

Generación de mesoporosidad en zeolita HY mediante la técnica de despolimerización-recristalización

María Zocola

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL-CONICET, CCT CONICET Santa Fe, Colectora Ruta Nac. 168 Km 0, (3000) Santa Fe, Argentina.

Área: Ingeniería

Sub-área: Materiales

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética y de combustibles motivan la mayor utilización de cortes residuales (fracciones pesadas del crudo con alto P. eb., > 500°C) en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), que se caracterizan por contener moléculas voluminosas, haciendo complejo su procesamiento. El proceso de FCC es el más importante en la producción de combustibles líquidos (gasolinas, querosén, diesel) y materias primas petroquímicas (O'Connor, 2007) dentro de las refinerías.

Los catalizadores de FCC son microesferas porosas que contienen como principal componente activo la zeolita Y. La misma presenta un sistema tridimensional de microporos (7,4 Å), que impone fuertes restricciones difusivas a moléculas de mayor tamaño (Scherzer, 1989). A pesar que en la actualidad las refinerías acceden a catalizadores "a medida" (alimentación, tecnología y selectividad), el intento de producir catalizadores específicos basados en la actividad y estructura de la zeolita Y implica mayores estudios.

En los últimos años se han generado las llamadas zeolitas jerárquicas que presentan además mesoporosidad intracrystalina, cuyo rango de mesoporos está entre 2-50 nm. Las estrategias para la generación de estas zeolitas mesoporosas se pueden clasificar en dos grupos: "Top-down", que se caracterizan por modificar la zeolita pos-síntesis y que pueden o no utilizar moldes, y "Bottom-up", que se caracterizan por la síntesis directa de la zeolita con el segundo sistema mesoporoso utilizando moldes (Li et al., 2014).

En la última década se ha propuesto la técnica de despolimerización-recristalización, que puede clasificarse como una técnica Top-down, para introducir mesoporosidad intracrystalina en zeolita Y a su estructura cristalina y modificar sus propiedades. Pocos estudios se han realizado aplicando esta técnica sobre la zeolita HY, utilizada en este estudio.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de diferentes relaciones másicas HY:agua de la etapa de hidrólisis en la recristalización de una zeolita HY, siguiendo la técnica de despolimerización-recristalización.

METODOLOGÍA

Una zeolita HY de baja relación Si/Al, la cual prácticamente carece de mesoporos, fue despolimerizada con glicerina anhidra (1,2,3-propanotriol, C₃H₈O₃, >99,5 % P.A., Cicarelli) a 200 °C durante 3 horas en agitación vigorosa. Se adicionó la zeolita HY a la glicerina a una temperatura de 80 °C.

Proyecto: "Mecanismos de reacción en la formación de aromáticos en productos del FCC. Modificaciones al co-procesar bio-oils" CAID 2011 # 501 201101 00329 LI

Director de Proyecto: Marisa Guadalupe FALCO

Director: Marisa Guadalupe FALCO

Co-Director: Richard Alfonso PUJRO

El proceso de recristalización se inició con una etapa de hidrólisis cuando al producto despolimerizado se adicionó una masa creciente de agua. Las relaciones másicas zeolita HY: agua de trabajo fueron 1:5, 1:10, y 1:20. Luego las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de acero inoxidable a presión autógena y a temperatura constante de 120 °C durante 15 horas. El producto resultante se filtró, luego se lavó con abundante agua y se secó a 110 °C durante 2 horas. Finalmente, el sólido recuperado fue calcinado a 550 °C por 5 horas.

Cada muestra recristalizada fue nombrada de acuerdo a la cantidad de agua adicionada: HYr05, HYr10, y HYr20, respectivamente.

Las medidas del grado de cristalinidad recuperada y la variación en el tamaño de celda unidad (TCU) de las zeolitas modificadas, se realizaron por difracción de rayos X (DRX) siguiendo las normas ASTM D3906-03 y ASTM D3942-91, respectivamente. Las medidas de DRX fueron tomadas en el rango de 5° a 40° 2θ en un difractor Shimadzu XD-D1.

Las medidas de superficie específica se calcularon con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y área de la matriz con el método t-plot, mediante isoterma de adsorción de N₂ a -196°C. La distribución del tamaño de mesoporos fue calculado de acuerdo al método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

RESULTADOS

Mediante la técnica de despolimerización y recristalización de la zeolita Y en glicerina, se ha comprobado que es posible ejercer cierto grado de control sobre el tamaño de los mesoporos obtenidos y que pueden generarse dos tipos de sitios Brønsted según se encuentren en los microporos o mesoporos de la zeolita (Pérez-Romo, 2010). Para garantizar un buen grado de despolimerización de la zeolita la misma debe realizarse en exceso de solvente orgánico, y se sugiere una relación de despolimerización ($R_D = \text{ml glicerol/g sólido}$) de 10 a 15 (Guzmán-Castillo, 2011).

Se trabajó con relaciones en masa (gramos) HY:glicerina igual a 1:15. Se obtuvo un gel homogéneo de color blanquecino, viscoso y estable en todos los casos, producto de la reacción de condensación entre los grupos silanol (Si-O-H) de la zeolita y la función alcohol (R-OH) de la glicerina, con liberación de agua como producto (Pacheco-Malagón, 2006).

El material despolimerizado está constituido por alcóxidos de silicio y cristales diminutos de zeolita HY no despolimerizada. Estos cristales no despolimerizados son necesarios dado que juegan el papel de “semillas” para el proceso de recristalización. La adición de agua como agente hidrolizante en la etapa inicial de recristalización de la zeolita HY y el tratamiento hidrotermal modifican la estructura del sólido precipitado y favorecen el crecimiento de los cristales de zeolita.

En la Figura 1 se observan los difractogramas de las muestras calcinadas y de la zeolita HY de partida, observando que todas las muestras recristalizadas presentan los picos correspondientes a la zeolita HY con diferente intensidad según la cantidad de agua adicionada antes del tratamiento hidrotermal (etapa de hidrólisis del material gelificado).

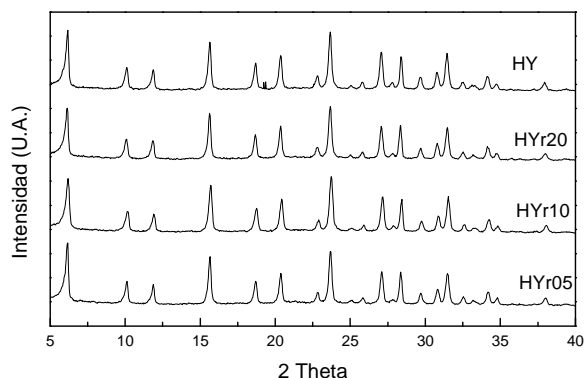


Figura 1. DRX de las muestras HYr05, HYr10, y HYr20 calcinadas a 550 °C

En la Tabla 1 se presenta el tamaño de celda unidad (TCU), la relación atómica de Si/Al y la cristalinidad (%) de las zeolitas HY y de las recrystalizadas.

Tabla 1. Propiedades de zeolitas HY y recrystalizadas

Muestra	TCU (Å)	Relación Si/Al	Cristalinidad (%)	Area Superficial (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)		Diámetro de mesoporo promedio Å
				TOTAL	Externa	Total	Mesoporo	
HY	24,56	3,50	100	742				
HYr05	24,54	3,76	86	662	77	0,39	0,09	23,76
HYr10	24,51	4,21	96	741	96	0,45	0,12	24,19
HYr20	24,52	4,05	91	677	64	0,40	0,09	23,53

El tamaño de la celda unitaria de la zeolita está íntimamente relacionado al contenido de aluminio del mismo, dado que la longitud del enlace aluminio-oxígeno es mayor a la del enlace silicio-oxígeno (Scherzer, 1989). Se observa que el TCU de las zeolitas recrystalizadas ha disminuido, probablemente por la reorganización interna de la estructura cristalina o por la pérdida de átomos de aluminio por arrastre de vapor en la etapa de despolimerización.

A partir del tamaño de la celda unitaria se puede calcular la relación atómica Si/Al mediante la ecuación propuesta por Breck (1974):

$$r \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{192 * 0,008668}{TCU - 24,19} - 1$$

donde:

- 192 : número de tetrahedros en la celda unitaria
- 0,00868 : pendiente
- 24,19 : ordenada al origen

Esta relación Si/Al aumenta en las zeolitas recrystalizadas, describiendo la pérdida de átomos de aluminio de la red cristalina de la zeolita HY.

Por otro lado, se observó que es posible recuperar un elevado porcentaje de cristalinidad (hasta 96%) posiblemente con relación directa a la cantidad de agua incorporada como agente hidrolizante y obtener materiales con menor superficie que la zeolita de partida (Tabla 1), lo que sugiere la formación de mesoporos en la estructura final. El máximo volumen de poro y diámetro de mesoporo promedio obtenidos correspondieron a la muestra HYr10 siendo éstos 0,12 cm³/g y 24,19 Å respectivamente.

Las isotermas de adsorción de N₂ para los materiales HYr05, HYr10 y HYr20 se muestran en la Figura 2. En las mismas se observa un leve incremento “salto” en P/Po = 0,3-0,4 lo que podría indicar la presencia de micro-mesoporos (Sachse, 2015).

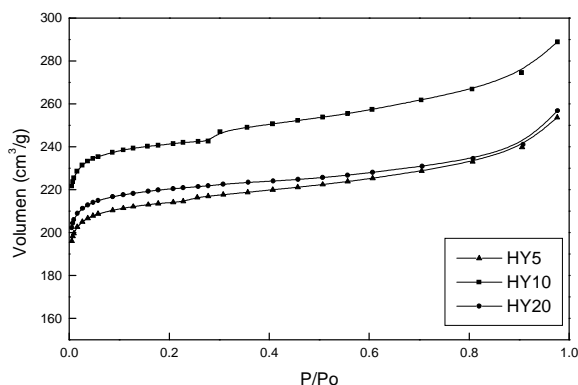


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ de los materiales HYr05, HYr10, HYr20.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que se recupera un alto porcentaje de cristalinidad en la zeolita HY al tratarla por la técnica de Despolimerización-Recristalización.

La cantidad de agua adicionada como agente hidrolizante durante la recristalización influye en las propiedades de los materiales resultantes.

Para la etapa de recristalización, la relación másica HY: agua 1/10 sería suficiente para obtener una mayor recuperación de cristalinidad y un diámetro de mesoporo promedio en la zeolita HY recristalizada.

La disminución del TCU respecto de la zeolita de partida podría modificar la actividad de la zeolita HY.

BIBLIOGRAFÍA

- Breck D. W.**, 1974. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. J. Wiley and Sons (Eds.) New York.
- Guzmán-Castillo M.L., Armendáriz-Herrera H., Pérez-Romo P., Hernández-Beltrán F., Ibarra S., Valente J.S., Fripiat J.J.**, 2011. Y zeolite depolymerization-recrystallization: simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging. *Microporous and mesoporous materials*, 143, 375-382.
- Li K., Valla J., García-Martínez J.**, 2014. Realizing the comercial potencial of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 6, 46-66.
- O'connor P.**, 2007. *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, 166, 227-251, Ámsterdam.
- Pacheco-Malagón G., Pérez-Romo P., Sánchez-Flores N.A., Guzmán-Castillo M.L., López-Franco C., Saniger J.M., Hernández-Beltrán F., Fripiat J.J.**, 2006. Crystallization of zeolitas from organo-silicic colloids. *Inorganic chemistry* 45, 3408-3414.
- Pérez-Romo P., Armendáriz-Herrera H., Valente J.S., Guzmán-Castillo M.L., Hernández-Beltrán F., Fripiat J.J.**, 2010. Crystallization of faujasite Y from seeds disperse on mesoporous materials. *Microporous and mesoporous materials*. 132, 363-374.
- Sachse A., Wuttke C., Díaz U., Oberson de Souza M.**, 2015. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. *Microporous and mesoporous materials*, 217, 81-86.
- Scherzer J.**, 1989. Octane-enhancing zeolitic FCC catalyst: scientific and technical aspects. *Catalysis reviews: Science and Engineering*, 31, 215-354.