructuralmente conformada por una novedosa configuración tetrahedral [2], que origina a dos sistemas de canales, uno recto y otro sinuoso, con aberturas de los poros de aproximadamente 0.6 nm [3]. En la literatura científica se describen ampliamente las propiedades [4,5], y las extensas investigaciones [6-10] que sobre ella se han realizado.

Un aspecto importante en los estudios realizados en la síntesis de la zeolita ZSM-5, es el reemplazamiento isomórfico de los cationes Al ó Si, por otros iones que tienen la capacidad de tetracoordinarse. En la literatura, se describen las síntesis de zeolitas en las cuales se han incorporado el hierro en la red cristalina [11,12], dando origen a sólidos con estructura de ZSM-5 y que son conocidos con el nombre de ferrisilicatos [13], y cuyas evaluaciones catalíticas en la isomerización de xilenos, son comparables a lo obtenido con aluminosilicatos, de igual estructura, siendo la selectividad a p-xileno mayor con el uso de los ferrisilicatos que con los aluminosilicatos; este comportamiento de los resultados también se manifiesta en las reacciones de la conversión del metanol y de la alquilación del tolueno [14].

La síntesis de los ferrisilicatos puede ser afectada positiva o negativamente por diferentes factores, como es la elección de la fuente del silicio o del hierro utilizado. Así, en este artículo se presenta la caracterización realizada a ferrisilicatos sintetizados siguiendo una ruta convencional, pero variando la fuente de silicio: una de naturaleza coloidal y la otra en polvo. El estudio con rayos x se realizó para determinar las fases presentes; la microscopía electrónica de transmisión (MET) para identificar las fases a nivel micro y la microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la distribución del tamaño de los aglomerados.

PREPARACION

La ruta de síntesis seguida es la conocida con el nombre del método de los templantes. Las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos x, con un difractómetro Siemens D500, por microscopía electrónica de transmisión y de barrido, con los microscopios electrónicos JEOL 100CX y JEOL JSM-85 CF, respectivamente.

Los sólidos fueron sintetizados con dos fuentes diferentes de silicio: sílice en polvo y sílice coloidal (Ludox As), utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de metal, una razón de Si/Fe de aproximadamente 30.0, hidróxido de sodio, agua destilada y bromuro de tetrapropilamonio, como templante. La síntesis de Na-FeZSM-5 se llevó a cabo en

condiciones hidrotérmicas, bajo presión autógena, a 190 °C durante 24 horas.

La forma ácida de los ferrisilicatos se obtuvo por intercambio iónico, con una solución de NH_4NO_3 1M, a temperatura ambiente, lo que da lugar a $\text{NH}_4\text{FeZSM-5}$, que al ser calcinada a 500 °C, en una atmósfera estática de aire, se genera el sólido H-FeZSM-5 de color amarillo, cuando la fuente de silicio utilizada es en forma de polvo, y casi blanco, para el caso en que la fuente es de naturaleza coloidal.

RESULTADOS Y COMENTARIOS

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos x de las dos preparaciones, ambas en forma ácida, una sintetizada con sílice coloidal y la otra con sílice en polvo, los sólidos resultantes de estas dos síntesis se etiquetan como SC y SP, respectivamente. En esa misma figura, se adicionó el patrón de difracción de rayos x de la zeolita ZSM-5. De la comparación entre estos difractogramas se encuentra que entre ellos no pueden diferenciarse, implicando que las tres muestras son de la misma naturaleza e identificadas como zeolita tipo ZSM-5. Debido a la imposibilidad de distinguir a las muestras SC y SP por medio de la técnica de rayos x, es necesario utilizar otras técnicas para buscar diferencias entre ellas.

En la figura 2 se presentan las distribuciones de tamaños de aglomerados cristalinos, obtenidas a partir de las micrografías tomadas con el microscopio de barrido, siendo las micrografías de la figura 3 ejemplos de las imágenes obtenidas con esta técnica para las síntesis SP y SC. Las distribuciones de tamaño de aglomerados cristalinos demuestran que hay diferencias morfológicas entre las dos muestras sintetizadas, así la muestra SC presenta una mayor uniformidad en los tamaños de los aglomerados, en tanto que la muestra SP presenta una alta heterogeneidad en los tamaños de los aglomerados, lo que se demuestra con las distribuciones de tamaños de aglomerados cristalinos respectivas, observándose que la muestra SC presenta una distribución más estrecha que la correspondiente a la muestra SP.

Con respecto a los resultados de la microscopía electrónica de transmisión, para la muestra SP se estudiaron un total de 8 patrones de difracción, de los cuales seis fueron identificados como silicalita y los dos restantes como ZSM-5. Para la muestra SC se indexaron un total de 8 patrones de difracción y todos ellos fueron identificados como ZSM-5. En las figuras 4 y 5 se presentan ejemplos de los patrones de difracción de algunos cristales que conforman a las muestras SP y SC.

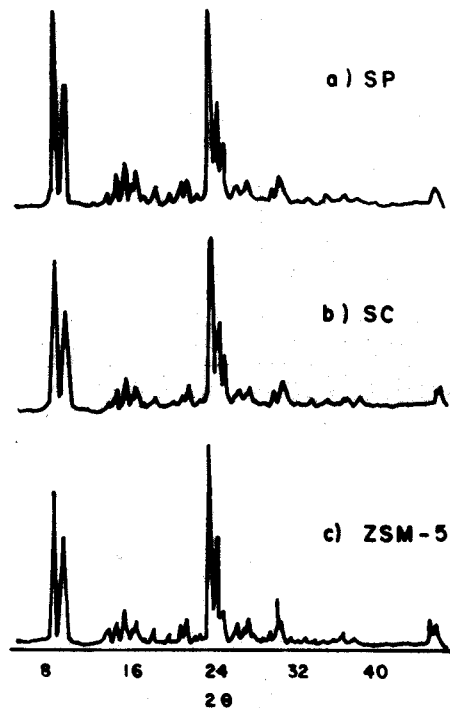


FIGURA 1.- Patrones De Difracción De Rayos X Para las síntesis a) SP, b) SC y c) ZSM-5.

La determinación de los parámetros de red, por microscopía electrónica de transmisión, de las dos muestras, se presentan en la tabla siguiente en la cual se han incluido los valores aceptados en la literatura para estos parámetros.

Los datos obtenidos por rayos x de los ferrisilicatos estudiados, demuestran que es difícil de encontrar diferencias entre los dos sólidos resultantes, ya que las principales reflexiones de los respectivos difractogramas aparecen a los mismos ángulos de Bragg, así como las intensidades, distribuciones y formas de los picos son prácticamente iguales, y al compararlos con el difractograma de una zeolita ZSM-5 no se notan diferencias, por lo cual las dos muestras sintetizadas puede afirmarse que se trata de una zeolita ZSM-5, lo que implica que en la síntesis de los ferrisilicatos la naturaleza de la fuente del silicio no es importante. Sin embargo, los análisis realizados con microscopía electrónica de barrido, demuestran que sí hay diferencias entre estas dos síntesis de ferrisilicato, ya que el tamaño de los aglomerados cristalinos que conforman a la muestra SC, tienen una distribución más estrecha que la correspondiente a la muestra SP, lo que implica una mayor homogeneidad en los tamaños de los aglomerados de la muestra SC.

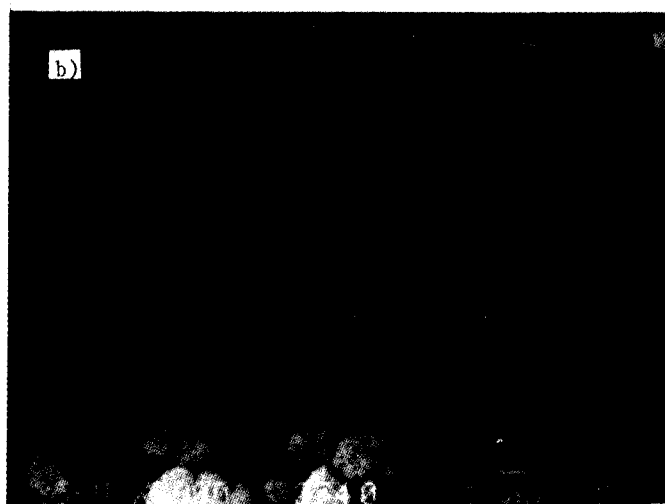
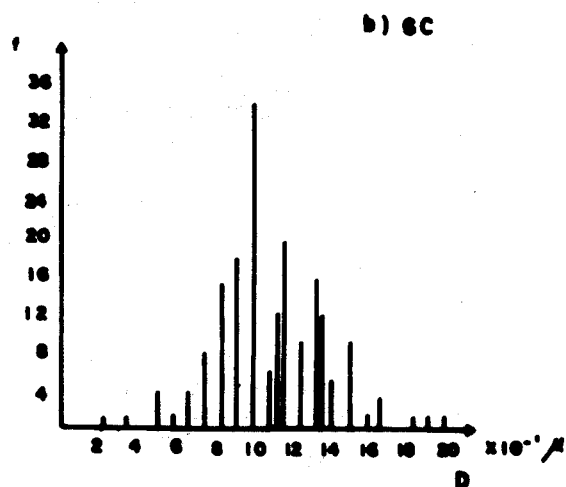
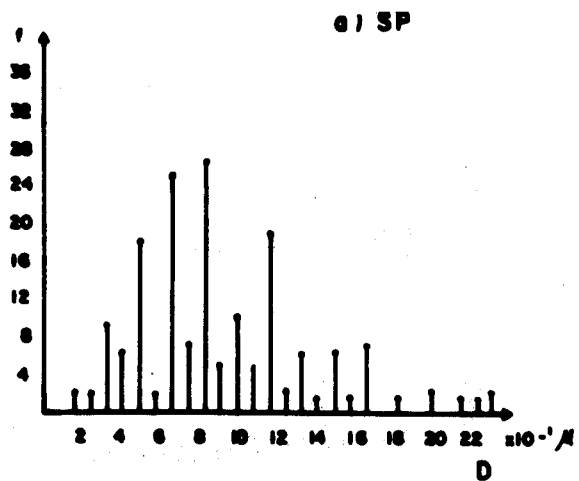


FIGURA 2.- Distribuciones de Tamaños de Aglomerados Cristalinos Para la Muestra a) SP y b) SC.

FIGURA 3.- Micrografías Electrónicas de Barrido Para la Muestra a) SP y b) SC.

TABLA I.- Determinación de los parámetros de red para las muestras SP y SC

SILICALITA (A)		ZSM-5 (A)	
Determ.	Report.	Determ.	Report.
a=	20.09	20.06	20.09
b=	19.7	19.80	19.87
c=	13.368	13.36	13.396

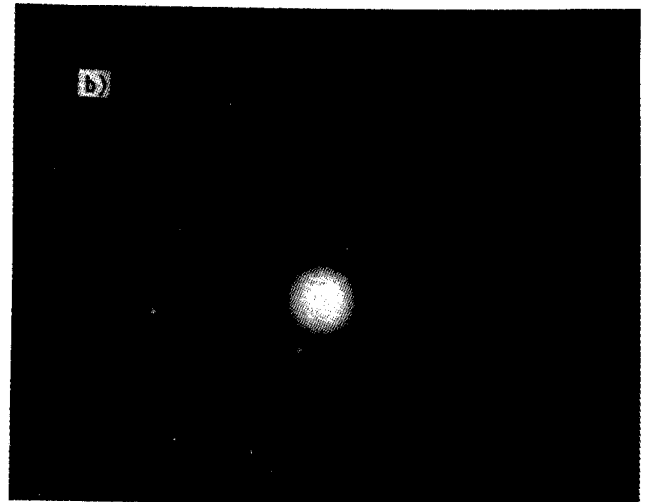
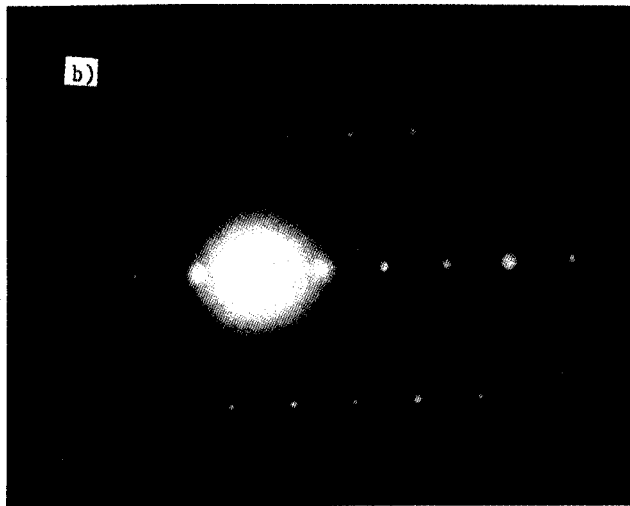
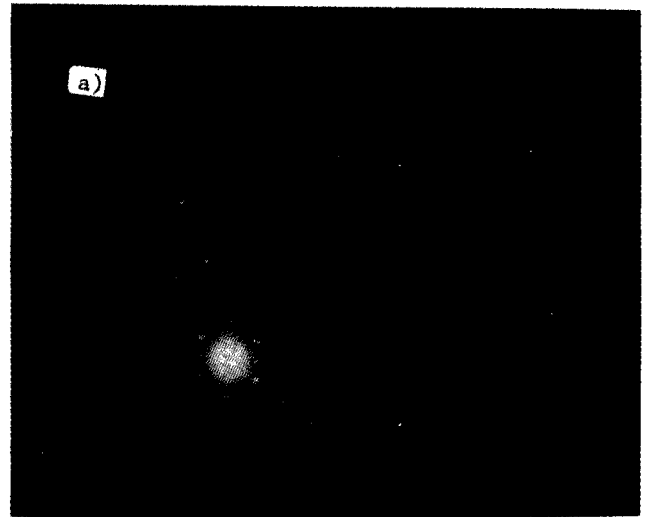
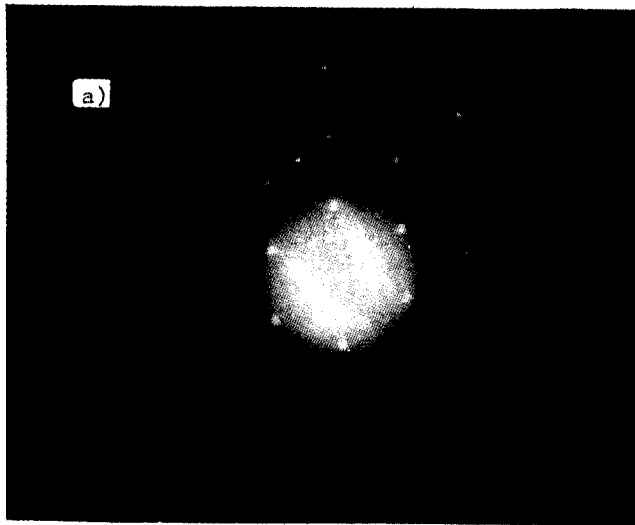


FIGURA 4.- Patrones de Difracción Electrónicos Para la Muestra SP, con Ejes de Zona a) [100] y b) [104], e Identificados como silicalita.

FIGURA 5.- Patrones de Difracción Electrónicos Para la Muestra SC, con Ejes de Zona a) [010] y b) [245], e Indexados como Zeolita ZSM-5.

Los patrones de difracción de electrones de los cristales de los sólidos SC y SP, demuestran que hay diferencias en la naturaleza de los ferrisilicatos sintetizados, ya que la muestra SC esta formada por una fase muy cristalina del tipo de la zeolita ZSM-5, en tanto que la muestra SP es una mezcla de la fase ZSM-5 y la silicalita, con esta última en mayor proporción. Con estos resultados, se deduce que existen diferencias de tipo estructural entre las dos síntesis de ferrisilicatos, lo que demuestra que la naturaleza de la fuente de silicio es importante en la síntesis de los ferrisilicatos.

El análisis normal de rayos x no es adecuado para distinguir estructuralmente entre las dos muestras, porque la diferencia entre los parámetros de red de la ZSM-5 y la silicalita es pequeña, en el caso de la microscopía electrónica

transmisión si es factible detectar estas diferencias, por la mejor resolución de esta técnica comparada con la asociada a rayos x.

CONCLUSIONES

Se realizó la preparación de ferrisilicatos por sustitución isomórfica del Al por Fe y el uso del método de templantes, en condiciones hidrotérmicas y bajo presión autógena, pero utilizando silice coloidal y silice en polvo como fuentes de silicio, con el objeto de estudiar la influencia del tipo de fuente de silicio en la síntesis de ferrisilicatos puros. Los resultados obtenidos de la caracterización de estas dos preparaciones, permiten concluir que:

Los difractogramas de rayos x para los dos sólidos resultantes, son similares al asociado a una zeolita tipo ZSM-5, por lo que no es difícil concluir que las dos preparaciones presentan una estructura del tipo de la zeolita ZSM-5. Por microscopía electrónica de transmisión, el sólido sintetizado con sílice coloidal es identificado como una zeolita tipo ZSM-5; en tanto que la muestra preparada con sílice en polvo esta formada por la mezcla de silicalita y ZSM-5, con la primera de ellas en mayor proporción; adicionalmente, se determinaron los parámetros de red para la silicalita y la ZSM-5 que conforman a las muestras, encontrándose que son muy parecidos a los reportados. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido, demuestran que el sólido sintetizado con sílice coloidal presenta una mayor homogeneidad en el tamaño de los aglomerados cristalinos, lo que se comprueba por la distribución más estrecha que presenta. En base a estos resultados, la conclusión general obtenida de este estudio, es que en la síntesis de ferrisilicatos la fuente de silicio es importante para obtener un ferrisilicato puro.

B I B L I O G R A F I A

1. G.T. Kokotailo y W.H. Meir, Chem.Soc. Special Publ. 33, 133(1979).
2. G.T. Kokotailo et al., Nature 272, 437(1978).
3. J.L. Tallon y R.G. Buckley, J. Phys. Chem. 91, 1469(1987).
4. P.B. Weisz, Proc 7th Int. Congr. Catal., Tokio, 1980, paper 1.
5. P.A. Jacobs, Catal. by Zeolites (eds Imelik et al.) Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, Oxford, N.Y., 1980, 293.
6. E.G. Derouane, Catal. by Zeolites (eds Imelik et al.), Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, Oxford, N.Y., 1980, 5.
7. E. Narita et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24(4), 507(1985).
8. E. Narita et al., Chem. Letters, 1055(1984).
9. H. Nakamoto y H. Takhashi, Chem. Letters, 1013(1981).
10. E.L. Wu et al., J. Phys. Chemistry 83(21), 2777(1979).
11. G. Calis et al., Zeolites 7, 319 (1987).
12. R. Kumar y P. Ratnasamy, J. Catalysis 121, 89(1990).
13. P. Ratnasamy et al., Acta Physica et Chemica 21(1-2), 137(1985).
14. D.H. Lin et al., ZEOLITES: Facts, Figures, Future (Elsevier Science Publ. B.V. Amsterdam) 1989, 1451.