

J. MARTI

L. MERCADER

J. SORIA

Instituto de Catálisis y Petreoloquímica

C.S.I.C.

C/ Serrano nº. 119

Madrid (6)

ESPAÑA

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ZEOLITAS Y INTERCAMBIADAS CON IONES COBRE Y CERIO

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Y TYPE ZEOLITES INTERCHANGED WITH CERIUM AND COOPER IONS

Las zeolitas intercambiadas con iones de tierras raras son muy utilizadas industrialmente por su acidez. En estudios previos se ha observado que la acidez de las zeolitas intercambiadas con cobre es pequeña, pero que al introducir una pequeña cantidad de cobre en una zeolita intercambiada previamente con iones cerio aumenta la acidez de esta muestra por encima de los valores encontrados con zeolitas intercambiadas con iones cerio, unicamente. El mismo efecto se ha observado en su actividad catalítica para la isomerización de O-xileno. Utilizando técnicas de espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, se tratan de determinar los cambios estructurales que se producen en una zeolita NaY, cuando se intercambian con cationes cobre, cerio, y ambos simultaneamente.

1. INTRODUCCION

Las zeolitas intercambiadas con iones de tierras raras son muy utilizadas industrialmente por su características acidas y alta estabilidad térmica. En estudios previos (1) se ha observado que la acidez de las zeolitas intercambiadas con cobre es pequeña, pero que al introducir una pequeña cantidad de cobre en las zeolitas intercambiadas con cerio aumenta la acidez de las muestras por encima de los valores encontrados en zeolitas intercambiadas con iones Ce^{3+} , unicamente (2). El mismo efecto se ha observado en su actividad catalítica para la isomerización de oxileno (2). Por difracción de rayos X, utilizando el método de polvo, se han estudiado las posiciones de los cationes Ce^{3+} y Cu^{2+} en zeolitas hidratadas intercambiadas con cerio, cobre y ambos cationes simultaneamente (3), encontrandose que la suma de la densidad electrónica en las posiciones S(I) y S(I') es equivalente a $16Na$ en las muestras NaY, CuY y CeY con baja concentración de cerio; mientras que para las muestras con alta concentración de cerio de la densidad electrónica en ambas posiciones aumentaba a un valor prácticamente doble.

Esta redistribución de densidad electrónica favorable a las zonas más internas de la zeolita debería reflejarse en sus características estructurales; para estudiar este efecto se ha realizado el presente trabajo. Las propiedades que se han elegido como representativas de la estructura han sido las vibraciones que aparecen en la zona del infrarrojo medio, $200-1200\text{ cm}^{-1}$, y la variación de la constante de celdilla unidad media por difracción de rayos X.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DE MUESTRAS

Una muestra comercial de tamiz molecular (tipo SK-40 de Union Carbide Corp.) se utilizó como material de partida de este trabajo. Las muestras CuY se prepararon introduciendo la zeolita NaY en soluciones de $CuCl_2$ a diferentes concentraciones. Para la preparación de las muestras CeY se utilizaron dos métodos; el primero fue por simple introducción de NaY en soluciones acuosas de nitrato cerico; el segundo fue por dos intercambios, separados por un desecado a 100°C . Para la preparación de las muestras CeCuY se realizó primeramente un intercambio con cerio y tras el secado a 100°C se hizo el intercambio con cobre. Todas las muestras se secaron a 100°C y posteriormente se expusieron al aire a temperatura ambiente.

2.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Para determinar el contenido catiónico de las muestras se realizó una medida por análisis químico del sodio presente en la solución tras el intercambio. También por absorción atómica y fluorescencia de rayos se realizó la medida de sodio, cobre y cerio presente en la muestra del intercambio. Del desacuerdo entre el sodio sacado y el que queda se puede hacer una estimación de los protones introducidos por intercambio directo del sodio. En la tabla 1 se presentan las fórmulas de las diversas muestras utilizadas.

2.3. ESPECTROCOSPIA INFRARROJA

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha utilizado un

espectrografo Perkin-Elmer 577, de doble rayo. Siempre se utilizó un atenuador óptico en el rayo de referencia. Las pastillas se prepararon utilizando BrK.

Tabla 1

Muestra	Formula
NaY	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Na}_{56} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CuY43	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Cu}_{12.04}\text{Na}_{20.72}\text{H}_{11.20} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CeY76	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Ce}_{14.18}\text{Na}_{15.12} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CeCuY13	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Ce}_{11.94}\text{Cu}_{6.44}\text{H}_{7.28} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$

2.4. RAYOS X

Para la obtención de los perfiles difractométricos se utilizó un difractómetro Philips PW 1051. Las constantes de celdilla se han refinado de los valores de 2θ , corregidos con silicio, como patrón interno y utilizando los programas de Guinier (4) y Lsucre (5).

3. RESULTADOS

3.1. ESPECTROS IR EN LA ZONA 200-1200 cm^{-1}

Los espectros aparecen en la figura 1 y las frecuencias en que aparecen los máximos se presentan en la tabla 2. Una banda a 874 aparece siempre, pero como también aparece en el espectro de KBr utilizado para preparar las pastillas, debe considerarse como debido a impurezas.

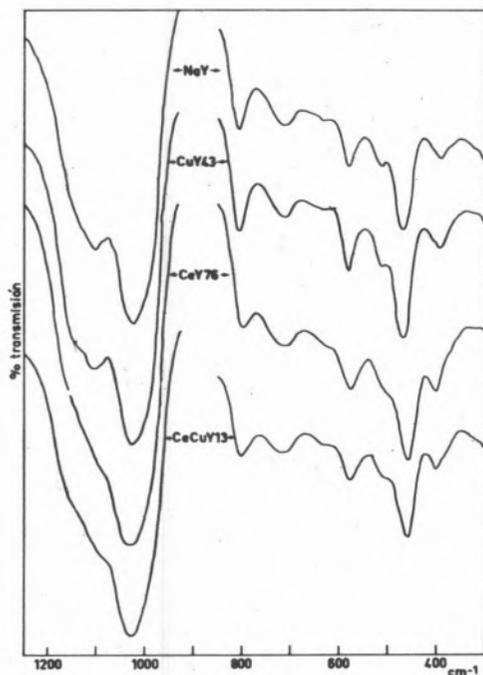


Fig. 1

Tabla 2

Muestra	$\text{cm}^{-1} \pm 2$								
NaY	1093	1014	874	796	698	570	502	458	379
CuY43	1090	1015	875	795	700	570	502	458	382
CeY76	1140-1085	1020	872	788	695	567	500	446	392
CeCuY13	1150-1080	1020	875	790	695	568	500	450	390

3.2. MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A partir de los difractogramas se han refinado las constantes de celdilla de todas las muestras preparadas, la representación de los valores obtenidos para a se da en las figuras 2 y 3 frente al contenido cationico. En la figura 2 se observa como al iniciar el intercambio de cationes cerio aumenta la constante de celdilla, pero por encima del 70 % Ce^{3+} este aumento es prácticamente nulo. En la figura 3 se representa la variación de a con el contenido en cobre; en (a) el intercambio es a partir de YNa, observándose un pequeño aumento de la constante de celdilla. En (b) el intercambio es a base de una zeolita CeY con un contenido en Ce^{3+} del 60 %, la constante de celdilla se mantiene prácticamente constante.

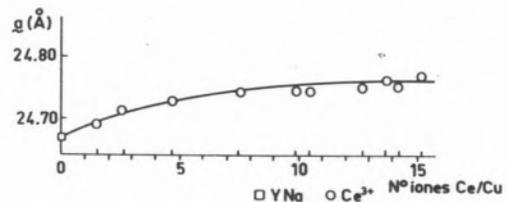


Fig. 2

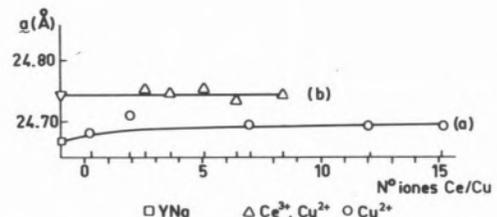


Fig. 3

4. DISCUSIÓN

Las asignaciones de las bandas de la zona de infrarrojo medio a las vibraciones estructurales han sido discutidas ampliamente por Flanigen y Khatami (6). En la tabla 2 se presenta un resumen de dichas asignaciones.

En los espectros de la figura 1, se observa que los de NaY y CuY 43 son muy parecidos, lo cual es lógico si se considera que en una zeolita con tamaño de poro relativamente grande, como son las zeolitas tipo faujasita, las interacciones cation-esqueleto cristalino

deben de ser muy pequeñas. Sin embargo, los espectros de las muestras con alto contenido en Ce^{3+} presentan algunas diferencias; la banda a 1093 cm^{-1} , asignada a vibraciones asimétricas de tensión de los tetraedros SiO_4^{4-} , prácticamente ha desaparecido, siendo sustituida por dos pequeños hombros, a 1150 y 1080 cm^{-1} aproximadamente, y en las bandas de 1014 , 458 y 379 cm^{-1} se observan desplazamientos de la frecuencia de valores superiores al error experimental. El desplazamiento de las bandas de tensión asimétrica interna (1014 cm^{-1}) y de abertura de poro (379 cm^{-1}) es hacia valores mas altos; normalmente se observan este tipo de desplazamientos al disminuir el contenido de aluminio de las muestras (6,7).

Scherzen y col. (8), trabajando con zeolitas Y intercambiadas con lantano y tratadas a 540°C en presencia de vapor de agua, observan también este comportamiento y como al mismo tiempo encuentran en los mapas de densidad electrónica, obtenidos por difracción de rayos X, un máximo que designan (I^*) y que no aparece en las muestras sin este tratamiento, llegan a la conclusión de que han extraído aluminio de la red y que este pasa a ocupar una posición catiónica en el eje ternario.

En el presente trabajo se estudió dicha posición catiónica pero no se encontró ningún máximo de densidad electrónica que justificase la extracción de aluminio. Además, como el tratamiento de las muestras fue solamente de 100°C , parece poco probable que los cambios observados se deban a un proceso de desaluminización. En estudios por difracción de rayos X sobre la distribución de los cationes en zeolitas CeY (3) se ha observado que en el rango de concentraciones en que se observan los desplazamientos, aparece una redistribución de los cationes Ce^{3+} , aumentando fuertemente la densidad electrónica en la unidad sodalita y prisma hexagonal. En las zeolitas CeCuY también se observan simultáneamente ambos efectos. Por todo esto consideramos que los cambios observados son debido a variación de densidades electrónicas en posiciones catiónicas mas que a un proceso de desaluminización.

El aumento de la constante de celdilla en las zeolitas a baja concentración de Ce^{3+} , sugiere que dado que en esas condiciones el cerio permanece preferentemente en la gran cavidad, y que las distancias S(1)–O(3) se mantienen constantes, que los aumentos de distancias se deben producir en las unidades sodalita, no participando en la generación de este efecto los cationes situados en S(I) y S(I'). Cuando, por la redistribución de los cationes, los incrementos de densidad electrónica se producen en estas posiciones ya no se observa ningún cambio apreciable en la constante de celdilla.

Las zeolitas CuY muestran un ligero aumento de a , pero no aparece estar relacionado con la concentración de iones Cu^{2+} , pues, tras el aumento inicial, a permanece prácticamente constante. La explicación puede radicar en el hecho de que en la zeolita NaY, el ión Na^+ en la posición S(I) tiende a estar más próximo a tres de los oxígenos O(3) que a los otros tres que completan la coordinación (3). Esta tendencia, que puede influir en la reducción de distancias en el prisma hexagonal desaparece cuando se realiza el intercambio con cationes cobre.

En las zeolitas CeCuY estudiadas, con 60% Ce^{3+} , presentaron la redistribución de densidad electrónica con el aumento en S(I) y S(I'), por lo que no se nota ningún cambio en a , además de que por lo observado en las zeolitas de cobre este catión no parece provocar cambios en la constante de celdilla.

BIBLIOGRAFIA

1. L. MERCADER. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, 1975.
2. L. MERCADER y J. SORIA. En publicación.
3. J. MARTI. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, 1976.
4. GUINIER. Universidad de Freiburg, 1973.
5. LSUCRE. Universidad de Freiburg, 1973.
6. E. M. FLANIGEN y H. KHATAMI, Adv. Chem. Soc. 101, p. 201 (1971).
7. R. G. MILKEY. Am. Mineralogist 45, 990 (1960).
8. J. SCHERZEN, J. L. BASS y F. D. HUNTEN. J. Phys. 79, 1194 (1975).

ABSTRACT

Interchanged zeolites with rare earth ions are very usefull for the industry due to their acidity. Previous studies showed a little acidity on copper interchanged zeolites. Nevertheless a cerium interchanged zeolite show less acidity than this sample with a few copper added. Same effect have been observed for the catalytic activity in the O-xilene isomerization. Ir and X-ray techniques have been used to determine structural changes on NaY zeolite, when interchanged with copper, cerium or both.