

Eliminación del Agente Estructurante en Monocristales Zeolíticos de Grandes Dimensiones

/ ESTER MATEO GONZÁLEZ (1,*), MARTA NAVARRO ROJAS (1,3), CARME GÜELL (2), JOAQUÍN CORONAS CERESUELA(3), JESÚS SANTAMARÍA RAMIRO(3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza.

(2) Departamento de Ingeniería Química. Universidad Rovira i Virgili. 43007, Tarragona.

(3) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. C/María de Luna, 3. 50018, Zaragoza.

INTRODUCCIÓN.

El control del tamaño al sintetizar cristales zeolíticos abre nuevas posibilidades en numerosos campos debido a que es un parámetro que influye sustancialmente en muchas áreas de aplicación de las zeolitas, tales como procesos de separación y catálisis. Recientemente, se han recopilado las principales estrategias utilizadas por distintos grupos de investigación para la cristalización de monocristales zeolíticos de grandes dimensiones (Lethbridge et al., 2005; Yang et al., 2006). De manera general, para la cristalización de zeolitas altamente silíceas se usa un compuesto orgánico (normalmente TPAOH) que actúa como agente director de la estructura y que queda atrapado en los poros del material sintetizado. Para liberar los poros de las zeolitas y activar así su microporosidad, el agente estructurante se elimina por degradación térmica a altas temperaturas (calcinación). Este proceso es especialmente delicado en monocristales zeolíticos de grandes dimensiones. El tamaño está correlacionado con la severidad de las fracturas. Éstas son inducidas por los cambios volumétricos asociados con la descomposición del agente estructurante y por las tensiones que causan los productos gaseosos atrapados al ser incapaces de difundir a través de la estructura (Gualtieri et al., 2006).

En este trabajo se han sintetizado monocristales de silicalita-1 de diferentes tamaños: desde nanométricos hasta milimétricos. Se ha examinado el efecto del tamaño de los cristales, la velocidad de calentamiento y la atmósfera de calcinación para eliminar el agente estructurante localizado en el interior de los poros zeolíticos, sin provocar el deterioro de los cristales.

EXPERIMENTAL.

Siguiendo la metodología descrita por Shimizu y Hamada (2001), se han obtenido cristales de silicalita-1 de tamaños entre 1,5 y 3 mm utilizando un gel precursor con una relación molar 24TPAOH:38HF:1000H₂O. Se han sustituido las típicas fuentes de silicio por otras menos solubles como vidrio de cuarzo en forma de tubos. De esta manera, se mantiene una concentración de SiO₂ baja durante la síntesis hidrotermal y es la transferencia de masa la que gobierna el proceso global de cristalización. Estos tubos (3,14 g) se sumergen en 30 mL de solución en un autoclave de Teflón a 200°C durante 34 días. Por otra parte, se han sintetizado nanocristales de silicalita-1 de 100 nm mediante síntesis hidrotermal a 100°C durante 18 horas usando un gel con una relación molar de 9TPAOH:25SiO₂:480H₂O previamente agitado durante 24 horas. Después de la síntesis, las nanopartículas son purificadas hasta llegar a un pH igual a 7. También se obtienen cristales de silicalita-1 de 5 y 70 µm por procedimientos análogos utilizando los siguientes geles respectivamente: 4,5SiO₂:1TPABr:1KOH:1000H₂O a 180°C durante 24 horas y 4,5SiO₂:1TPABr:1KOH:800H₂O:200EG a 200°C durante 48 horas.

Para estudiar el efecto del tamaño cristalino y de la atmósfera utilizada en la removilización del agente estructurante se han realizado análisis termogravimétricos mediante un equipo Mettler Toledo TGA/DTA 851eSF/1100°C. Los experimentos se llevaron a cabo con nitrógeno y aire (10 mL/min) en un rango de temperaturas entre 25 y 700 °C con una rampa de calentamiento de 1°C/min. En los procesos de calcinación de cristales de grandes dimensiones se han utilizado cuatro atmósferas diferentes (nitrógeno, aire, oxígeno y una mezcla de

oxígeno/ozono) en un sistema de calcinación en flujo. Se ha llegado a temperaturas de 400-500°C con rampas de calentamiento de 0,3-0,5°C/min y flujo de 10-2 mL/min (Tabla 1). La pureza de los cristales sintéticos fue chequeada mediante difracción de Rayos X en un difractor de ánodo rotatorio PhilipsTM PW1729 usando radiación CuK α y un monocromador de grafito. Las medidas de cristalinidad se llevaron a cabo mediante difracción de Rayos X monocristal en un difractor Oxford Xcalibur S. Finalmente, para determinar el tamaño y la morfología de los cristales y la calidad de éstos tras la calcinación se utilizó estereomicroscopía (Leica M275), microscopía óptica (Leica DIMB), microscopía de fluorescencia confocal (Nikon TE2000-E) y microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-6400).

RESULTADOS.

Se ha realizado un estudio previo de calcinación en nitrógeno y en aire con cristales de silicalita-1 de diferentes tamaños: 100 nm, 5 µm, 70 µm y 3mm. En las figuras 1 y 2 se observan los resultados obtenidos con nitrógeno y aire respectivamente. En ambos casos, se deduce que al aumentar el tamaño de los cristales lo hace también la temperatura a la cual se elimina mayor cantidad de agente estructurante, estando cerca de 300°C para los cristales nanométricos y de 400°C para los cristales milimétricos.

Calcinación de los Monocristales de Silicalita-1 de Grandes Dimensiones.

En la tabla 1 se resumen las diferentes estrategias de calcinación investigadas en este trabajo. Si bien la eliminación del agente estructurante se empieza a producir a temperaturas inferiores a 400°C (Fig. 1 y 2), se han realizado experimentos no fructíferos con

palabras clave: Zeolita, Crecimiento cristalino, Calcinación.

key words: Zeolite, Crystal growth, Calcination.

nitrógeno o con aire llegando a temperaturas de 500°C para comprobar que temperaturas más altas provocan una eliminación del agente estructurante incompleta (I) o la formación de fracturas (II).

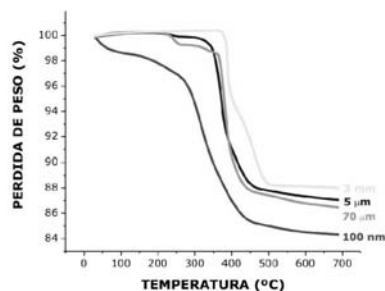


fig. 1. TGA de la calcinación con nitrógeno de los cristales de silicalita-1.

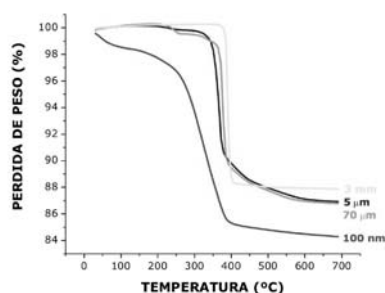


fig. 2. TGA de la calcinación con aire de los cristales de silicalita-1.

La utilización de nitrógeno en la primera etapa del experimento IIIa produce la descomposición del agente estructurante y genera residuos carbonáceos que, posteriormente, son parcialmente eliminados por combustión gracias al aire. Aunque al finalizar dichos procesos de calcinación

se forman grietas en los cristales, son menos intensas que en los casos anteriores. Además, como la tonalidad de los cristales indica una calcinación incompleta, se someten a otra corriente de aire (IIIb) consiguiendo, de esta manera, obtener cristales incoloros, señal de que el proceso ha sido completado.

En el resto de los experimentos se ha utilizado oxígeno y oxígeno/ozono como atmósfera de calcinación. Al utilizar una corriente de oxígeno diluida (5%) en argón (IVa), los cristales de silicalita-1 presentan ligeros tonos amarillos y en aquellos de mayor tamaño, las grietas suelen provocar su fracturación. Para finalizar el proceso de activación, se aplica un segundo tratamiento con una corriente de oxígeno puro (IVb). De esta manera, se eliminan las especies ricas en carbono y se recuperan los tonos blanquecinos iniciales sin aumentar el deterioro de los cristales. En el experimento V se han combinado las condiciones de los experimentos IVa y IVb en un solo proceso, para evitar llegar a 400°C en dos ocasiones. Este itinerario ofrece ventajas en los cristales de menor tamaño (1mm.), ya que tras la eliminación del agente estructurante no se observan grietas en ninguna de las caras del cristal y el tono blanco indica que la calcinación ha sido eficaz.

Aunque la descomposición del agente estructurante en presencia de ozono se consigue a temperaturas menores que con los demás gases, no se ha disminuido la temperatura de calcinación debido a que en la bibliografía consultada únicamente se han realizado pruebas con cristales

zeolíticos de pocas micras (Li et al., 2005). De esta manera, para los cristales de silicalita-1 de tamaños milimétricos, la temperatura alcanzada es de 400°C con una rampa de calentamiento de 0,2°C/min (VI). Tras la calcinación, no se observan fracturas a lo largo de sus ejes principales de los cristales y presentan tonos blanquecinos. Como consecuencia, se deduce que la presencia de ozono favorece la eliminación del agente estructurante sin disminuir la calidad de los cristales.

Mediante microscopía de fluorescencia confocal se ha examinado la calidad de los cristales calcinados por los procedimientos V y VI. Para ello se ha observado el interior de los cristales realizando seccionamientos ópticos secuenciales a diferentes niveles sin necesidad de dañar la muestra. No se detecta tinción fluorescente en el interior de los cristales indicando así, la ausencia de fracturas intercrystalinas y, por tanto, la alta calidad de los monocristales zeolíticos calcinados por los métodos V y VI.

Finalmente, en los cristales calcinados se realizaron estudios de difracción de rayos X de monocristal observando una disminución en la formación de defectos intercrystalinos tras la calcinación con oxígeno/ozono (VI) con respecto a los sometidos a corrientes de nitrógeno y aire (IIIa).

REFERENCIAS.

- Gualtieri, M.L., Gualtieri, A.F., Hedlund, J. (2006): The influence of heating rate on template removal in silicalite-1: an in situ HT_XRPD study. *Microp. Mesop. Mat.*, **89**, 1-8.
- Lethbridge, Z.A.D., Williams, J.J., Walton, R.I., Evans, K.E., Smith, C.W. (2005): Methods for the synthesis of large crystals of silicalite zeolites. *Microp. Mesop. Mat.*, **79**, 339-352.
- Li, Q., Amweg, M.L., Yee, C.K., Navrotsky, A., Parikh, A.N. (2005): Photochemical template removal and spatial patterning of zeolite MFI thin films using UV/ozone treatment. *Microp. Mesop. Mat.*, **87**, 45-51.
- Shimizu, S. & Hamada, H. (2001): Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. *Microp. Mesop. Mat.*, **48**, 39-46.
- Yang, X., Albrecht, D., Caro, J. (2006): Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolite A and X. *Microp. Mesop. Mat.*, **90**, 53-61.

| | Gas | Flujo mL/min | Rampa de calentamiento °C/min | Temperatura [°C] (horas) | Color | Fracturas |
|------|--------------------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------|----------|-----------|
| I | N ₂ | 20 | 0,5 | 350(1),400(1),450(1),500(1) | Marrón | No |
| II | Aire | 20 | 0,5 | 500 (48) | Incoloro | Sí |
| IIIa | N ₂ | 10 | 0,3 | 100(5),200(5),300(5),400(8) | - | - |
| | Aire | 10 | - | 400(8) | Amarillo | Sí |
| IIIb | Aire | 10 | 0,5 | 100(5),300(8),400(24) | Incoloro | Sí |
| IVa | O ₂ (5%) | 60 | 0,5 | 150(5),250(5),350(5),400(20) | Amarillo | Sí |
| IVb | O ₂ | 20 | 0,3 | 100(5),300(8),400(24) | Incoloro | Sí |
| V | O ₂ (5%) | 60 | 0,5 | 150(5),250(5),350(5),400(8) | - | - |
| | O ₂ | 20 | - | 400(20) | Incoloro | No |
| VI | O ₂ /O ₃ | 20 | 0,2 | 400(8) | Incoloro | No |

Tabla 1. Condiciones de calcinación de los cristales de silicalita-1 de grandes dimensiones.