



Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad
del Zulia
ISSN: 0254-0770
revistatecnica@gmail.com
Universidad del Zulia
Venezuela

C. Manrique; A. Guzmán; A. Echavarria
Synthesis of zeolite beta in the presence of alkaline metals Na+ and K+ and its evaluation in hydrocracking of vacuum gas oil
Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, vol. 42, núm. 3, 2019, pp. 135-142
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605766524005>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Synthesis of zeolite beta in the presence of alkaline metals Na^+ and K^+ and its evaluation in hydrocracking of vacuum gas oil

C. Manrique^{1*} , A. Guzmán², A. Echavarria¹

¹Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Facultad Ciencias Exactas, Universidad de Antioquia, Medellín, C.P. 050010, Colombia.

²Instituto Colombiano del Petroleo – ICP, Ecopetrol S.A, Piedecuesta, C.P. 681011, Colombia

*Autor de Contacto: cecilia.manriqueh@gmail.com

<https://doi.org/10.22209/rt.v42n3a05>

Recepción: 02/12/2018 | Aceptación: 29/05/2019 | Publicación: 01/09/2019

Abstract

Zeolites were synthesized with phase *BEA and the ratio of the synthesis conditions to the final composition of the solid was determined. The acidity data show a linear trend with the amount of alkaline cations exchanged with ammonium. From the synthesized zeolites, catalysts were prepared for their evaluation in the hydrocracking reaction of vacuum gas oil, where the most active catalysts are those that presented higher acidity and greater amount of aluminum incorporated in the structure of the zeolite. High crystallization times gives the zeolite special physicochemical properties that allow obtaining greater catalytic activity compared with those zeolites synthesized at low crystallization time. On the other hand, the type of cation present in the gel regulates the concentration of aluminum differently and therefore modifies its catalytic behavior. The materials obtained were characterized by different analytical techniques such as X-ray diffraction, thermogravimetric and differential analysis, chemical analysis, BET area, ammonia desorption at programmed temperature, magnetic resonance ^{27}Al MAS NMR and reduction at programmed temperature.

Keywords: Zeolite beta, acidity, hydrocracking, vacuum gas oil,

Síntesis de zeolita beta en presencia de metales alcalinos Na^+ y K^+ y su evaluación en hidrocraqueo de gasóleo de vacío

Resumen

Se sintetizaron zeolitas con fase *BEA y se determinó la relación de las condiciones de síntesis con la composición final del sólido. Los datos de acidez muestran una tendencia lineal con la cantidad de cationes alcalinos intercambiados con amonio. A partir de las zeolitas sintetizadas se prepararon catalizadores para su evaluación en la reacción hidrocraqueo de un gasóleo de vacío, donde los catalizadores más activos son aquellos que presentaron mayor acidez y mayor cantidad de aluminio incorporado en la estructura de la zeolita. Se resalta el hecho de que altos tiempos de cristalización le confiere a la zeolita propiedades fisicoquímicas especiales que permiten obtener mayor actividad catalítica comparada con aquellas zeolitas sintetizadas a bajo tiempo de cristalización. Por otro lado, el tipo de cation presente en el gel, regula de manera diferente la concentración de aluminio y por tanto modifica su comportamiento catalítico. Los materiales obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas como difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y diferencial, análisis químico, área BET, desorción de amoniaco a temperatura programada, resonancia magnética nuclear ^{27}Al MAS NMR y reducción a temperatura programada.

Palabras clave: Zeolita Beta, acidez, hidrocraqueo, gasóleo de vacío

Introducción

El hidrocraqueo es considerado como uno de los procesos más eficientes para la conversión de fracciones pesadas del crudo en fracciones mucho más livianas y de gran valor. Este proceso involucra el uso de catalizadores bifuncionales y temperaturas alrededor de 370°C - 450°C con altas presiones entre 1400 - 2000 [1]. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura consiste en una red tridimensional compuesta por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares, que suelen estar ocupados por cationes y moléculas de agua. La sustitución de Si por otros elementos de menor valencia le confiere a la estructura una carga global negativa. Esta carga es balanceada por cationes extra-estructurales coordinados a los átomos de oxígeno estructurales adyacentes a los heteroátomos que generan la carga negativa. Los cationes de compensación son generalmente cationes alcalinos (K^+ o Na^+), los cuales influyen en la polimerización y organización de las unidades estructurales básicas de las zeolitas [2]. El agente director de estructura comúnmente usado para la síntesis de la zeolita beta es el hidróxido de tetraetilamonio, TEAOH, o cualquier otra fuente de iones TEA^+ . La acidez de la zeolita beta es influenciada por la cantidad de aluminio incorporado, lo cual está directamente relacionado con la cantidad de iones TEA^+ , con la presencia metálica alcalina y su capacidad de intercambio por iones H^+ , lo que conduce también a la modificación de sus propiedades fisicoquímicas [3], afectando su comportamiento catalítico. En este trabajo se estudió el efecto que produce la presencia de cationes (Na^+ y/o K^+), concentración de TEAOH y variación en el tiempo de cristalización en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas con estructura BEA obtenidas y su influencia en el comportamiento de catalizadores en la reacción de hidrocraqueo de un gasóleo de vacío (VGO) Colombiano.

Experimental

Se prepararon 5 zeolitas con fase BEA con diferente relación Si/Al utilizando el procedimiento descrito por J. Perez-Pariente y M.A. Camblor [4] pero variando condiciones de síntesis. En la Tabla 1 se muestra la composición molar del gel de síntesis para cada zeolita, temperatura y tiempo de cristalización.

Tabla 1. Condiciones de síntesis

| Material | Composición molar del gel de síntesis | |
|---------------------------|---|--|
| | 2.0 Na_2O :0.98 K_2O : Al_2O_3 :12.4(TEA) ₂ O :49.2 SiO_2 :893.5 H_2O :3.0HCl | Tiempo de cristalización: 24 horas a 135°C |
| 1 KNaZ β eta135X24 | | |
| 2 KNaZ β eta135X48 | 2.0 Na_2O :0.98 K_2O : Al_2O_3 :12.4(TEA) ₂ O :49.2 SiO_2 :893.5 H_2O :3.0HCl | Tiempo de cristalización: 48 horas a 135°C |
| 3 NaZ β eta135x48a | 2.0 Na_2O : Al_2O_3 :12.4(TEA) ₂ O :49.2 SiO_2 :893.5 H_2O | Tiempo de cristalización: 48 horas a 135°C |
| 4 KNaZ β eta135X144 | 2.0 Na_2O : 1.05 K_2O : Al_2O_3 :6.18(TEA) ₂ O :50.8 SiO_2 :1248.6 H_2O : 3.0HCl | Tiempo de cristalización: 144 horas (6 días) a 135°C |
| 5 KNaZ β eta135X168 | 2.0 Na_2O : 1.05 K_2O : Al_2O_3 :6.18(TEA) ₂ O :50.8 SiO_2 :1248.6 H_2O : 3.0HCl | Tiempo de cristalización: 168 horas (7 días) a 135°C |

Para obtener las zeolitas en su forma ácida, éstas fueron tratadas térmicamente a 600°C por dos horas a 10°C/min y sometidas a un proceso de intercambio iónico a 50°C por 9 horas con una solución de NH_4NO_3 0,2M. Los sólidos obtenidos fueron nombradas como: HZ β eta135x24, HZ β eta135x48, HZ β eta135x48a, HZ β eta135x144 y HZ β eta135x168. Las zeolitas fueron extrudadas utilizando como matriz alúmina tipo seudobohemita, en todos los casos se utilizó una relación 40% de zeolita y 60% de la matriz y como agente peptizante se usó una solución de H_3NO_3 (1% p/v) en agua desionizada. Para obtener los catalizadores bifuncionales los extrudados después de tratamiento térmico a 550°C por dos horas, fueron impregnados en forma secuencial con una solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y una solución de $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Molibdeno y Níquel respectivamente. Después de la impregnación con cada uno de las sales precursoras, el soporte impregnado es secado a 100°C por una hora y posteriormente calcinado a 550°C por dos horas. En todos los casos se depositó Ni-Mo sobre el soporte por impregnación húmeda incipiente en relación atómica Ni/Mo=0.1; estos materiales fueron denominados NiMo/HZ β eta135x24- Al_2O_3 , NiMo/HZ β eta135x48- Al_2O_3 , NiMo/HZ β eta135x48a- Al_2O_3 , NiMo/HZ β eta135x144- Al_2O_3 y NiMo/HZ β eta135x168- Al_2O_3 . Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, área superficial, desorción de amónio a temperatura programada, resonancia magnética nuclear y reducción a temperatura programada (ver detalles en información suplementaria). Los tests catalíticos se llevaron a cabo por 110 horas en una unidad de pruebas catalíticas del Instituto Colombiano del Petróleo, en un sistema de reacción de lecho fijo, isotérmico y de flujo continuo, utilizando VGO como alimentación (ver información suplementaria Tabla S1). Los catalizadores se sulfuraron con dimetildisulfuro, compuesto por 95% diésel, 4.5% de dimetilsulfuro y 0.5% de anilina, durante 36 horas a 350°C, 1500 psi y a una velocidad espacial de 1h⁻¹ (LHSV). Al terminar la etapa de activación, se inicia la inyección del gasóleo de vacío manteniendo presión y temperatura, pero modificando la velocidad espacial a 2h⁻¹ (LHSV), esto se hace durante 18 horas; cumplido este tiempo se cambia la velocidad espacial nuevamente a 1h⁻¹ (LHSV). Las condiciones de reacción fueron: 350 °C, 1500

psi; H₂/HC: 1142.85 [lstd/I], LHSV: 1 h⁻¹. Los productos de la reacción se analizaron usando el método de destilación simulada por cromatografía gaseosa, fracciones entre 20-625°C, según la norma ASTM D7213

Discusión de los resultados

Caracterización de las zeolitas

En la Figura 1 se presentan los resultados de los difractogramas para los sólidos sintetizados y se comparan las posiciones de los picos del patrón de difracción obtenido para cada uno de los materiales con el patrón de difracción reportado en la base de datos PDF4-2008, PDF 00-048-0074 [5].

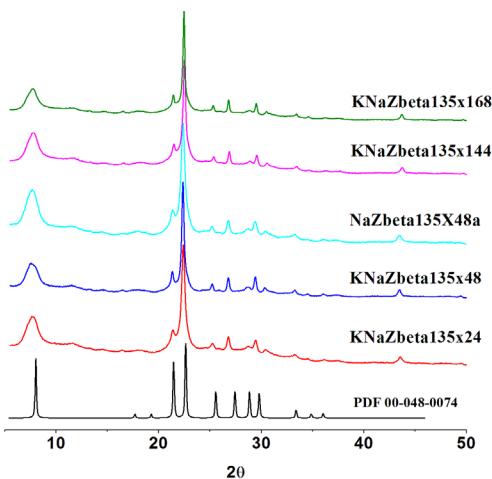


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X para las zeolitas sintetizadas y el reportado en la base de datos para zeolita beta.

En ellos se observa que las zeolitas cristalizaron en la fase *BEA, con señales características en las posiciones 2θ de 7.62°, 21.13° y 22.30°, no se observa evidencia de otra fase cristalina o amorfa. Después de los sucesivos procesos de calcinación e intercambio iónico, se tomaron patrones de difracción a todas las zeolitas, en los cuales se observa que se mantiene la fase cristalina, evidenciándose de esta manera la estabilidad térmica de los materiales (ver información suplementaria Figura S1). En las síntesis de las zeolitas obtenidas, el efecto de la concentración de los iones Na⁺ y K⁺ en el gel se hace evidente cuando se comparan los experimentos 1 y 3 (Tabla 1), ya que la exclusión del ion K⁺ en el gel de síntesis incrementó el tiempo de cristalización, de 24 a 48 horas. Un aumento en el tiempo de cristalización podría indicar que una menor concentración de iones alcalinos condujo a la formación de más núcleos y consecuentemente cristales de menor tamaño, pero con un tiempo de cristalización mayor, ya que esta zeolita, NaZbeta135x48a, no fue posible obtenerla a 24 horas. Al disminuir en un 50% la cantidad de TEAOH en el gel de síntesis del experimento

1, se obtiene el gel del experimento 4, la reducción del agente estructurante causa un aumento en el tiempo de cristalización de la zeolita, pasando de 24 horas en el experimento 1 a 144 horas en el experimento 4. Esto es debido a un período de inducción y formación de núcleos mayor, ya que la concentración del agente mineralizante, iones OH⁻, no es suficiente para llevar rápidamente a solución especies de aluminio y silicio; esto a su vez conduce a una baja concentración de unidades primarias y secundarias de construcción, por lo que se forman pocos núcleos, los cuales tendrán mayor posibilidad de crecer durante el período de cristalización. Las zeolitas KNaZbeta135x144 y KNaZbeta135x168, presentan mayor cristalinidad relativa que la zeolita KNaZbeta135x24 (ver información complementaria Tabla S2). El análisis de composición química de las zeolitas sintetizadas se realizó por espectroscopía de absorción atómica y en la Tabla 2 se muestran los resultados de dicho análisis; la cantidad de silicio presente en el sólido final es similar para todas las zeolitas, sin embargo, la cantidad de sodio y potasio varía para cada uno de los sólidos finales. El catión TEA⁺, junto con los cationes alcalinos, actúan como iones de compensación de carga, estos últimos asociados especialmente con aquellos aluminios que se encuentran en un ambiente tetraédral distorsionado [6], por lo tanto, a pesar de que en el gel de síntesis para la obtención de la zeolita NaZbeta135x48a tiene la misma cantidad de agente estructurante que en los experimentos anteriores a éste (Experimentos 1 y 2 en la Tabla 1), la cantidad de sodio final es mucho menor, este resultado puede deberse a menor defectos estructurales los cuales comúnmente son aportados por la presencia de grupos SiO⁴ [7]. Por otro lado, el catión TEA⁺ al actuar como ion de compensación de carga puede regular la concentración de aluminio en la zeolita, lo anterior es consecuente con lo observado en los datos de análisis químico para las zeolitas KNaZbeta135x144 y KNaZbeta135x168, las cuales fueron sintetizadas con bajo contenido de TEAOH, donde se incorporó casi la mitad del aluminio.

Tabla 2. Análisis elemental de las zeolitas

| Zeolita | Si(%) | Al(%) | Na(%) | K(%) | Si/Al |
|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|
| KNaZbeta135x24 | 42.7 | 4.0 | 2.2 | 1.4 | 10.7 |
| KNaZbeta135x48 | 41.5 | 3.9 | 3.0 | 1.0 | 10.4 |
| NaZbeta135X48a | 42.8 | 3.8 | 0.2 | - | 11.0 |
| KNaZbeta135x144 | 43.2 | 2.1 | 0.6 | 0.3 | 20.0 |
| KNaZbeta135x168 | 44.1 | 2.1 | 0.4 | 0.2 | 20.5 |

Los espectros de ²⁷Al MAS NMR fueron tomados a las zeolitas ácidas HZbeta135x24, HZbeta135x48, HZbeta135x144 y HZbeta135x168 y se muestran en la Figura 2. En la Tabla 3 se reporta el área relativa de los picos de los espectros de ²⁷Al MAS NMR calculada a partir de su deconvolución. La intensidad total de los espectros disminuye a medida que aumenta la relación Si/Al y todos muestran una banda intensa y ancha entre 65 y 40 ppm atribuida a la presencia de aluminio tetraédrico. Por deconvolución fue posible obtener cuatro contribuciones diferentes denotadas como Al_T⁽¹⁾, Al_T⁽²⁾, Al_T⁽³⁾, Al_T⁽⁴⁾. Las señales Al_T⁽¹⁾ (~62 ppm) y Al_T⁽⁴⁾ (~44 ppm) son asignadas a la presencia de especies de aluminio tetraédral extra red y tetraédral extra red distorsionado respectivamente

y las señales $\text{Al}_T^{(2)}$ (~ 57 ppm) y $\text{Al}_T^{(3)}$ (~ 53 ppm) son atribuidas a la presencia de especies de aluminio tetraedral incorporados dentro de la red [8], asociados a sitios cristalográficos diferentes en la celda unitaria. Los espectros también muestran dos bandas cerca de 0 ppm asignadas a las especies de aluminio octaedrales extra red y estas se denotaron como $\text{Al}_O^{(1)}$ y $\text{Al}_O^{(2)}$, la presencia de estas especies se deben a una posible desaluminación durante el proceso de calcinación o intercambio [8].

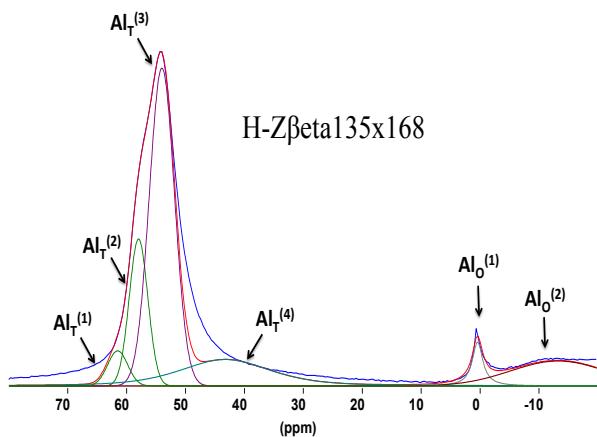
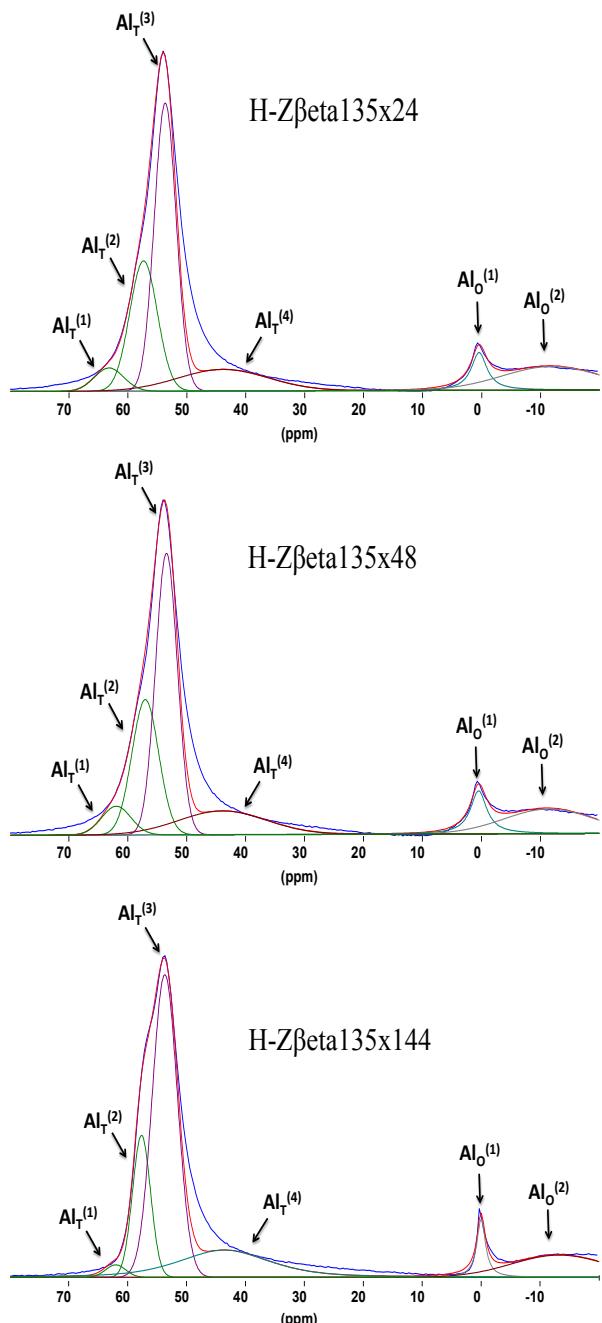


Figura 2. Espectros de ^{27}Al MAS NMR para las zeolitas ácidas y su espectro simulado (línea roja) usando deconvolución estándar con funciones simétricas Gauss/Lorentz.

La señal alrededor de 0 ppm como una señal aguda, es considerada como una superposición de especies de aluminio octaedrales bien organizadas, mientras que la banda ancha es asignada a la presencia de especies de aluminio octaedrales distorsionados. De acuerdo a la Tabla 3, las zeolitas HZbeta135x24, HZbeta135x48 tienen una concentración similar de aluminio tetraedral total, alrededor del 80%, mientras que las zeolitas HZbeta135x144 y HZbeta135x168 tiene un 2% más de aluminio tetraedral, es decir presentan menos aluminio octaedral comparado con las otras zeolitas. Además, estas dos últimas zeolitas, presentan mayor porcentaje de aluminio tetraedral en la red ($\text{Al}_T^{(3)}$) y menor aluminio tetraedral extra red ($\text{Al}_T^{(1)}$), lo que podría permitir mayor presencia de sitios ácidos Brønsted [9]. Estudios reportados en la literatura [10], han demostrado la presencia de dos tipos de sitios ácidos Brønsted en la zeolita beta, cuya cantidad relativa depende de la relación Si/Al y corresponden a dos sitios tetraedrales específicos. En estos estudios reportados, los espectros de ^{27}Al MAS NMR muestran dos tipos de sitios ácidos Brønsted Al-O (H)-Si- con diferente fuerza ácida, el primer tipo de acidez Brønsted, menos ácido, es caracterizado por una señal a ~ 58 ppm ($\text{Al}_T^{(2)}$ en la Tabla 3) mientras que un segundo tipo de acidez Brønsted, más ácido, es caracterizado por una señal a ~ 54 ppm ($\text{Al}_T^{(3)}$). Las zeolitas HZbeta135x24 y HZbeta135x48 las cuales provienen de un gel con la misma composición, no presentan una diferencia significativa en las especies de Al lo que indica que un aumento en el tiempo de cristalización no cambió la distribución de las especies de aluminio formadas en la estructura de la zeolita. En el caso de las zeolitas HZbeta135x144 y HZbeta135x168, la forma y la intensidad de la banda correspondiente a la señal $\text{Al}_T^{(1)}$ es diferente. Como puede verse en la Tabla 3, las condiciones de cristalización de la zeolita HZbeta135x168 produce un incremento alrededor del 4%

en la concentración de las especies $Al_T^{(1)}$, lo que indica que esta zeolita podría poseer más defectos estructurales que su homóloga $HZ\beta\text{eta}135x144$. Por otro lado, las especies de aluminio tetraedral, especialmente aquellas pertenecientes a la señal ~ 57 ppm ($Al_o^{(3)}$) están un 7% más presentes en estas dos zeolitas que en las zeolitas con menor tiempo de cristalización, $HZ\beta\text{eta}135x24$ y $HZ\beta\text{eta}135x48$; esto podría ser el resultado de estructura más estable para zeolitas con menos aluminio. En la Tabla 4 se presenta las áreas y volumen de poro para las zeolitas. Un aumento en el área BET se observa en el sólido resultante, cuando un mismo gel de síntesis se somete a mayor tiempo de cristalización, esto puede observarse comparando por parejas $HZ\beta\text{eta}135x24$, $HZ\beta\text{eta}135x48$ y la pareja $HZ\beta\text{eta}135x144$, $HZ\beta\text{eta}135x168$.

Tabla 3. Área relativa de los picos determinada a partir de los espectros de ^{27}Al MAS NMR

| Señal | Parámetro | $HZ\beta\text{eta}135x24$ | $HZ\beta\text{eta}135x48$ | $HZ\beta\text{eta}135x144$ | $HZ\beta\text{eta}135x168$ |
|--------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $Al_T^{(1)}$ | δ iso(ppm) | 63.2 | 62.0 | 62.0 | 61.6 |
| | % | 4.9 | 5.0 | 1.5 | 4.0 |
| $Al_T^{(2)}$ | δ iso(ppm) | 57.4 | 57.0 | 57.7 | 58.0 |
| | % | 22.6 | 22.7 | 15.7 | 15.4 |
| $Al_T^{(3)}$ | δ iso(ppm) | 53.7 | 53.5 | 53.7 | 54.0 |
| | % | 39.2 | 39.4 | 46.5 | 45.4 |
| $Al_T^{(4)}$ | δ iso(ppm) | 43.9 | 43.9 | 43.6 | 43.3 |
| | % | 12.8 | 12.9 | 18.7 | 17.1 |
| $Al_o^{(1)}$ | δ iso(ppm) | 0.4 | 0.5 | 0.0 | 0.5 |
| | % | 6.0 | 6.5 | 4.6 | 4.4 |
| $Al_o^{(2)}$ | δ iso(ppm) | -11.9 | -11.5 | -13.2 | -13.3 |
| | % | 14.5 | 13.5 | 13.0 | 13.7 |
| Al_T total | | 79.5 | 80.0 | 82.4 | 81.9 |
| Al_o total | | 20.5 | 20.0 | 17.6 | 18.1 |

La zeolita $HZ\beta\text{eta}135x48a$ presentó mayor área BET y de mesoporos que las otras zeolitas, probablemente debido a su menor tamaño de cristal tal (ver Tabla S2) y como se ha reportado en la literatura, donde un menor tamaño de cristal está asociado a mayor área BET [10]. En general todas las zeolitas presentan un porcentaje mayor al 50% de relación área del microporo al área total, indicando el carácter microporoso de estos materiales.

Tabla 4. Área y volumen de poro de las zeolitas

| Zeolita | S_{BET} (m^2/g) | S_{micro} (m^2/g) | S_{meso} (m^2/g) | V_{Total} (cm^3/g) | V_{micro} (cm^3/g) | V_{meso} (cm^3/g) |
|----------------------------|---|---|--|--|--|---|
| $HZ\beta\text{eta}135x24$ | 491 | 404 | 86 | 0.27 | 0.17 | 0.10 |
| $HZ\beta\text{eta}135x48$ | 669 | 532 | 139 | 0.37 | 0.22 | 0.15 |
| $HZ\beta\text{eta}135x48a$ | 683 | 510 | 173 | 0.42 | 0.21 | 0.21 |
| $HZ\beta\text{eta}135x144$ | 547 | 441 | 105 | 0.52 | 0.18 | 0.34 |
| $HZ\beta\text{eta}135x168$ | 637 | 516 | 121 | 0.38 | 0.21 | 0.17 |

La acidez de las zeolitas intercambiadas se investigó por desorción de amoniaco a temperatura programada y las curvas resultantes se muestran en la Figura 3.

La distribución de sitios ácidos se representa con dos bandas bien definidas, la primera entre 200°C y 300°C atribuida a los sitios de acidez débil y la segunda entre 370°C y 550°C atribuida a los sitios de acidez fuerte. Con

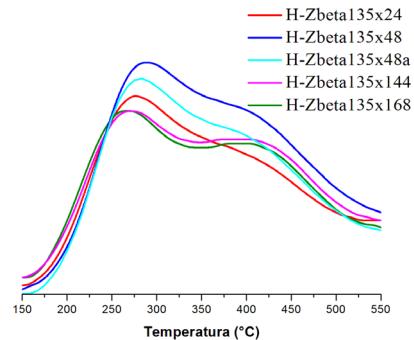


Figura 3. Desorción de amoniaco a temperatura programada ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)

la disminución en el contenido de aluminio, la intensidad de los picos de desorción de amoniaco a baja temperatura disminuyen y las bandas a altas temperaturas se amplían y sus máximos se desplazan a mayores temperaturas, lo que indica, que la cantidad de aluminio modifica la proporción de sitios ácidos débiles y fuertes en las zeolitas. La Tabla 5 muestra la concentración de los sitios ácidos (débiles y fuertes) obtenidos por la deconvolución de las curvas de $\text{NH}_3\text{-TPD}$ usando una función Gaussiana; mediante este tratamiento de datos, todas las zeolitas intercambiadas muestran alta proporción de sitios ácidos fuertes. Comparando las parejas de zeolitas $HZ\beta\text{eta}135x24$, $HZ\beta\text{eta}135x48$ y $HZ\beta\text{eta}135x144$, $HZ\beta\text{eta}135x168$, un aumento en el tiempo de cristalización incrementó los sitios ácidos fuertes y débiles, siendo mayor la proporción de estos sitios en la última pareja de zeolitas. La zeolita $HZ\beta\text{eta}135x48a$ tiene similar composición molar del gel de síntesis que las zeolitas $HZ\beta\text{eta}135x24$ y $HZ\beta\text{eta}135x48$, pero sin la presencia de cationes K^+ , al comparar el perfil de $\text{NH}_3\text{-TPD}$ de esta tres zeolitas, observamos que cuando la zeolita no tiene presencia de metales K^+ disminuye parcialmente ambos tipos de sitios ácidos. En la Tabla 5 se muestra la acidez y porcentaje de Na^+ y K^+ después de intercambio iónico. La acidez de cada material está asociada a su capacidad de intercambio, para aquellos materiales que presentan similar contenido de aluminio, la acidez es directamente proporcional al porcentaje presente de Na^+/K^+ después del proceso de intercambio.

Una relación directa se puede determinar entre los valores del área microporosa y los datos de acidez medios por NH_3 -TPD, donde a mayor área del microporo se obtiene mayor acidez total. Basado en estos resultados y en el hecho de que el amonio tiene un diámetro cinético (2.6 Å) menor que el diámetro del tamaño del poro de las zeolitas, se puede concluir que la acidez obtenida a partir de los análisis de adsorción/desorción de amoníaco, pueden considerarse como la acidez total, ya que debido al carácter microporoso de los materiales la molécula de amonio interaccionaría con todos los sitios ácidos de las zeolitas.

Tabla 5. Acidez y porcentaje de Na^+ y K^+ después de intercambio iónico

| Identificación | Na(%) | K(%) | Total sitios ácidos (mmol/g) | Distribución de fuerza ácida, mmol/g ^(b) | |
|-----------------------|-------|------|------------------------------|---|----------------|
| | | | | Señal I | Señal II |
| HZ β eta135x24 | 0.03 | 0.04 | 0.728 | 0.291 (266 °C) | 0.378 (368 °C) |
| HZ β eta135x48 | 0.01 | 0.01 | 1.003 | 0.360 (275 °C) | 0.544 (381 °C) |
| HZ β eta135x48a | 0.03 | - | 0.913 | 0.342 (271°C) | 0.501 (376 °C) |
| HZ β eta135x144 | 0.02 | 0.04 | 0.749 | 0.298 (263°C) | 0.378 (389 °C) |
| HZ β eta135x168 | 0.02 | 0.02 | 0.790 | 0.325 (260°C) | 0.391 (389°C) |

Caracterización de los catalizadores

Los datos de área y volumen de poro para los catalizadores, se muestran en la Tabla 6. Una disminución en el área BET y aumento en el volumen total de poro se presenta en los soportes impregnados con respecto a las zeolitas, debido a la presencia de la alúmina. La impregnación de los cationes níquel y molibdeno en los soportes, causa una disminución de estas propiedades en los catalizadores, debido al bloqueo de los poros generado por los óxidos de NiO y MoO_3 producidos durante el proceso de calcinación. Los resultados obtenidos por análisis químicos muestran que todos los catalizadores poseen similar cantidad de óxidos de Ni y Mo.

metálicos Ni^{2+} y Mo^{6+} en la zeolita o alúmina tal y como lo han reportado previos estudios [11], donde la presencia de estos cationes en la zeolita incrementa la acidez total comparada con la acidez obtenida cuando se ubican las especies metálicas sobre la alúmina. En la Figura 4 se presentan los perfiles de H_2 -TPR. En general para todos los catalizadores se observan dos señales de reducción a diferentes temperaturas. El primer evento (entre 350°C-550°C) se asocia al primer paso de reducción de las especies de molibdeno octaédricas Mo^{6+} a Mo^{4+} debido a la débil interacción entre las estructuras poliméricas del Mo y la Al_2O_3 [12] y el segundo evento (entre 750°C-

950°C) se atribuye a la completa reducción del molibdeno que interacciona fuertemente con el soporte. El hombro observado entre 550°C-750°C es atribuido a la presencia de fases cristalinas intermedias reducibles de especies ortorrómicas de MoO_3 y $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, debido a la fuerte interacción de las especies de Mo con el soporte y a la reducción total de las especies de Ni^{2+} sobre el soporte [13]. El porcentaje de óxidos de níquel y molibdeno reducidos se estimó a partir del consumo de H_2 . Considerando que todas las especies en el soporte están como óxidos de MoO_3 y NiO , es posible concluir que todos los catalizadores alcanzan cerca del 100% de la reducción de Ni y Mo. En los perfiles H_2 -TPR se puede observar un corrimiento de los picos de reducción a alta temperatura para el catalizador

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores

| | Identificación | S_{BET} (m ² /g) | S_{micro} (m ² /g) | S_{meso} (m ² /g) | V_{Total} (cm ³ /g) | NiO (%p/p) | MoO_3 (%p/p) |
|---------------|---|---|---|--|--|---------------|--------------------------|
| Catalizadores | NiMo/HZ β eta135x24-Al ₂ O ₃ | 262 | 104 | 158 | 0.39 | 0.7 | 13 |
| | NiMo/HZ β eta135x48-Al ₂ O ₃ | 318 | 134 | 184 | 0.47 | 0.7 | 12 |
| | NiMo/HZ β eta135x48a-Al ₂ O ₃ | 392 | 167 | 224 | 0.48 | 0.7 | 13 |
| | NiMo/HZ β eta135x144-Al ₂ O ₃ | 294 | 138 | 157 | 0.46 | 0.7 | 13 |
| | NiMo/HZ β eta135x168-Al ₂ O ₃ | 295 | 130 | 165 | 0.38 | 0.7 | 13 |

La acidez de los catalizadores medida por NH_3 -TPD (ver información suplementaria Tabla S3) varía con la misma tendencia que para las zeolitas, sin embargo, el catalizador basado en la zeolita HZ β eta135x48a presenta mayor acidez, contrario lo que sucede con la acidez de las zeolitas presentada en la Tabla 5 donde la zeolita con mayor acidez es la zeolita HZ β eta135x48. La diferencia de acidez para estos catalizadores se debe probablemente a la localización, en mayor medida, de los cationes

NiMo/HZ β eta135x48a indicando mayor interacción de las especies metálicas con el soporte.

Actividad catalítica

En general, bajo las condiciones experimentales utilizadas para realizar las pruebas catalíticas, los materiales presentan un comportamiento estable durante todo el tiempo de

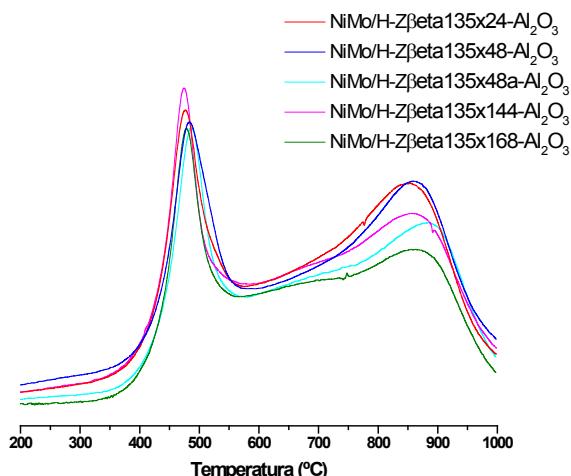


Figura 4. Perfiles H_2 -TPR para los catalizadores

reacción (ver información suplementaria Figura S2). La tendencia de conversión para los catalizadores es la siguiente: $NiMo/H-Z\beta\etata135x48a-Al_2O_3 > NiMo/H-Z\beta\etata135x168-Al_2O_3 > NiMo/H-Z\beta\etata135x48-Al_2O_3 > NiMo/H-Z\beta\etata135x24-Al_2O_3$. Esta tendencia en la conversión está relacionada con la acidez medida por desorción de amoníaco (ver información suplementaria Figura S3), lo cual indica que aquellos catalizadores que tiene mayor cantidad de sitios ácidos son mejores en la reacción catalítica. Una relación similar es encontrada entre la conversión y área total BET tanto para las zeolitas como para sus catalizadores correspondientes, indicando como el aumento en el área, en especial área mesoporosa, supone mayor acceso de las moléculas del gasóleo a los sitios ácidos. Adicionalmente, aquellos catalizadores que presentan mayor interacción metal-soporte (según resultados obtenidos por H_2 -TPR) muestran mejor actividad catalítica, indicando que el sitio activo formado entre metal-soporte tiene mayor influencia en la actividad de hidrocraqueo.

Los resultados de selectividad a destilados medios a diferentes porcentajes de conversión, muestran una relación directa con la acidez total, área y volumen de poro de las zeolitas y sus correspondientes catalizadores (ver información suplementaria Figura S4), siendo más notoria esta tendencia con la relación entre el área de mesoporo y área total de las zeolitas y con el área mesoporosa de los catalizadores, estas relaciones indican que a pesar de la presencia de mesoporos, la disminución en la selectividad es debida a que la acidez podría ser tan fuerte que facilita el craqueo de las moléculas hasta destilados ligeros.

En la Tabla 7 se presenta conversión, selectividad y rendimiento en destilados medios y

nafta después de 70 horas de reacción. En general los catalizadores presentan mayor selectividad y rendimiento a destilados medios que a nafta, lo que indica la alta capacidad de los catalizadores para obtener hidrocarburos en el rango deseado.

Conclusión

La ausencia de iones potasio en el gel de síntesis cambia la acidez y propiedades texturales como área y volumen de poro, como es el caso de la zeolita $Na-Z\beta\etata135x48a$. Una disminución en la cantidad de TEAOH del 50% produce un decrecimiento en igual proporción del contenido de aluminio en el sólido final, lo que confirma una vez más la capacidad de este catión para actuar como ion de compensación de carga y regulador del contenido de Al. A menor contenido de Al en el sólido final, mayor es la probabilidad de incorporar especies de aluminio tetraedral en la red, esto pudo observarse en las zeolitas, $H-Z\beta\etata135X144$ y $H-Z\beta\etata135X168$, donde por análisis químico se encontró menor cantidad de aluminio, pero por ^{27}Al MAS NMR se observó mayor proporción de especies $AlT_{(2)} + AlT_{(3)}$, lo que explicaría su mejor comportamiento catalítico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por la Universidad de Antioquia, Ecopetrol y Colciencias.

Referencias Bibliográficas

- [1] B. Delmon and G. F. Froment, "Hydrocracking in the Year 2000: A strong interaction Technology Development and Market Requirements," in *Hydrotreatment & Hydrocracking of Oil Fractions*, 2000.
- [2] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, and S. Mintova, "Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 189, pp. 11–21, 2014.
- [3] Farlán Taborda, "Síntesis de zeolita beta mediante sustitución isomórfica y secado de geles como mecanismos directores de estructura," 2012.
- [4] M. A. Camblor and J. Pérez-Pariente, "Zeolite Beta," in *Verified syntheses of zeolitic materials*, 2001, p. 115.
- [5] "International Centre for Diffraction Data ICDD, powder diffraction file PDF-4 (2008)."
- [6] M. A. Camblor and J. Pérez-Pariente, "Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions," *Zeolites*, vol. 11, pp. 202–210, 1991.

Tabla 7. Conversión, selectividad y rendimiento después de 70h de reacción

| Catalizadores | Conversión (%) ^(a) | Selectividad (%) ^(a) | | Rendimiento (%) ^(a) | |
|--|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------|
| | | Destilados Medios ^(b) | Nafta ^(c) | Destilados Medios | Nafta |
| NiMo/H-Z β eta135x24-Al ₂ O ₃ | 9 | 79 | 13 | 7 | 1 |
| NiMo/H-Z β eta135x48-Al ₂ O ₃ | 17 | 57 | 20 | 9 | 3 |
| NiMo/H-Z β eta135x48a-Al ₂ O ₃ | 24 | 17 | 22 | 4 | 5 |
| NiMo/H-Z β eta135x144-Al ₂ O ₃ | 16 | 49 | 18 | 8 | 3 |
| NiMo/H-Z β eta135x168-Al ₂ O ₃ | 19 | 66 | 24 | 13 | 5 |

(a) Valores promedio después de 70 h de reacción.

(b) Destilados medios: T.E entre 180–370 °C

(c) Nafta: T.E entre IPB–180 °C

- [7] J. Perez-Pariente, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, "Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions," *Zeolites*, vol. 8, pp. 46–53, Jan. 1988.
- [8] S. M. Maier, A. Jentys, and J. A. Lercher, "Steaming of Zeolite BEA and Its Effect on Acidity: A Comparative NMR and IR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 8005–8013, Apr. 2011.
- [9] R. Hajjar, Y. Millot, P. P. Man, M. Che, and S. Dzwigaj, "Two Kinds of Framework Al Sites Studied in BEA Zeolite by X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, NMR Techniques, and V Probe," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 20167–20175, Dec. 2008.
- [10] M. a. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, "Characterization of nanocrystalline zeolite Beta," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 59–74, Dec. 1998.
- [11] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, and S. Valencia, "Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite," *J. Catal.*, vol. 179, pp. 537–547, 1998.
- [12] J. L. J. L. Brito, "Reducibility of Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study," *J. Catal.*, vol. 139, pp. 540–550, 1993.
- [13] K. Al-Dalama and A. Stanislaus, "Temperature programmed reduction of SiO₂–Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 67–74, Jun. 2011.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 42. N°3, Septiembre - Diciembre 2019, pp. 104 -151

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Septiembre de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela***

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve