

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD SOBRE ZEOLITAS Y PARA MEJORA DEL CRAQUEO DE MOLÉCULAS VOLUMINOSAS

Juan Rafael Garcia, Agustín Rossi, Marisa Falco, Ulises Sedran

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (FIQ, UNL – CONICET).
Santiago del Estero 2654, (S3000AOJ) Santa Fe, Argentina
jgarcia@fiq.unl.edu.ar

Sección: 05-Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

INTRODUCCIÓN

La zeolita Y constituye el principal componente de los catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) por su actividad, selectividad y estabilidad. Su sistema de microporos es importante, aunque impone fuertes restricciones difusivas para moléculas de hidrocarburos voluminosas. Dado que en el FCC se procesan volúmenes cada vez mayores de residuos, es deseable contar con más mesoporos en el componente zeolítico del catalizador, para mejorar su performance al enfrentar moléculas voluminosas como las presentes en tales cortes [1]. Puede inducirse mesoporosidad sobre la zeolita Y mediante lixiviación en medio alcalino [2], y así mejorar el transporte de hidrocarburos de alto peso molecular, como el reactivo modelo 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB). Además, los mesoporos en las zeolitas favorecerían la difusión de los productos del craqueo primario y entonces sería posible reducir la incidencia de reacciones secundarias [3].

El objetivo de este trabajo es evaluar el impacto que la mesoporosidad generada mediante la desilicación de zeolitas Y produce sobre su desempeño en la conversión de 1,3,5-tri-isopropilbenceno, considerado representativo de moléculas voluminosas en el sistema del FCC.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores (30 % zeolita, 50 % matriz, 20% agente ligante) consistieron en una matriz inactiva (sílice mesoporosa) y zeolitas Y con diferentes grados de mesoporosidad, logrados por desilicación de una zeolita comercial (Zeolyst CBV 760) en soluciones de NaOH de diferentes concentraciones [2]. La Tabla 1 muestra las concentraciones de NaOH y las propiedades de las diferentes zeolitas.

Los experimentos de conversión de 1,3,5-tri-isopropilbenceno (Aldrich, 95 %) se realizaron en un reactor de lecho fluidizado con recirculación interna, el Simulador de Riser CREC [4], específicamente diseñado para estudios de FCC. La temperatura fue 500 °C, con una relación másica catalizador/reactivo de 4.5 y tiempos de reacción entre 4 y 16 s. Los productos se analizaron en un cromatógrafo HP-6890 en línea. La recuperación en los balances de masa fue superior al 90 %.

Tabla 1. Propiedades de las zeolitas utilizadas en los catalizadores

	CAT-00	CAT-05	CAT-10	CAT-20
Concentración NaOH (M)	-	0.05	0.10	0.20
Cristalinidad (%)	100	75	66	54
Tamaño de celda unitaria (Å)	24.21	24.24	24.25	24.26
Superficie específica BET (m ² /g)	838	835	828	724
Superficie mesoporos (m ² /g)	226	358	366	454
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0.632	0.659	0.686	0.810
Volumen mesoporos (cm ³ /g)	0.282	0.387	0.420	0.652
Diámetro medio mesoporos (Å)	19.0	21.3	25.4	38.5

RESULTADOS

La Figura 1 muestra las conversiones de TIPB en función del tiempo de reacción. Los catalizadores cuyas zeolitas tienen mesoporosidad aumentada resultaron más activos que el catalizador base. El incremento de la actividad puede deberse a que la mayor proporción de mesoporos sobre las zeolitas mejora la accesibilidad de las moléculas de TIPB a los sitios ácidos.

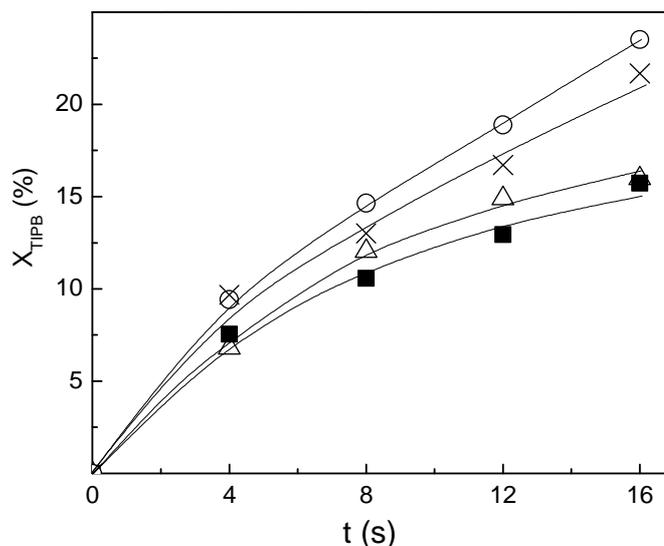


Figura 1. Conversión en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores.
■: CAT-00; △: CAT-05; ○: CAT-10; ×: CAT-20

El catalizador CAT-05 tuvo una actividad sólo levemente superior a la del base, lo que indica que si la desilicación ocurre en condiciones relativamente suaves (NaOH 0.05 M), mejora sólo ligeramente la actividad en el craqueo de moléculas voluminosas. En cambio, los catalizadores con zeolitas desilicadas en condiciones más severas (CAT-10 y CAT-20) presentaron conversiones apreciablemente mayores. A pesar de que las cristalinidades de CAT-10 y CAT-20 fueron más bajas que las de CAT-00 y CAT-05 (Tabla 1), la mayor

actividad de los primeros puede justificarse mediante la mayor mesoporosidad de las zeolitas, que facilita el acceso de reactivo a los sitios ácidos.

El catalizador CAT-10 presentó mayor actividad que el CAT-20, a pesar de no tener mayor mesoporosidad. Se ha mencionado que en determinadas reacciones que involucran la conversión de moléculas voluminosas, usando zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad, el valor óptimo en la actividad está dado por un efecto combinado de mesoporosidad y microporosidad, la cual guarda relación directa con la cristalinidad [5]. El incremento en la mesoporosidad, tanto en CAT-10 como en CAT-20, mejora la actividad en la conversión del TIPB, pero esa mejora es más evidente en el CAT-10 debido a que éste conserva más cristalinidad.

La Figura 2 muestra las selectividades a los productos de los sucesivos craqueos de las cadenas laterales del TIPB (conversión 15%), sobre los catalizadores cuyos componentes zeolíticos tuvieron mesoporosidad aumentada.

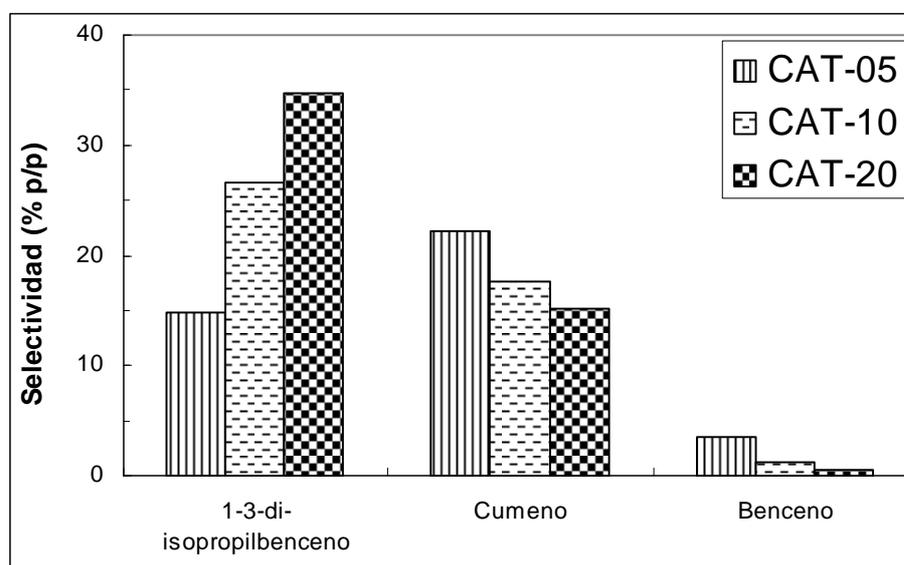


Figura 2. Selectividades de los productos de los sucesivos craqueos de las cadenas laterales del TIPB.

El incremento de la mesoporosidad en las zeolitas aumenta la selectividad al producto de craqueo primario (1,3-di-isopropilbenceno), y disminuye las selectividades a los productos de craqueo secundario (cumeno y benceno). Cuantas menos restricciones difusivas existan, menores serán los tiempos de permanencia de las moléculas voluminosas en el sistema poroso; así, las moléculas de reactivo difundirán más fácilmente hasta los sitios activos, y se facilitará el egreso de productos relativamente voluminosos, como el 1,3-di-isopropilbenceno, desfavoreciéndose el craqueo secundario.

CONCLUSIONES

Se estudió la incidencia de la mesoporosidad generada sobre zeolitas Y en la conversión de TIPB. Se demostró que un incremento en la mesoporosidad de las zeolitas mediante lixiviación alcalina mejora la actividad en el craqueo de TIPB, dadas las menores restricciones difusivas. Entre los catalizadores cuyas zeolitas tuvieron mesoporosidad aumentada, cuanto mayor fue la mesoporosidad menor fue la incidencia del craqueo secundario, lo cual puede justificarse por el menor tiempo de permanencia de las moléculas voluminosas en los poros del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Devard, A., de la Puente G., Passamonti, F., Sedran, U. 2009. *Applied Catalysis A: General* 353, 223–227.
- [2] García, J.R., Rossi, A., Falco, M., Sedran, U. 2014. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín, Colombia.
- [3] Tauster, S.J., Ho, T.C., Fung, S.C. 1987. *Journal of Catalysis* 106 (1), 105-110.
- [4] de Lasa, H. 1992. Patente EEUU. No. 5.102.628.
- [5] Pérez-Ramírez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., Abelló, S. 2009. *Adv. Funct. Mater.* 19, 3972–3979.