

EFFECTO DE LA MESOPOROSIDAD INDUCIDA E IMPREGNACIÓN CON Cu^{2+} DE ZEOLITAS ZSM-5 EN LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE PROPANO

INDUCED MESOPOROSITY EFFECT AND IMPREGNATION WITH Cu^{2+} OF ZSM-5 ZEOLITES IN OXIDATIVE DEHYDROGENATION REACTION OF PROPANE.

Juan C. Arroyave, Stiven Carmona, Johana Arboleda, Adriana Echavarría

Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 19 de 2013

*Correspondencia del autor .Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

E-mail: aechavar@udea.edu.co

Resumen

En este trabajo se preparó la zeolita ZSM-5 por método hidrotérmico y posteriormente se modificó mediante lixiviación e impregnación con Cu^{2+} , los materiales obtenidos fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano (DHOP). La lixiviación se llevó a cabo con una solución de NaOH, buscando extraer silicio de la estructura de la zeolita con el fin de crear mesoporos y evitar problemas difusionales. La impregnación del material se realizó con diferentes porcentajes de cobre (3% y 5%), con el fin de evaluar el efecto del metal en el rendimiento de la reacción. En los estudios catalíticos se observó que el efecto conjugado de mesoporosidad e impregnación de cobre mostró un mejor rendimiento a bajas temperaturas con respecto a su precursor.

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa, propano, ZSM-5 mesoporosa, impregnación cobre.

ABSTRACT:

In this paper we prepared zeolite ZSM-5 by hydrothermal synthesis and subsequently modified through leaching and impregnation with Cu^{2+} . The materials were evaluated in the reaction of oxidative dehydrogenation of propane (DHOP). The leaching were carried out with NaOH solution applied to create mesopores and avoid diffusional problems in the catalyst. The impregnation of the material were carried out with different percentages of copper (3 and 5%), in order to improve the performance of the materials in the reaction. In catalytic studies found that the combined effect of mesoporsosity and impregnation of copper showed better performance to low temperatures over its parent material.

Keywords: Oxidative dehydrogenation, propane, Mesoporous ZSM-5, copper impregnation.

INTRODUCCIÓN:

La demanda de olefinas para la producción de polímeros y, en consecuencia, para la fabricación de un gran número de productos básicos de uso diario, ha ocasionado una alta demanda de hidrocarburos derivados del petróleo, especialmente del propileno que es una de las principales materias primas para la síntesis de polipropileno, materiales plásticos y otros productos. Este hecho por sí mismo ha originado que los procesos tradicionales para la producción de alquenos, como la deshidrogenación catalítica no oxidativa, el craqueo en lecho fluidizado, el craqueo de la nafta entre otros, sean insuficientes para suplir la demanda de este producto en específico (1). Es así que la búsqueda de alternativas para la producción de propileno es imperativa, y procesos como la deshidrogenación oxidativa de propano (DHOP) toman un lugar importante dentro de este marco. La alta exotermicidad de esta reacción facilita la operación a bajas temperaturas en comparación con los procesos tradicionales (2). No obstante existen algunos problemas relacionados a esta reacción como lo es la alta reactividad de las olefinas formadas que entran en competencia con el alcano y que se deben primordialmente a problemas asociados con limitaciones difusionales al interior del catalizador. La obtención de un material catalítico apropiado se convierte de esta forma en uno de los puntos estratégicos de la reacción.

Se han llevado a cabo variedad de investigaciones en DHOP con diferentes catalizadores como óxidos mixtos, molibdatos e incluso materiales tipo zeolita se han evaluado en esta reacción (3), con el fin de mejorar el rendimiento de esta. Las formulaciones basadas en óxidos de vanadio y molibdeno, e incluso otras basadas en Cr, Co, Mn, Zr o Ni, han mostrado buenos rendimientos, reportando valores entre un 24 y 30% (4 - 6). Sin embargo y debido al papel que desempeñan en numerosos procesos catalíticos, las zeolitas son particularmente atractivas como catalizadores en diversas reacciones, debido a que presentan propiedades interesantes como alta área superficial, selectividad de forma y la inherente acidez del material que se puede modular mediante la incorporación de especies metálicas, mientras se reducen inconvenientes relacionados con la desactivación del catalizador y la formación de productos no deseados(7,8). Dentro de las posibles estrategias que permiten mejorar el rendimiento de materiales catalíticos tipo zeolita en este tipo de reacción, se encuentra la incorporación de mesoporos dentro de la red estructural que ayude a eliminar las limitaciones difusionales tanto de los productos de reacción como de la misma molécula

de partida. Por otro lado la incorporación de especies metálicas, como el cobre atraen gran interés en esta reacción debido a sus propiedades oxido-reductoras, que en combinación con las propiedades texturales y químicas de las zeolitas propician la activación de los alcanos a temperaturas bajas (9).

En este trabajo se evaluó la influencia de la lixiviación con NaOH para la creación de mesoporos dentro de la red estructural de la zeolita ZSM-5 y el efecto de la impregnación con cobre en la evaluación catalítica de deshidrogenación oxidativa de propano para la producción de propileno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis

Las zeolitas fueron sintetizadas por el método hidrotérmico, proceso que consiste en la formación de un gel y su posterior cristalización en un reactor batch mediante el calentamiento y presurización autógena del sistema. La formación del gel se realizó mediante la disolución en agua desionizada del hidróxido de sodio (NaOH Merck) y la fuente de aluminio (NaAlO₂ Riedel-deHaen), al cual posteriormente se incorpora la fuente de silicio (ludox sílica 30% peso Sigma-Aldrich) a través del goteo continuo del reactivo y bajo agitación constante. Pasado un tiempo de agitación adecuado en el cual se observó la formación de un gel viscoso, se procedió a la adición de una amina cuaternaria que actúa como agente estructurante del esqueleto zeolítico (bromuro de tetrapropilamonio MERK) el cual se deja en agitación durante un tiempo prudencial. La cristalización del gel se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón una estufa de convección marca Memmert tipo U40 para su cristalización. Para conferir mesoporosidad en la zeolita, esta se puso en contacto con soluciones acuosas 0.2M de NaOH, y se mantuvo en agitación a 65°C durante 0.5, 1 y 1.5 horas. La relación fue 0.03 ml NaOH 0.2 M/gr zeolita. Para la impregnación con cobre, las zeolitas lixiviadas se pusieron en contacto con soluciones de (Cu(NO₃)₂.3H₂O), al 3 y 5 %. De esta manera se obtuvieron 6 materiales, los cuales fueron calcinados a una temperatura de 550°C en una mufla Fisher–Scientific Isotemp.

Caracterización

Para la caracterización de los materiales se usaron diferentes técnicas. Para determinar la fase y tipo de estructura del material se usó difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro marca Rigaku, operado a 40KVA y 35

mA, realizando las corridas en un intervalo de $3-40^\circ$ en 2 theta a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. El análisis químico para los metales Si, Al y Cu se realizó en un espectrómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific ice 3000. Los análisis térmicos, se efectuaron en un equipo TA Instruments Hi-Res TGA 2950 en atmósfera de nitrógeno entre 30 y 800°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; y por medio de la adsorción y condensación de nitrógeno se determinó el área específica y la distribución de tamaño de poro de los materiales, en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

Catálisis

El análisis de los productos de reacción en DHOP se llevó a cabo en un cromatógrafo SHIMADZU GC-9A utilizando un detector TCD y columnas Molecular Sieve 5A (MS) y Porapack Q (PQ), conectado en línea al sistema de reacción. La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo, instalado de manera vertical, con diámetro interno de 0.5 cm y una longitud de 40 cm. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con los catalizadores calcinados a 550°C usando una relación molar de la mezcla reaccionante Propano/Oxígeno de 2:1, en un intervalo de temperaturas de $250-550^\circ\text{C}$ a una velocidad espacial de $50\text{ ml}/\text{min g}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron 6 diferentes catalizadores, los cuales se codificaron de la siguiente manera Cu-ZSM-5-0.5 (3), Cu-ZSM-5-0.5 (5), Cu-ZSM-5-1 (3), Cu-ZSM-5-1 (5), Cu-ZSM-5-1.5 (3), Cu-ZSM-5-1.5 (5), ZSM-5. De lo cual (0.5, 1 y 1.5) corresponden a los tiempos de lixiviación en horas y (3, 5) corresponde al porcentaje de cobre presente en la zeolita.

Caracterización

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X y su comparación con el patrón de referencia extraído de la base de datos PDF4 [10]. Los difractogramas confirman la formación de la fase MFI propia de la zeolita corroborando la obtención de la estructura de la zeolita ZSM-5, y que esta se conservó luego de las modificaciones post-síntesis tanto en la lixiviación parcial con NaOH como en las impregnaciones con cobre.

El análisis térmico de los materiales (Figura 2) muestra un evento entre $25-350^\circ\text{C}$ atribuido a: (i) pérdida de agua físicamente adsorbida ($25-120^\circ\text{C}$) y (ii) pérdida de agua de cristalización ($>120^\circ\text{C}$). Esta pérdida es ligera-

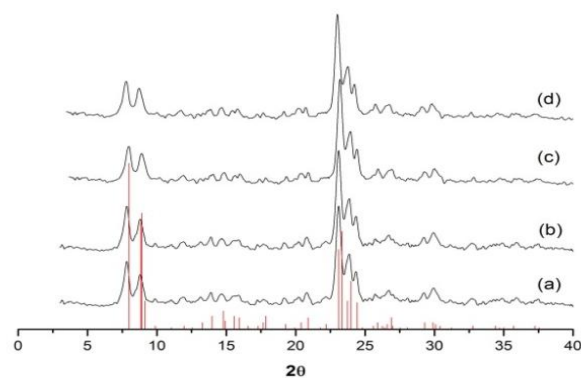


Figura 1. Difractograma de rayos X a) ZSM-5. b) ZSM-5-0.5 h. c) ZSM-5 1. d) ZSM-5 1.5

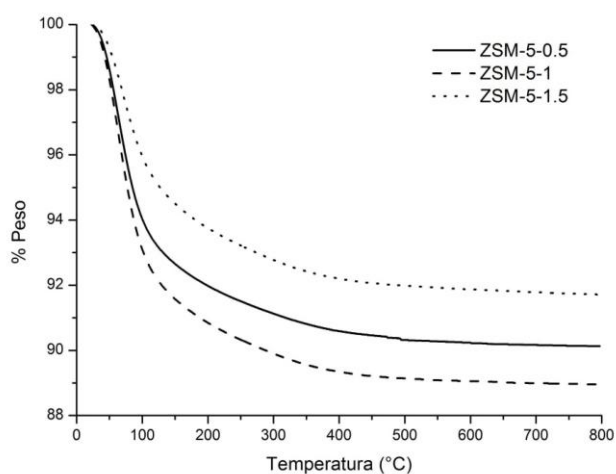


Figura 2. Análisis Termo gravimétrico

mente menor en materiales con una alta relación Si/Al debido a su alta naturaleza hidrofóbica (11).

La Tabla 1 contiene los resultados del análisis de absorción atómica. El contacto de la zeolita con las soluciones de NaOH produjo efectos desaluminizantes en la estructura de esta, lo cual afecta directamente su fuerza ácida e hidrofóbica como se observó en los análisis térmicos. No obstante se puede observar que simultáneamente se produjo la disminución en el contenido de silicio, siendo en la lixiviación de 1.5 horas donde se alcanza un porcentaje de desilicación mayor. En la tabla también podemos encontrar los porcentajes de cobre impregnados en las zeolitas, los cuales se encuentran dentro de los rangos esperados.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización por fisisorción de N_2 , para los catalizadores lixiviados. Los materiales reportan valores de área superficial entre ($300-400\text{ m}^2/\text{g}$) acorde a lo reportado en la literatura para sólidos con la estructura de la zeolita

Tabla 1. Porcentajes de silicio, cobre y aluminio, obtenidos por absorción atómica de rayos x

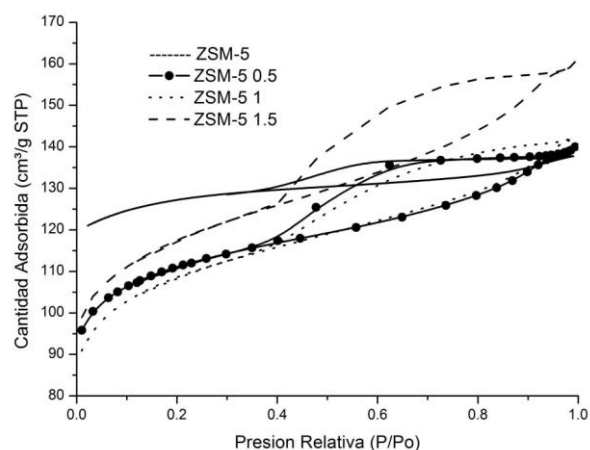
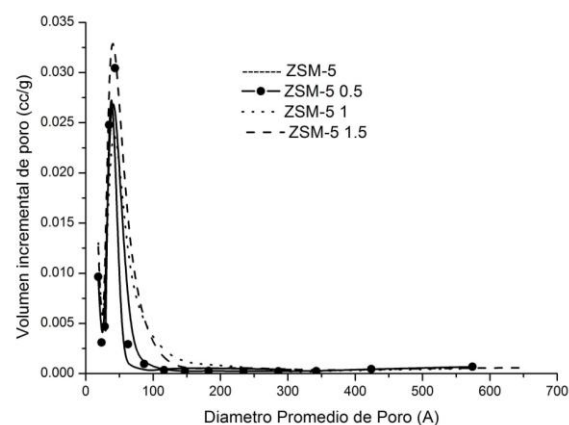
Muestra	% Cu	% Si	% Al
Cu-ZSM-5 0.5 (3)	2.96625058	48.967572	0.7030666
Cu-ZSM-5 0.5 (5)	5.81241363		
Cu-ZSM-5 1 (3)	2.91293819	48.801221	0.70611806
Cu-ZSM-5 1 (5)	5.03341121		
Cu-ZSM-5 1:5 (3)	4.19636485	46.174675	0.66024638
Cu-ZSM-5 1:5(5)	4.81565875		
ZSM-5		48.238928	0.83890937

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores lixiviados

	AREA TOTAL BET (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cm ³ /g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (Å)	VOLUMEN DE MICROPORO (cm ³ /g)	AREA DE MICROPORO (m ² /g)	AREA SUPERFICIAL EXTERNA (m ² /g)
ZSM-5-0.5	372.5967	0.214709	34.384	0.12671	269.7535	102.8432
ZSM-5-1	366.4354	0.218748	35.443	0.113671	242.6657	123.7697
ZSM-5-1:5	396.4989	0.245863	36.082	0.121131	255.3343	141.1646
ZSM-5	430.83	0.23	37.37	0.13	256.49	174.34

ZSM-5 (12). Puede notarse que en general para los materiales lixiviados las áreas disminuyen a medida que el tiempo de contacto con la solución de NaOH es menor, hecho que puede atribuirse a la generación de mesoporos dentro de la estructura. Por otra parte y como consecuencia de la introducción de mesoporosidad el área externa superficial incrementa a medida que el tiempo de contacto aumenta, incremento que se debe a la disminución del volumen del microporo.

En la Figura 4 se muestra la distribución de tamaño de poro para el precursor y los materiales lixiviados. Para los materiales lixiviados, se observa un pico pronunciado entre 30 y 40 Å, que disminuye su intensidad a medida que estos se exponen a tiempos menores de lixiviación, debido probablemente a la poca cantidad de mesoporos formados dentro de la estructura. En la Figura 3, se muestran las Isotermas de adsorción de N₂ para la ZSM-5-(0.5-1, 1.5) y la ZSM-5. Para el precursor, las isotermas de adsorción pertenecen al tipo I, correspondiente a materiales microporosos con área externa menor al área de los microporos. La histéresis es de tipo H4, también típica de este tipo de materiales que tienen una distribución de poro uniforme. Por otra parte las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales lixiviados se clasifican como tipo II, típica de materiales que poseen mesoporosos o macroporos, donde se presenta histéresis del tipo H2 con una distribución de poro poco uniforme (13).

**Figura 3.** Isotermas de adsorción de N₂**Figura 4.** Distribución del tamaño promedio de poro de los catalizadores

Pruebas Catalíticas

En la Figura 5 se muestra la actividad catalítica de los materiales lixiviados y su comparación con la zeolita ZSM-5 sin tratamiento. Se observa que a temperaturas inferiores a 350 oC la conversión (Figura 5 a) por parte de la zeolita ZSM-5-0.5 es superior a los demás materiales, hecho que se atribuye a la alta área de microporo que presenta este material. Sin embargo a temperaturas superiores y a pesar del aumento de la energía cinética de las moléculas de propano, que causa una mayor dispersión molecular y un mayor contacto entre el alcano y los sitios activos del catalizador, la conversión disminuye de manera significativa, inclusive menor que la del precursor debido quizás al bajo volumen de microporo que no permite un mayor contacto entre el propano y los sitios activos de la zeolita a altas temperaturas. Por otra parte, los materiales ZSM-5-1 y ZSM-5-1.5 muestran en todo el rango de temperaturas conversiones menores a su precursor, hecho que se atribuye a sus bajas áreas y volúmenes de microporos que reportan en comparación con su precursor. En cuanto a la selectividad hacia propileno (Figura 5 b), a temperaturas inferiores a 300oC solo la zeolita ZSM-5 sin modificar presenta formación de propileno a esta temperatura, debido al mayor volumen de microporo que este material muestra y que causa que el propano tenga un mayor tiempo de contacto en el interior del material. No obstante a temperaturas superiores a 400 oC los materiales lixiviados muestran ser superiores en cuanto a la selectividad con respecto a su precursor, y alcanzan sus máximos en el rango de temperaturas entre 450 y 500 oC. Este hecho se debe a la relación que existe entre el área del microporo y el área superficial externa que permite por una

parte una mayor oligomerización de los productos (área del microporo) que luego posiblemente se craquearía en la superficie externa del material.

En la Figura 6 se aprecian los valores obtenidos en la conversión de los materiales lixiviados e impregnados con cobre al 3 y 5 % (Figura 6 (a,b) respectivamente), y su comparación con respecto al precursor. Es interesante observar el efecto que tuvo la impregnación de cobre sobre la actividad catalítica de las zeolitas lixiviadas. Su incorporación promovió de manera positiva la conversión de los materiales lixiviados (Figura 6) a temperaturas por debajo de 450oC, evidenciando, una disminución alrededor del 2% en la conversión de las zeolitas a medida que se aumentó la cantidad de cobre dentro de los materiales para todo el rango de temperaturas. El efecto de la incorporación de cobre sobre los materiales lixiviados muestra que menores cantidades del metal inducen una mejor conversión, esto debido a que a medida que se aumenta el contenido del metal, este puede afectar el acceso a los microporos de la zeolita.

En cuanto a la selectividad hacia propileno en la Figura 7, se puede observar que la proporción de propileno obtenido con los materiales lixiviados e impregnados no supera los porcentajes obtenidos por sus precursores, por el contrario aumentó la selectividad a dióxido de carbono en la reacción. No obstante se puede observar que los materiales lixiviados e impregnados muestran selectividad hacia el compuesto de interés por debajo de los 300°C, temperatura a la cual la ZSM-5 no mostró actividad.

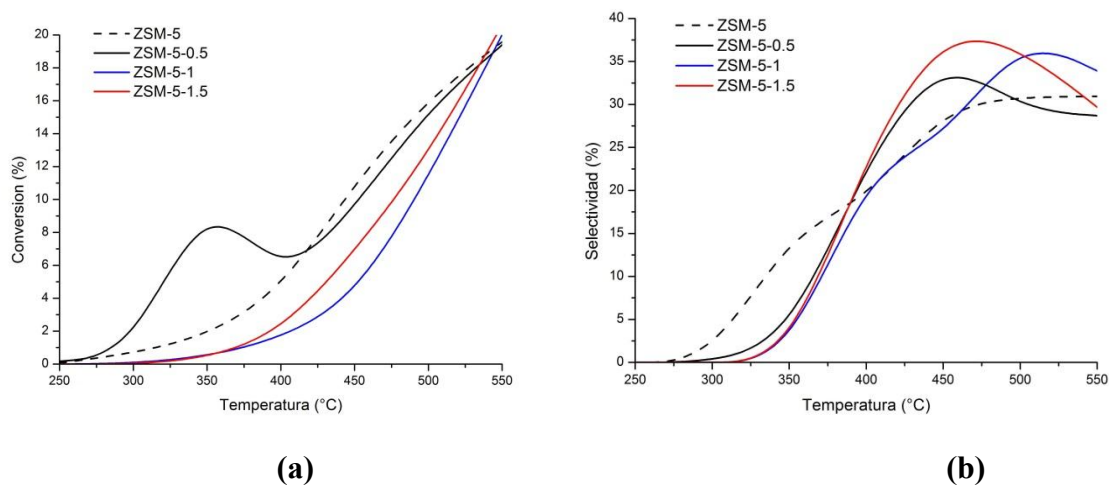


Figura 5. Actividad Catalítica de los catalizadores desecados (a) Conversión (b) Selectividad

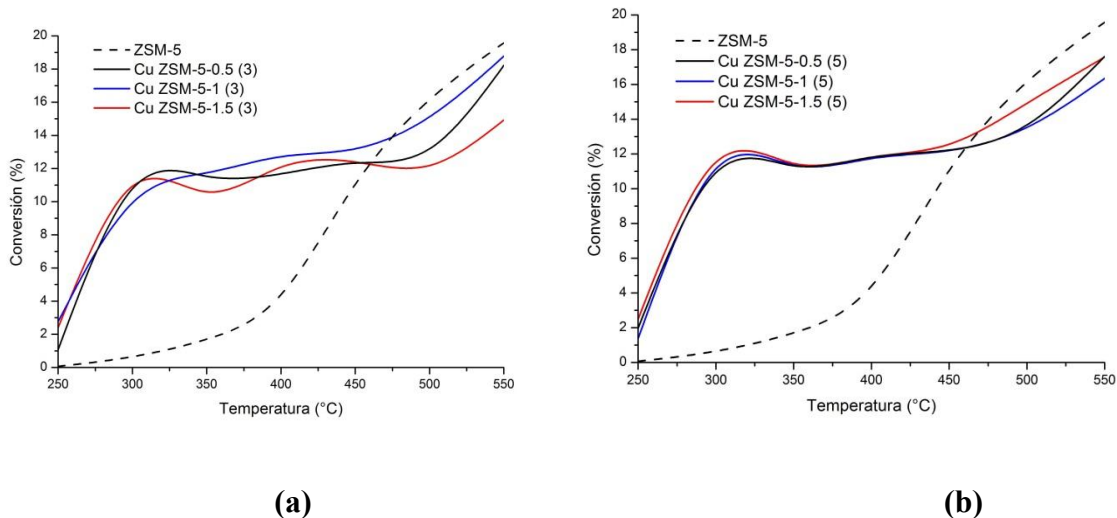


Figura 6. Conversión Catalizadores (a) Impregnados al 3% (b) Impregnados al 5%

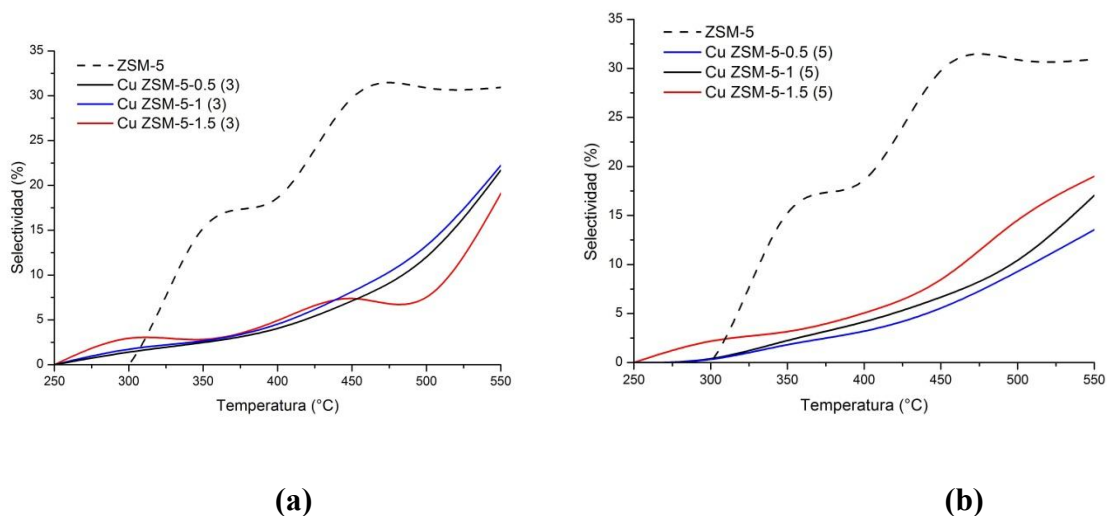


Figura 7. Selectividad Catalizadores (a) Impregnados al 3% (b) Impregnados al 5%

CONCLUSIONES

La zeolita ZSM-5 fue sintetizada exitosamente manteniendo la cristalinidad de la fase MFI luego de modificar propiedades texturales en el material y la composición química mediante lixiviaciones con NaOH e impregnaciones con cobre respectivamente. El efecto que poseen estas variaciones sobre la actividad catalítica de esta zeolita en la reacción de DHOP, demostró que aumentando el acceso a los microporos e impregnando cobre en la estructura de la zeolita ZSM-5 se logra mejorar la conversión a temperaturas menores a 400 °C. No obstante con respecto a la selectividad, y a pesar de que un efecto similar se evidenció a temperaturas menores a 300 °C, la selectividad disminuyó drásticamente en comparación con sus precursores. Sin embargo, a altas temperaturas el efecto de la impregnación en la

selectividad fue contraproducente, debido a la disminución en el acceso a los poros, además de que el cobre tiene un efecto oxidante que estimuló la oxidación del alcano a CO₂.

Una característica textural importante que influye en la actividad catalítica de estos materiales resultó ser el volumen de poro y el área del microporo, propiedades relacionadas con la selectividad de forma de la zeolita, que permitió obtener una mejor conversión de propano a bajas temperaturas con respecto a la zeolita sin modificar. Por otro lado el área superficial externa, jugó un papel importante en la selectividad de los productos, ya que a mayor área superficial se propiciaba el craqueo por un lado del propano o posibles oligómeros formados durante el transcurso de la reacción y que algunos casos se traduciría en mayor producción de propileno y etileno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Buonomo, F.; Sanfilippo, D. y Trifiro, F. "Dehydrogenation reactions". Handbook of Heterogeneous Catalysis; Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1997; 5, 2140–2151
2. Baerns, M. y O. Buyevskaya."Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks". Catalysis Today, 1998; (45),13-22.
3. D. Creaser, B. Andersson, R.R. Hudgins y P.L. Silverston. "Oxygen partial pressure effects on the oxidative dehydrogenation of propane". Chemical Engineering Science 1999; 54 (20), 4365–4370.
4. Lopez Nieto, J.M.; J. Soler, P. Concepción, J. Herguido, M. Menendez, J. Santamaria. "Oxidative Dehydrogenation of Alkanes over V-based catalysts: Influence of Redox properties on Catalytic Performance". Journal of Catalysis, 1999; 185,324-332
5. D. Wolf, O.V. Buyevskaya, M. Baerns. "An evolutionary approach in the combinatorial selection and optimization of catalytic material". Applied Catalysis. A 2000; (200), 63-77.
6. Kubacka, A., Włocha, E., Sulikowski, B., Valenzuela, R.X., & Cortés Corberán, V. "Oxidative dehydrogenation of propane on zeolite catalysts". Catalysis Today 2000; 61 (1-4), 343–352.
7. Larsen, S.C. "Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications". Journal of Physical Chemistry C. 2007; 111 (50), 18464–18474.
8. [8] Van Grieken, R., Escola, J. M., Moreno, J., & Rodriguez, R. "Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporousaluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites". AppliedCatalysis A: General 2006; 305 (2), 176-188.
9. Bulanek, R., Kaluzova, A., Setnicka, M., Zukal, A. y Cicmanec. "Study of vanadium based mesoporous silicas for oxidative dehydrogenation of propane and n-butane." Catalysis Today 179, 149-158; 2012.
10. Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF4.
11. Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M.R. (2008). "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size". Crystal Research and Technology 2008; (43), 1300-1306
12. International Zeolite Association Database International Zeolite Association. <http://www.izastructure.org/database/> 2009.
13. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzolac, B. Venturelli. "Surface area and pore texture of catalysts". Catalysis Today 1998; (41), 207-219.