

Efecto del doble proceso de despolimerización-recristalización en las propiedades Físicoquímicas de la faujasita**Efeito do processo de despolimerização-cristalização dupla sobre as propriedades Físico-química do faujasita**

DOI:10.34117/bjdv6n10-106

Recebimento dos originais: 08/09/2020

Aceitação para publicação: 06/10/2020

Dr. H. Armendáriz Herrera

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Nte. Alcaldía Gustavo A. Madero. Ciudad de México, México, 07730

Dra. M. L. Guzmán Castillo

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Nte. Alcaldía Gustavo A. Madero. Ciudad de México, México, 07730

Dr. Jaime S. Valente

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Nte. Alcaldía Gustavo A. Madero. Ciudad de México, México, 07730

M. C. A. Rodríguez Hernández

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Nte. Alcaldía Gustavo A. Madero. Ciudad de México, México, 07730

Ing. R. Islas Estévez

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Nte. Alcaldía Gustavo A. Madero. Ciudad de México, México, 07730

RESUMEN

Las zeolitas HY jerárquicas fueron sintetizadas mediante el método de despolimerización-recristalización (DR) a partir de una zeolita NaY comercial. La adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ después de la etapa de despolimerización permite la remoción del Na. La zeolita despolimerizada fue parcialmente recristalizada a 25°C obteniendo nanocristales de zeolita HY (D1/R1), soportada en un material amorfo mesoporoso, generado del material no recristalizado. Posteriormente, la zeolita D1/R1 fue sometida a un segundo tratamiento de DR a las mismas condiciones que el primero, material D2/R2. Los patrones de DRX de la zeolitas Y jerárquicas muestran un decrecimiento en la intensidad de sus líneas de difracción, respecto a la zeolita NaY comercial, mostrando la formación de cristales de zeolita HY más pequeños. La curvatura de la línea base del espectro de DRX, evidencia la presencia del material amorfo mesoporoso. Las isothermas de adsorción/desorción y la distribución del tamaño de poro, muestran que el material amorfo de la zeolita jerárquica D2/R2 presentó una distribución de poros más homogénea, centrados en 130 \AA , que la zeolita D1/R1. Un doble tratamiento de DR favorece la formación de un material mesoporoso con tamaño de poro más uniforme. La adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ remueve hasta un 83% del Na.

Palabras clave: Zeolita Y, Faujasita, Despolimerización, Recristalización, Glicerol.

RESUMO

Os zeólitos HY hierárquicos foram sintetizados pelo método de despolimerização-cristalização (DR) a partir de um zeólito de NaY comercial. A adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ após a fase de despolimerização permite a remoção do Na. O zeólito despolimerizado foi parcialmente recristalizado a 25°C obtendo-se nanocristais de zeólito HY (D1/R1), suportados por um material amorfo mesoporoso, gerado a partir do material não cristalizado. Posteriormente, o zeólito D1/R1 foi submetido a um segundo tratamento RD sob as mesmas condições que o primeiro, o material D2/R2. Os padrões XRD dos zeólitos Y hierárquicos mostram uma diminuição na intensidade de suas linhas de difração, em comparação com os zeólitos NaY comerciais, mostrando a formação de cristais menores de HY zeólitos. A curvatura do espectro da linha de base XRD mostra a presença de material amorfo mesoporoso. As isothermas de adsorção/dessorção e a distribuição do tamanho dos poros mostram que o material amorfo do zeólito hierárquico D2/R2 tinha uma distribuição de poros mais homogênea, centrada em 130 \AA , do que o zeólito D1/R1. Um tratamento duplo do DR favorece a formação de material mesoporoso com tamanho de poros mais uniforme. A adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ remove até 83% de Na.

Palavras-chave: Y Zeólito, Faujasita, Despolimerização, Recrystallization, Glicerol.

1 INTRODUCCIÓN

La aplicación de materiales zeolíticos en la industria petrolera, en procesos como la desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC), la hidrodésintegración, la hidroisomerización, etc., es de gran interés debido a su relativa alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas particulares, producto de su estructura microporosa (Poros $<10 \text{ \AA}$) altamente cristalina y ordenada.

La investigación y el desarrollo tecnológico de zeolitas como catalizadores ácidos, en general, han tenido como objetivo sintetizar y desarrollar nuevas estructuras zeolíticas, con estabilidad y propiedades ácidas y texturales diseñadas específicamente para las condiciones particulares de cada proceso. La optimización de las propiedades fisicoquímicas y texturales de las mismas, han sido indudablemente los dos ejes principales a través de los cuales se ha dirigido la investigación sobre la síntesis de estos sólidos, para generar una mayor actividad y selectividad hacia productos de interés [1]. Aunque en la actualidad existen varias estructuras zeolíticas de porosidad variable [2-4], desde la década de los años 1960 [5] en que comenzó a utilizarse la Faujasita “Y”, esta estructura es la de mayor aplicación comercial. Esto se debe a que es empleada en catalizadores de uso masivo, como lo es el proceso FCC [6]. El éxito de este tipo de zeolitas se basa esencialmente en que sus propiedades se adaptan con relativa facilidad a las condiciones cambiantes del proceso, y a su costo de manufactura relativamente menor, comparado con otras estructuras zeolíticas.

Las zeolitas con estructura Faujasita [5,7] son muy importantes debido a su aplicación en la industria petroquímica y de refinación del petróleo, así como en química fina y procesos ambientales. Los dos miembros de esta familia de zeolitas, denominados NaY y NaX, han sido objeto de numerosas investigaciones. Estudios asociados a la alta versatilidad que poseen, principalmente la faujasita Y, como catalizador en una gran variedad de reacciones químicas de gran importancia comercial, como el hidrocraqueo de destilados de petróleo pesado, isomerización de parafinas, alquilación, síntesis de etil-benceno (el precursor de estireno y poli-estireno), entre otras.

Debido a la necesidad creciente de procesar petróleo cada vez más pesado, es necesario la reformulación de catalizadores para que se adapten a las nuevas cargas, como son los gasóleos pesados, así como a las condiciones de operación más severas de los procesos donde se utilizan, condiciones que demandan la preparación de zeolitas con mayor requerimiento de estabilidad térmica e hidrotérmica. Así mismo, el mercado en general, actualmente demanda no solamente zeolitas tipo faujasita Y con propiedades fisicoquímicas específicas, sino con propiedades texturales que permitan procesar moléculas más voluminosas.

En la actualidad se cuenta con diferentes métodos comerciales de post-síntesis utilizados para obtener zeolitas con las propiedades fisicoquímicas y texturales adecuadas, entre los que se

encuentran, los tratamientos térmicos e hidrotérmicos [8-10], desaluminación [5,11] y tratamientos químicos controlados [12], por lo general realizados en varias etapas. Estos tratamientos conducen frecuentemente a la destrucción de la estructura cristalina de la zeolita, lo cual reduce su área superficial. Por lo que se requiere entonces, desarrollar métodos más eficientes y económicos para obtener zeolitas con las propiedades químicas, de estabilidad, ácidas y texturales adaptadas para su uso como catalizadores en mayor número de reacciones.

Recientemente, hemos descrito en la literatura [13-15] el método de despolimerización-recristalización (DR) para la preparación de zeolitas jerárquicas. Esencialmente, éste consiste en someter primeramente a un proceso de despolimerización controlada a los cristales de zeolita, para posteriormente volver a recristalizar parcialmente el gel obtenido, generando un sólido con presencia de material micro- y mesoporoso. Otra ventaja del método DR es que al mismo tiempo de la formación de la zeolita jerárquica, se elimina significativamente el sodio presente en la faujasita NaY, lo que le confiere propiedades ácidas y mayor estabilidad estructural, sin que la estructura cristalina de la zeolita se destruya por el tratamiento de remoción de sodio.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de someter a un doble proceso de DR a la zeolita NaY sobre las propiedades fisicoquímicas y en particular las propiedades texturales de la zeolita HY jerárquica obtenida.

2 EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados en la preparación de la zeolita HY jerárquica son: glicerina grado USP (Química Meyer), sulfato de amonio (Fermont 99.3%) y zeolita NaY (Comercial).

2.1 SÍNTESIS

La despolimerización de la zeolita NaY se lleva a cabo mediante el tratamiento con glicerol a 200°C durante 2 horas. Posteriormente, el gel amorfo de zeolita generado (D1) es hidrolizado empleando una solución acuosa de sulfato de amonio. Posteriormente, el gel hidrolizado (D1) es recristalizado a 25°C por 2 horas (R1). Finalmente el sólido obtenido (D1/R1) se filtra, lava y seca, para después ser calcinado a 550°C por 5 h. Subsecuentemente, este material es sometido a un segundo proceso de DR, bajo las mismas condiciones que el primero, para dar lugar al sólido D2/R2. Una vez lavado y secado, el material se calcina nuevamente a 550 °C durante 5 horas. Las muestras preparadas mediante este proceso fueron codificadas como D1/R1 para el material sometido al primer proceso y D2/R2 para el sólido sometido por segunda vez al proceso DR. D representa la despolimerización a 200°C y R la de recristalización a 25°C.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Los espectros de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro D-500 SIEMENS equipado con un monocromador de grafito (radiación monocromática $\text{CuK}\alpha 1$), en un intervalo de medición 2θ de 4 a 50 grados, con paso de 0.02° y tiempo de 2s.

Para el análisis de FT-IR de adsorción de piridina, los sólidos primeramente se trataron a 400°C en vacío, posteriormente la piridina fue adsorbida a temperatura ambiente y progresivamente desorbida en vacío hasta 450°C , con intervalos de 100°C . La cantidad de sitios ácidos Lewis y Brønsted se determinó por integración de las bandas características, de acuerdo a la metodología reportada [16,17].

Las propiedades texturales se obtuvieron mediante fisisorción de nitrógeno a -196°C , en un equipo Micromeritics modelo 2000. Los materiales primeramente se desgasificaron a 350°C a vacío.

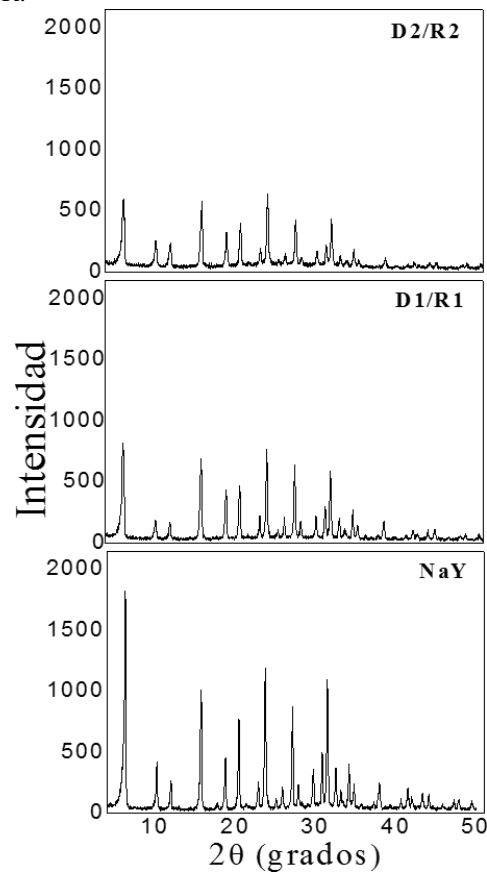
La composición química de los elementos metálicos Al, Si, y Na se llevó a cabo por espectroscopia de absorción atómica en un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Analyst 300.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La zeolita jerárquica HY fue preparada por el método de despolimerización-recristalización (DR) [13-15] a partir de una zeolita NaY comercial. La adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, después de la etapa de despolimerización, permite llevar a cabo el intercambio iónico del sodio. Los geles obtenidos de la 1ª y 2ª despolimerización a 200°C durante 2h, fueron parcialmente recristalizados a 25°C (D1/R1 y D2/R2) produciendo nanocristales de zeolita Y ácida, soportada en un material mesoporoso, formado a partir de la fracción del gel de zeolita que no fue recristalizado.

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita NaY de origen, así como los de las zeolitas jerárquicas D1/R1 y D2/R2, sometidas al proceso de DR una y dos veces respectivamente. En todos los casos se observa la presencia de la zeolita Y, indicando la reestructuración de la zeolita despolimerizada. Sin embargo, es claro que la intensidad de las líneas de difracción, características de la zeolita Y, tienden a disminuir por efecto del proceso de DR. Esta disminución es mayor, en la zeolita sometida al doble proceso de DR. Comportamiento que indica que la zeolita Y, obtenida mediante este proceso, presenta un menor tamaño de cristal. Por otra parte, el fondo cóncavo observado en los patrones de DRX de estos sólidos, evidencia la presencia de material amorfo mesoporoso, siendo más evidente en el material sometido a un doble tratamiento de DR, (D2/R2). Es importante remarcar, que el grado de disgregación de la estructura de la zeolita NaY se ve incrementado por el número de tratamientos de DR a que se somete la zeolita, por lo que el grado de recristalización, realizado a las mismas condiciones, también tiende a disminuir.

Figura 1. Espectros de difracción de Rayos X de la Zeolita NaY original y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de uno y dos procesos de DR.



En la Tabla 1, se muestra el porcentaje de zeolita HY que recristalizó, y la cantidad de Na intercambiado, para cada uno de los tratamientos a que el sólido fue sometido. Se observa que la disminución del porcentaje de zeolita que recristalizó, es función del número de tratamientos DR. Caso contrario ocurre en la eliminación del sodio, obteniendo un máximo de 83% de sodio removido en el sólido sometido a doble proceso DR. Cabe destacar, que la eliminación del sodio se lleva a cabo por la adición de la sal de amonio después de la etapa de despolimerización.

Tabla 1. Porcentaje de Zeolita Y recristalizada, y porcentaje de Na eliminado de las zeolitas jerárquicas sintetizadas.

	Zeolita de origen	Zeolita %	Na eliminado %
NaY	-	100	-
HY	NaY	96	70
D1/R1	NaY	83	72
D2/R2	D1/R1	78	83

D: Despolimerización a 200°C/2h, R: Recristalización a 25°C/2h

Por otra parte, en a Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de las zeolitas jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR. Se puede observar que, tanto el volumen y el área

de microporos disminuyen en estos materiales, siendo mayor la disminución en la zeolita HY jerárquica obtenida después del segundo proceso (DR). Efecto contrario, se presenta en el comportamiento del área externa, la cual tiende a aumentar, en función del número de tratamientos (D2/R2). Resultado que muestra que el grado de recristalización de esta zeolita HY es menor, y por consecuencia presenta la mayor cantidad de material amorfo mesoporoso. Comportamiento congruente y de acuerdo, con los espectros de DRX, mostrados anteriormente.

Tabla 2. Propiedades texturales de la zeolita NaY de origen, y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR.

	AL	Am	Ae	Vm	Vt
	m²/g	m²/g	m²/g	cm³/g	cm³/g
NaY	1014	980	34	0.34	0.37
D1/R1	874	813	61	0.27	0.33
D2/R2	862	766	96	0.25	0.35

Área Langmuir (AL), Área de microporo (Am), Área externa (Ae), Volumen mesoporoso (Vm), Volumen total (Vt)

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro, de la zeolita NaY de origen, y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR. En las isotermas de las zeolitas jerárquicas se aprecia un lazo de histéresis, siendo mayor para el material sometido 2 veces consecutivas al proceso DR, cuya presión relativa P/Po entre 0.5 y 0.9 es indicativa de la presencia de material mesoporoso, generado mediante la recristalización parcial controlada del gel de zeolita Y. Es importante notar, que este material presenta una distribución porosa más uniforme, con mesoporos estrechos centrados alrededor de 130 Å. Por el contrario, cuando la zeolita NaY fue sometida a un solo proceso de DR, la zeolita jerárquica D1/R1 presenta una isoterma con un lazo de histéresis incipiente, iniciando a valores de P/Po \geq 0.8, lo cual está relacionado principalmente con la presencia de macroporos interpartículas, como queda evidenciado por los poros que se observan en la Figura 2 alrededor de 600 Å y en menor cantidad se tienen los mesoporos asociados al material amorfo respecto a la zeolita jerárquica D2/R2.

Figura 2. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ y distribución porosa de las zeolitas sometidas a dos procesos consecutivos DR.

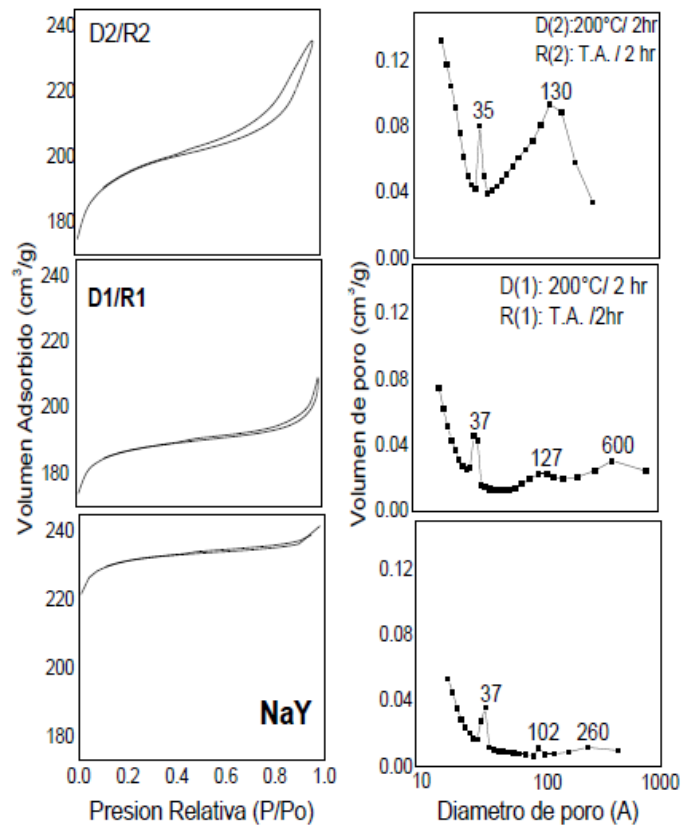


Tabla 3. Relación Si/Al, Celda unitaria y propiedades acidas de las zeolitas sometidas al proceso DR una y dos veces consecutivas

	Si/Al Red	Tamaño de la celda unitaria Å	Desorción de Piridina a 300°C μmolPy/g zeolita	
			Brønsted	Lewis
NaY	3.03	24.657	-	-
HY	2.97	24.663	529	16
D1/R1	3.05	24.655	504	30
D2/R2	3.76	24.592	555	109

La cantidad de piridina retenida por los sitios ácidos Brønsted de las zeolitas calcinadas, en función de la temperatura de desorción de la piridina, se muestra en la Figura 3. La acidez de la Figura 2. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ y bistribución porosa de las zeolitas sometidas a dos procesos consecutivos DR.

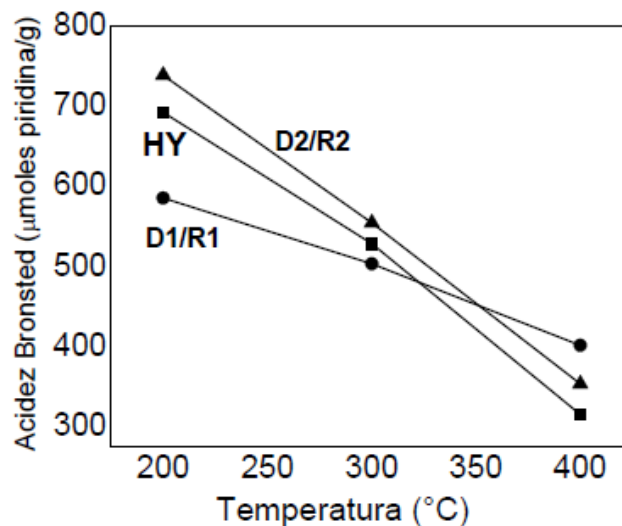
En lo que concierne a las propiedades ácidas y a su composición estructural, en la Tabla 3 se muestra la relación Si/Al en la red, el valor de la celda unitaria, así como la acidez Brønsted y Lewis de las zeolitas sintetizadas. En el caso de la zeolita sometida a un solo proceso de DR (D1/R1), se observa que, tanto la relación Si/Al como la celda unitaria, son prácticamente las mismas que las

que presenta la zeolita de origen (NaY). Sin embargo, la zeolita presente en el material D2/R2, muestra una disminución en el tamaño de la celda unitaria y un incremento de la relación Si/Al, resultados que evidencian la desaluminación de la zeolita.

Analizando la información de las Tablas 2 y 3 se observa claramente que al aumentar el área externa, la acidez Lewis también se incrementa, siendo mayor en el material obtenido después del doble proceso de DR. Este comportamiento está asociado al aluminio extra red que se encuentra en el material amorfo mesoporoso que no recristalizó. Por otro lado, la densidad de sitios ácidos Brønsted, determinada después de desorber la piridina a 300°C, se incrementan a medida que el contenido de sodio en la zeolita recristalizada disminuye. Comportamiento que era esperarse y cuyo resultado confirma que, la adición de la sal de amonio después de la etapa de despolimerización, zeolita HY original, que presenta después de llevar a cabo tres intercambios iónicos consecutivos del sodio a temperatura ambiente, con una solución acuosa de sulfato de amonio 1 M, se incluye como referencia.

En la Figura 3 se observa que a la temperatura de desorción de 400°C, las zeolitas jerárquicas aun retienen piridina, indicando que éstas presentan una acidez fuerte. Es interesante observar que, a esta temperatura, la zeolita obtenida en un solo proceso de DR tiene una mayor densidad de sitios ácidos.

Figura 3. Piridina retenida por los sitios ácidos Brønsted de las zeolitas preparadas, en función de la temperatura de desorción de piridina. Obtenidas mediante un solo proceso (D1/R1) y doble proceso (D2/R2).



4 CONCLUSIONES

El proceso de despolimerización-recristalización consecutivo de las zeolitas, permite modificar sus propiedades fisicoquímicas con respecto a la zeolita de origen.

Este proceso permite generar en un solo paso, un material con propiedades micro y mesoporosas, cuya mesoporosidad y cantidad de zeolita presente en el sólido final pueden ser diseñadas en función de las condiciones de tratamiento y/o el número de veces del proceso de DR al que se somete la zeolita. En este mismo sentido, la naturaleza y densidad de los sitios ácidos pueden ser controladas.

La fracción de zeolita recristalizada queda soportada en el material amorfo mesoporoso generado por la fracción del gel de zeolita que no recristalizó.

Un doble proceso consecutivo de despolimerización-recristalización (DR) permite controlar la distribución y tamaño de los mesoporos de la zeolita jerárquica, así como la eliminación in situ de sodio, en cantidades superiores al 80%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Mexicano del petróleo el financiamiento para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- J. Biswas and I. E. Maxwell, *Applied Catalysis*, 63 (1990) 197.
- A. Corma, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 3.
- M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998) 173.
- W. M. Meier, *Z. Kristallographie*, 114 (1960) 478.
- M. L. Occelli, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 33 (1991) 214.
- P.B. Venuto, E.T. Habib, Jr, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 18 (1978) 1.
- Edith M. Flanigen, *Pure and Applied Chemistry*, 52 (1980) 2191.
- Uytterhoeven, J.B., L.G. Chistner, W. K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, 69 (1965) 2117.
- Ward, J. W., *Journal of Catalysis*, 9 (1967) 225.
- Stevenson, R. L., *Journal of Catalysis*, 21 (1971) 113
- C. A. Trujillo, U. Navarro Uribe, P.P. Knops- Gerrits, L.A. Oviedo A. P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 1
- Scherzer, J., *Catalytic Materials*, American Chemical Society, Washington, DC. (1984) 157
- P. Pérez Romo, H. Armendáriz Herrera, J. Sánchez Valente, M. L. Guzmán Castillo, F. Hernández Beltrán and José Fripiat, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131 (2010) 363.
- Héctor Armendariz Herrera, María de Lourdes Alejandra Guzmán Castillo, Francisco Javier Hernández Beltrán, Jaime Sanchez Valente y José Marie Maurice Julien Fripiat. MX. Pat. No. 320407(2014), CN Pat. No. 103003202 B (2015), E.P. Pat. No. 2 570 386 B1 (2015), US Pat. 9,492,817, B2 (2016)
- M. L. Guzmán Castillo, H. Armendáriz Herrera, P. Pérez Romo, F. Hernández Beltrán, S. Ibarra, J. Sánchez Valente and José Fripiat, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2011) 375.
- E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko, *Russian Chemical Reviews*, 52 (1983) 242.
- T. R. Hughes, H. M. White, *Journal of Physical Chemistry*, 71 (1967) 7.