

ZEOLITA HY MODIFICADA PARA LA GENERACIÓN DE CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO.

Figuroa, María Paula

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL-CONICET

Área: Ingeniería

Sub-Área: Materiales

Grupo: X

INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (FCC) es el proceso más importante en una refinería, dada su eficiencia y versatilidad en la transformación y aprovechamiento de hidrocarburos de bajo valor hacia productos de alto valor (O'Connor, 2007). El proceso produce combustibles líquidos y también genera materias primas para procesos derivados (Biswas et al., 1990).

La creciente demanda energética y de combustibles motivan la mayor utilización de estos cortes residuales (fracciones pesadas del crudo con alto P. eb. > 500°C) en el proceso de FCC mediante la elaboración de catalizadores para su utilización en la producción de combustibles.

Los catalizadores que se emplean en unidades de FCC han sufrido modificaciones con el paso del tiempo, a fin de aumentar la producción y conversión de combustibles líquidos, reduciendo el coque, y mejorando la tolerancia a los metales contaminantes presentes en las alimentaciones. Estos catalizadores tienen como principal componente la Zeolita Y. La zeolita es un sólido tridimensional, microporoso, cristalino que presenta una estructura faujasítica organizada en una red tridimensional de poros idénticos con una abertura de 8 Å. Tiene un gran número de tetraedros de [AlO₄]-cargados negativamente que asociados a un protón generan sitios ácidos accesibles a través de la red de poros. El componente activo del catalizador (Zeolita Y) se dispersa en un componente poroso inactivo denominado matriz. El diseño de estos catalizadores se basa en la capacidad de la Zeolita Y para modificar la estructura e intercambiar iones. Esto permite fabricar zeolitas de diversas actividades.

En la actualidad las refinerías acceden a catalizadores "a medida" según los requisitos que deban cumplir (alimentación, tecnología y selectividad), sin embargo, el intento de producir catalizadores específicos basados en la actividad y estructura de la Zeolita Y implica mayores estudios.

En la última década se ha propuesto la técnica de despolimerización-recristalización (D-R) para introducir mesoporosidad en la estructura de zeolitas y así modificar sus propiedades.

El objetivo de este trabajo es observar cómo influye en la recristalización de la Zeolita HY la utilización de un agente direccionante (CTAB). Se utiliza la técnica de D-R.

METODOLOGÍA

Despolimerización: Una Zeolita HY de baja relación Si/Al, que carece de mesoporos, fue despolimerizada con glicerina anhidra (1,2,3-propanotriol, C₃H₈O₃, >99,5 % P.A., Cicarelli), relación 1:15 en masa, 200 °C, durante 3 horas en agitación vigorosa. El reactor cuenta con un sistema refrigerante que permitió evitar pérdidas de glicerina y mantener la relación de reactivos constante.

Recristalización: El proceso de recristalización se inicia con una etapa de hidrólisis cuando al producto despolimerizado se le adiciona una solución acuosa de CTAB. La

concentración másica de CTAB varió entre 2.5; 5; 10 y 20 % p/p. La relación Zeolita HY: H₂O=1:10. Se trabajó a pH 9 por adición de hidróxido de amonio 0,88 M (NH₄OH 28%p/p, Anedra). Esta mezcla se realizó a temperatura ambiente y agitación durante 30 min. Luego las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotérmico en 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 se calcinó a 550 °C por 5 horas.

Las muestras se identificaron: HY, zeolita HY; muestras con CTAB, C00 / C2.5 / C05 / C10 / C20 según la cantidad de agente direccionante utilizada respectivamente en la etapa de recristalización.

Rayos X: La determinación del grado de cristalinidad recuperada y la variación en el tamaño de celda unidad (TCU) de las zeolitas modificadas, se realizó por difracción de rayos X (DRX) siguiendo las normas ASTM D3906-03 y ASTM D3942-91. Las medidas de DRX fueron tomadas en el rango de 5° a 40° 2θ.

Adsorción de N₂: El valor de superficie específica se calculó según el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y área de la matriz según el método t-plot, mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C. La distribución del tamaño de mesoporos fue calculado de acuerdo al método Barret-Joyner- Halenda (BJH).

Acidez: La determinación de acidez se realizó por la técnica de adsorción/desorción de moléculas básicas. Se utilizó piridina, y se determinó acidez total proveniente de sitios ácidos Bronsted y Lewis.

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 Brönsted según estos se encuentren en los microporos o mesoporos de la zeolita (Pérez-Romo, 2010).

Por despolimerización se obtuvo un gel 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; también se libera agua como producto de la reacción (Pacheco-Malagón, 2006). En todos los casos el gel resultó de color blanquecino, viscoso y estable.

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.

Del ensayo de DRX para las muestras calcinadas y de la zeolita HY, se obtienen los difractogramas mostrados en la Figura 1. Las muestras recristalizadas presentan los picos característicos de la zeolita HY con una leve diferencia en intensidad según la concentración de CTAB que posean, lo que muestra que la estructura se conserva luego del proceso de D-Ry que es posible recuperar un elevado porcentaje de cristalinidad de hasta 94% en la muestra C20.

En la Tabla 1 se observa que el tamaño de celda unitaria (TCU) del componente zeolítico, muestra una leve disminución en las muestras recristalizadas, lo que podría estar estrechamente relacionado con la disminución del contenido de aluminio; a medida que los átomos de aluminio son extraídos de la celda cristalina, la misma sufre una contracción, ya que la longitud del enlace silicio-oxígeno es menor que la del enlace aluminio-oxígeno en los tetraedros que componen la Zeolita Y (Scherzer, 1989).

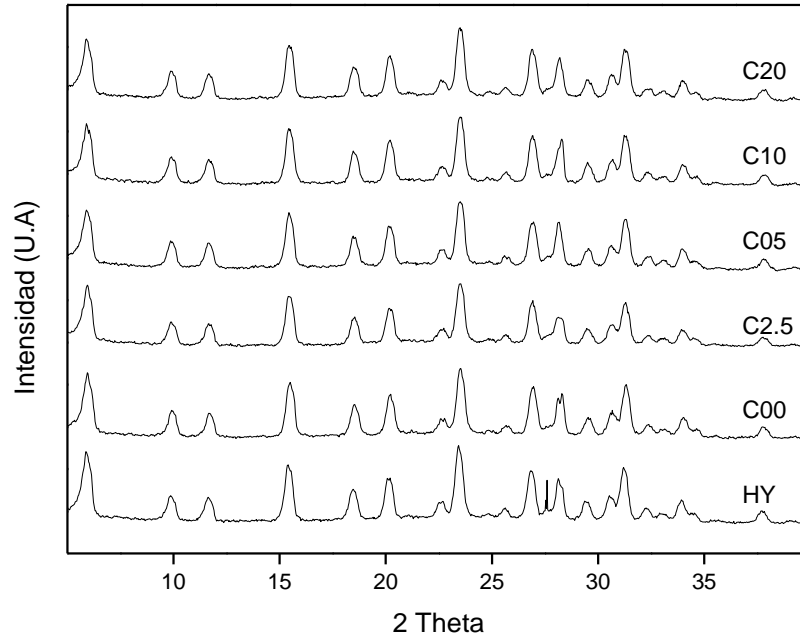


Figura 1: DRX de la Zeolita HY y muestras con CTAB recrystalizadas y calcinadas a 550 °C

| | Acidez μM Pyr/gCat | TCU A | Si/Al | Cristalinidad % | Área Superficial m^2/g | | Volumen Poro cm^3/g | |
|------|-------------------------------------|----------|-------|--------------------|---|---------|--|------|
| | | | | | Total | Externa | Total | Meso |
| HY | 1145 | 24,56 | 3,50 | 100 | 667 | 40 | 0,32 | 0,05 |
| C00 | 928 | 24,55 | 3,63 | 92 | 646 | 50 | 0,33 | 0,07 |
| C2.5 | 1132 | 24,54 | 3,76 | 84 | 654 | 56 | 0,34 | 0,07 |
| C05 | 953 | 24,51 | 4,21 | 92 | 642 | 59 | 0,35 | 0,09 |
| C10 | 1039 | 24,54 | 3,76 | 93 | 652 | 46 | 0,34 | 0,07 |
| C20 | 1049 | 24,51 | 4,21 | 94 | 567 | 55 | 0,31 | 0,09 |

Tabla 1. Propiedades cristalinas y texturales de la Zeolita HY y muestras recrystalizadas

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

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

donde,
192: número de tetraedros 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 en la red cristalina de la zeolita HY. Además, esta disminución también está relacionada a la pérdida de acidez en las muestras recrystalizadas

En la Tabla 1 también se observa una disminución de la superficie total y aumento de la superficie mesoporosa en las zeolitas recrystalizadas, lo que sugiere la formación de mesoporos en la estructura final.

En la Figura 2 se observa la distribución de tamaños de mesoporos generados en las zeolitas recristalizadas con un comportamiento que podría relacionarse al contenido de CTAB. Mientras que la zeolita C2.5 muestra principalmente mesoporos entre 20 a 50 Å, las restantes zeolitas recristalizadas, con un porcentaje mayor al 5% de CTAB, muestran mayoritariamente mesoporos entre 40 a 80 Å.

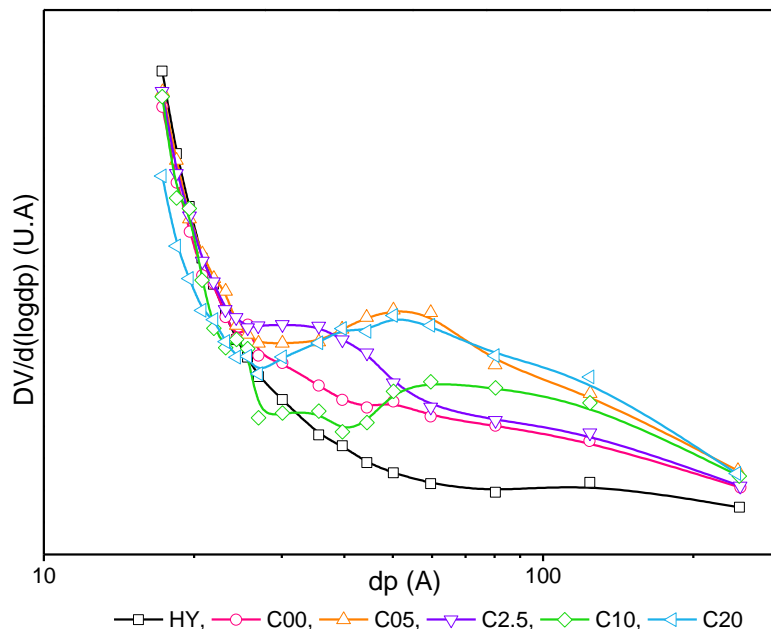


Figura 2: Distribución de tamaños de mesoporos en la zeolita HY y zeolitas recristalizadas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que se recupera un alto porcentaje de cristalinidad en la Zeolita HY al tratarla por la técnica de D-R.

La adición de CTAB como agente direccionante durante la recristalización influye en las propiedades texturales, favoreciendo la formación de mesoporos.

La cantidad de CTAB utilizada podría ser la variable a considerar para controlar el tamaño de mesoporos generados.

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., barra 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.
- O'connor P.**, 2007. Studies in surface science and catalysis. Elsevier, 166, 227-251, Ámsterdam.
- 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.
- 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.
- Scherzer J.**, 1989. Octane-enhancing zeolitic FCC catalyst: scientific and technical aspects. Catalysis reviews: Science and Engineering, 31, 215-354.
- Marcilly C.**, 1996. Catalytic Cracking-Evolution of FCC catalysts, Arabian journal for science and engineering, 21(2), 297-312.

Proyecto: CAID-2011 (UNL) 50120110100329. Mecanismos de reacción en la formación de aromáticos en productos del FCC. Modificaciones al co-procesar bio-oils.

Director del proyecto: Marisa Falco

Director del becario/tesista: Marisa Falco. Colaboradores: Richard Pujro, Ulises Sedran