INGENIERIA QUIMICA

Influence of variations Si/Al ratio and crystal size of ZSM-5 in oxidative dehydrogenation of propane

CHEMICAL ENGINEERING

Influencia de la relación Si/Al y del tamaño de cristal de la zeolita ZSM–5 en deshidrogenación oxidatíva de propano

Verónica Muñoz*, Juan C. Arroyave*, Johana Arboleda*, Adriana Echavarría* §

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

§ veronica.munozlondono@gmail.com, j.arroyavemanco@gmail.com, jocare@gmail.com, aechavar@udea.edu.co

(Recibido: Diciembre 15 de 2011- Aceptado: Noviembre 19 de 2012)

Resumen

La deshidrogenación oxidativa de propano (DHOP) es una reacción importante en la industria química para la producción de propeno. En el presente trabajo se modificó la morfología de la zeolita ZSM-5 mediante la variación de las condiciones de cristalización y relación Si/Al en el gel de síntesis, obteniéndose 5 materiales con los cuales se buscó mejorar la actividad catalítica en la reacción DHOP. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X, análisis térmico y químico, microscopia electrónica de barrido y área BET. En los estudios catalíticos se observó una mejor actividad a bajas temperaturas, favorecida por un mayor contenido de Al en la estructura y un menor tamaño de cristal, alcanzando valores máximos de conversión y selectividad de 16% y 30% respectivamente.

Palabras clave: *Actividad catalítica, Estabilidad, Morfología, Propeno, Zeolitas*

Abstract

The oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) is an important reaction in the chemical industry for the production of propylene. In this paper, morphology of ZSM-5 has been modified varying the crystallization conditions and Si/Al ratio in the synthesis gel. Five materials were obtained to improve the catalytic activity in the reaction ODHP. Synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, thermal and chemical analysis, scanning electron microscopy and BET area. Catalytic studies showed better activity at low temperatures, for materials with higher content of Al in the structure and smaller crystal size, reaching maximum values of conversion and selectivity of 16% and 30% respectively.

Keywords: *Catalytic activity, Morphology, Propene, Stability, Zeolites*

1. Introducción

La demanda de olefinas para la producción de polímeros y fabricación de un gran número de productos básicos de uso diario, ha ocasionado una alta demanda de hidrocarburos derivados del petróleo. El propileno es una de las principales materias primas para la síntesis de polipropileno, materiales plásticos y otros productos ICISIS (2011). Los procesos existentes para la producción de propeno no abastecen dicha demanda, debido a las bajas conversiones y selectividades en algunos de ellos y a las limitaciones termodinámicas presentadas por otros. La deshidrogenación oxidativa de propano (DHOP) es considerada como una ruta potencial para la obtención de propeno, debido a que la presencia de oxígeno evita la coquización y extiende la actividad del catalizador, con lo que se pueden vencer las limitaciones termodinámicas que se presentan en la reacción de deshidrogenación directa de propano. El reto en la DHOP es el desarrollo de un catalizador capaz de activar el enlace C–H a temperaturas relativamente bajas, evitando la oxidación de propeno a productos indeseables Karakoulia et al. (2009), esto debido a que las moléculas formadas son mucho mas reactivas que los materiales de partida. Este inconveniente esta ligado íntimamente con el diseño de un catalizador selectivo que aumente el rendimiento de la reacción, y pesar de que un gran número de catalizadores como óxidos mixtos, molibdatos y materiales tipo zeolita se han evaluado en esta reacción Kubacka et al. (2000), ninguno de ellos hasta el momento ha logrado un comportamiento eficaz. No obstante la actividad catalítica de los materiales zeolíticos está asociada a propiedades como sus altas áreas superficiales, tamaño y selectividad de forma de los canales y la inherente acidez Giannetto (1990) que es posible modularla mediante iones intercambiables, presenta sin duda una de las mayores ventajas para su uso como catalizador en este tipo de reacciones**.** Ahora los esfuerzos están enfocados en la modificación de estas propiedades con el objetivo de reducir inconvenientes relacionados con la desactivación del catalizador y formación de productos no deseados Van Grieken et al. (2006). Dentro de las posibles estrategias para modificar dichas propiedades, se encuentra la modificación del tamaño de cristal a través de la variación en las condiciones de cristalización y relación Si/Al Larsen (2007). Al respecto, se ha evaluado la actividad catalítica de la zeolita Fe-BEA en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, encontrándose que los catalizadores con menor tamaño de cristal presentan mejores rendimiento a propileno Sathu et al. (2008). En el presente trabajo se sintetizaron y posteriormente evaluaron cinco catalizadores tipo zeolita de la fase MFI tipo ZSM-5 en la reacción de DHOP, con el objetivo de determinar la influencia del tamaño del cristal y la relación Si/Al de estos materiales en la obtención de propileno.

2. Metodología

2.1 Síntesis

Los materiales se sintetizaron hidrotérmicamente disolviendo la fuente de aluminio, aluminato de sodio ($NaAlO_2$ Riedel–deHaen) y el agente mineralizante hidróxido de sodio (NaOH Merck) en agua desionizada. La fuente de silicio se adicionó lentamente y se dejó bajo agitación constante por un determinado tiempo (tiempo añejamiento). Posteriormente se agregó agente estructurante con el fin de controlar la forma y el tamaño de los poros de esta zeolita. El gel se introdujo en un reactor batch sin agitación, de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y se llevó a una estufa de convección marca Memmert tipo U40 para su cristalización. El sólido fue filtrado al vacío y lavado con agua desionizada hasta alcanzar un pH cercano a 7. Se varió la composición molar del gel de síntesis (*a* Na_2O: *b* Al_2O_3: *c* SiO_2: *d* TPaBr: *e* H_2O donde *a*: 3–8; b:1; c: 90–150; d: 4–10; e: 1100–2300). El tiempo y la temperatura de cristalización para cada material se vario entre 24-120 horas y 165-190°C respectivamente. Posteriormente los materiales fueron calcinados a una temperatura de 500°C en una mufla Fisher–Scientific Isotemp.

2.2 Caracterización

Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro marca Rigaku en un intervalo de (3–40°) en 2 thetas a

2 °/min. Los análisis térmicos se efectuaron en un equipo TA Instruments Hi-Res TGA 2950 y DTA 1600, en atmósfera de nitrógeno entre 30 y 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El análisis químico de los precursores se realizó en un espectrómetro de absorción atómica marca ThermoScientific ice 3000. Por medio de la adsorción y condensación de nitrógeno se determinó el área específica y la distribución de tamaño de poro, en un equipo Micromeritics ASAP 2020. También se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca Jeol JSM-6490LV con un detector de electrones retrodispersados de estado sólido multielementos con resolución de 3.0 nm.

2.3 Pruebas cataliticas

Los productos de reacción de DHOP se analizaron en un cromatógrafo de gases 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 realizaron 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 ºC a una velocidad espacial de 50 ml/min g.

3. Resultados y discusión

A partir de las síntesis hidrotérmicas realizadas se lograron obtener 5 catalizadores. Partiendo de la composición y de las condiciones de cristalización del material Na-ZSM-5, se realizaron modificaciones químicas y operacionales (Temperatura y tiempo) obteniéndose los materiales Na–ZSM–5–T1, Na–ZSM–5–T2, Na–ZSM–5–R1, Na–ZSM–5–R2

3.1 Caracterización

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X para los materiales obtenidos variando la composición molar, tiempo y temperatura de cristalización. Se observa que todos los materiales presentaron únicamente la fase MFI reportada en la base de datos PDF–4.ICDD (2009).

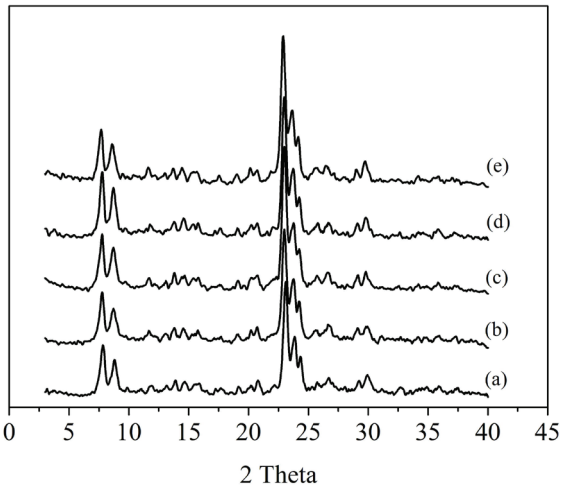

Figura 1. *Difractograma de rayos X para los materiales sintetizados a) Na-ZSM-5 (b) Na-ZSM-5-T1 (c) Na-ZSM-5-T2 (d) Na-ZSM-5-R1 (e) Na-ZSM-5-R2*

La morfología y el tamaño de los cristales pueden observarse en la figura 2. Los cristales presentan una morfología definida y uniforme en todos los casos, con hábito elipsoidal y cúbico. El tamaño del cristal se redujo al disminuir la temperatura de cristalización por debajo de 190 °C e incrementar el tiempo por más de 24 horas. Un efecto similar tomó lugar al variar la relación Si/Al, siendo más evidente la reducción en el tamaño del cristal al aumentar la cantidad de Al. No se observa la presencia de otras fases cristalinas diferentes a la MFI.

El análisis térmico de los catalizadores (Figura 3) muestra un evento entre 25–350°C atribuido a: (i) perdida de agua físicamente adsorbida (25–120°C) y (ii) perdida de agua estructural (>120 °C). Esta pérdida es ligeramente menor en materiales con una alta relación Si/Al debido a la disminución en su hidrofilicidad Gianneto (1990), Shirazi et al. (2008). En la figura 4 se observan una serie de eventos exotérmicos entre 350 y 500 °C debidos a la evolución del agente estructurante que se encuentran en los canales de la zeolita. Estas transformaciones reflejan la descomposición oxidativa de especies orgánicas ocluidas en la estructura de la zeolita Kotasthane. (1985). La presencia de los puntos

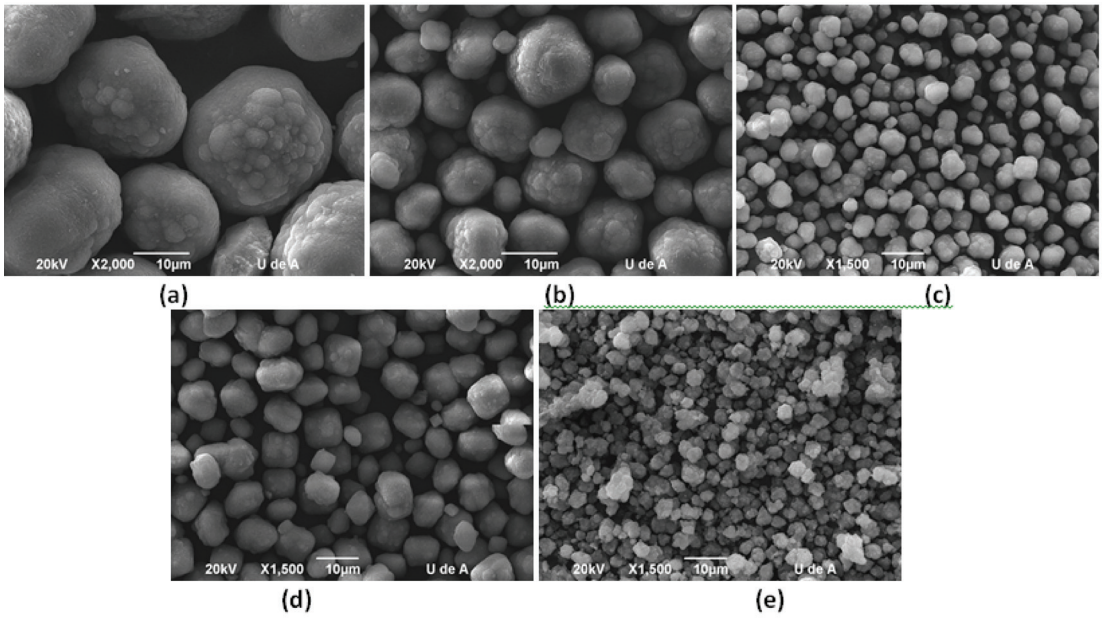

Figura 2. *SEM catalizadores (a) Na-ZSM-5 (b) Na-ZSM-5-T1 (c) Na-ZSM-5-T2 (d) Na-ZSM-5-R1 (e) Na-ZSM-5-R2*

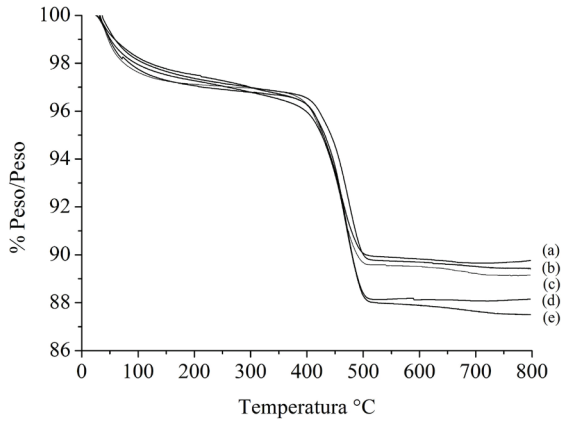

Figura 3. *Análisis termogravimétrico de los materiales (a) Na-ZSM-5 (b) Na-ZSM-5-R2 (c) Na-ZSM-5-R1 (d) Na-ZSM-5-T2 (e) Na-ZSM-5-T1*

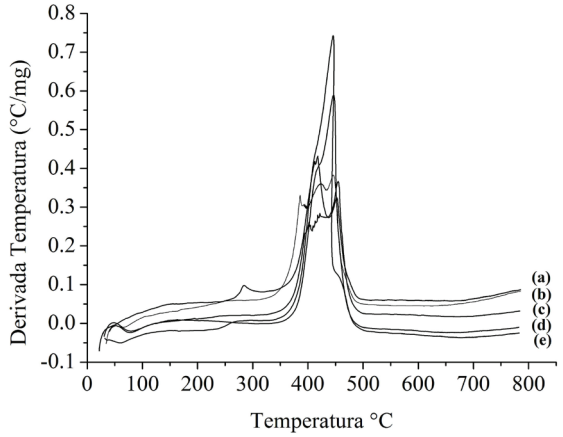

Figura 4. *Análisis térmico diferencial de los materiales (a) Na-ZSM-5-T2 (b) Na-ZSM-5-R1 (c) Na-ZSM-5 (d) Na-ZSM-5-R2 (e) Na-ZSM-5-T1*

de inflexión indica que este proceso es complejo debido probablemente a la interacción de los cationes orgánicos ubicados en los canales de la zeolita con la carga negativa de la estructura Kotasthane (1985).

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas y texturales de los catalizadores obtenidas por fisisorción de nitrógeno, análisis químico y SEM. El volumen de poro de los materiales modificados aumenta significativamente debido a la disminución en la temperatura de cristalización (Na–ZSM–5–T1 y Na–ZSM–5–T2) Giannetto (1990). Por otra parte el volumen de poro de los materiales aumentó con respecto a la Na–ZSM–5 debido a una posible sustitución isomórfica del silicio (Si^{4+}) por el aluminio (Al^{3+}), el cual tiene un radio iónico mucho mayor (53 pm) con respecto al del silicio (26pm) (Na–ZSM–5–R2) ó por defectos estructurales que puede introducir el aluminio dentro del poro de la zeolita (Na–ZSM–5–R1). Se observa además que el área externa aumenta para los materiales modificados, siendo evidente su incremento por la reducción en el tamaño del cristal.

Tabla 1. *Propiedades fisicoquímicas de los materiales*

	Si/Al	Tamaño de cristal (μm)	Área Total (m^2/g)	Volumen poro (cm^3/g)	Área Externa (m^2/g)
Na-ZSM-5	38,86	15-20	430,83	0,13	118,58
Na-ZSM-5T1	54,76	10	438,32	0,24	139,19
Na-ZSM-5-T2	56,98	5	446,42	0,26	135,80
Na-ZSM-5-R1	64,61	5-10	445,95	0,27	145,65
Na-ZSM-5-R2	35,77	<5	435,32	0,28	126,43

3.2 Pruebas catalíticas

En las figuras 5 y 6 se muestran los resultados de conversión y selectividad obtenidos. La conversión de estos materiales a temperaturas por encima de los 400°C fue entre un 4-6% mayor comparado con reportes publicados al respecto (referencia). El comportamiento catalítico en la conversión de propano de las zeolitas con tamaños de cristal de 20 y 5 μm, tiene una tendencia muy similar en todo el intervalo de temperaturas de reacción, mientras que para las zeolitas con un tamaño de cristal aproximado a 10 μm se presenta un decaimiento en la conversión por encima de los 440 °C. La mejor conversión a temperaturas inferiores de 500 °C se observó en el material con el menor tamaño de cristal y menor relación Si/Al (Na–ZSM–5–R2). Un hecho significativo resultó ser el volumen total de poro de los materiales, que mostró ser de gran influencia en la conversión de propano a temperaturas por debajo de 500 °C, debido a una mayor presencia de propano en el interior de los poros de la zeolita que facilita su reacción en los sitios activos. No obstante por encima de esta temperatura los materiales con una menor relación Si/Al, muestran un mejor grado de conversión, atribuido al mayor contenido de Al que aumenta la acidez de la zeolita, lo que permite un mayor ataque de los protones a los enlaces C-H del alcano Kubacka (2000).

Por otro parte los datos de selectividad, aunque no alcanzan los valores reportados en otros estudios Kubacka (2000), Sulikowski (1996), mostraron que la modificación en la relación Si/Al y el tamaño del cristal de la zeolita ZSM–5 aumenta la selectividad hacia propeno a temperaturas inferiores a 400 °C, hecho que se ajusta a los estudios realizados por diversos autores sobre deshidrogenación oxidativa de propano Kubacka (2000). Sin embargo por encima de esta temperatura se aprecia una disminución en la selectividad de los materiales.

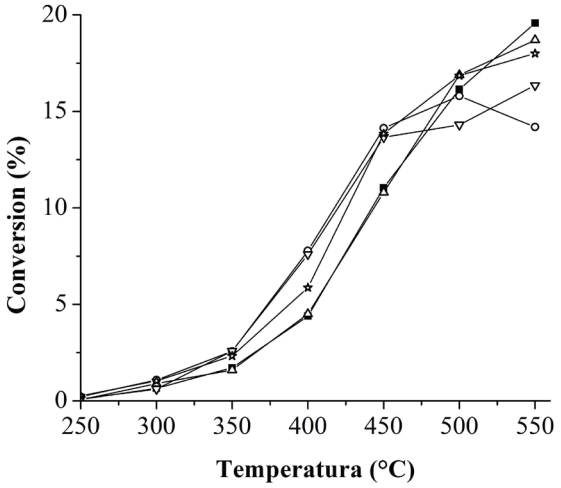

Figura 5. *Resultados de conversión de los catalizadores -■- Na-ZSM-5; -○- Na-ZSM-5-T1; - ▲- Na-ZSM-5-T2; -▼- Na-ZSM-5-R1; -◊- Na-ZSM-5-R2*

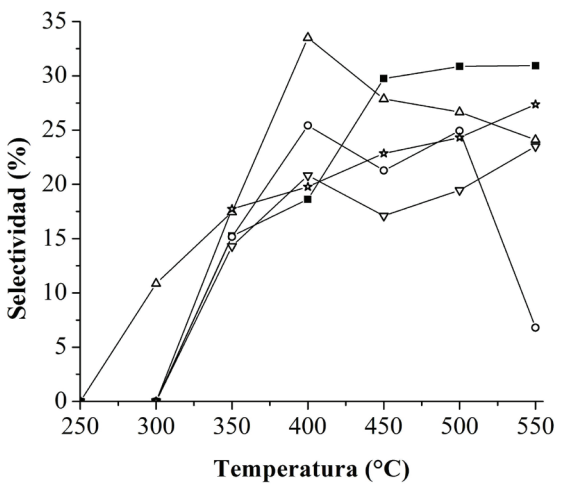

Figura 6. *Resultados de selectividad de los catalizadores -■- Na-ZSM-5; -○- Na-ZSM-5-T1; - ▲- Na-ZSM-5-T2; -▼- Na-ZSM-5-R1; -◊- Na-ZSM-5-R2*

Particularmente en el material Na–ZSM–5–T2 se observa un aumento en la selectividad hacia etileno, lo cual da indicio de craqueo de las moléculas formadas, mientras que en los demás materiales la disminución en la selectividad se atribuye a una desactivación del catalizador por la formación de CO, CO_2 y coque en su interior. Al respecto sólo aquellos materiales a los que se le modificó la relación Si/Al muestran un comportamiento ascendente en la selectividad por encima de los 400 °C.

Las pruebas de estabilidad se realizaron a 450 °C a los catalizadores Na–ZSM–5–T2 (figura 7) y Na–ZSM–5–R2 (figura 8) ya que evidenciaron un mejor rendimiento en la reacción. La actividad catalítica del material Na–ZSM–5–T2 evidenció que luego de 3 horas (180 min) de reacción la conversión de propano a propileno decae mientras la selectividad aumenta. Posteriormente se evidencia un cambio abrupto en la conversión y selectividad del material después de 20 horas de reacción, siguiendo el mismo patrón detallado anteriormente. Por otra parte para el material Na–ZSM–5–R2 se observa una mayor estabilidad del catalizador sin cambios abruptos en la conversión y la selectividad, aunque con una tendencia similar de disminución en la conversión y un aumento de la selectividad después de 20 horas de reacción. La disminución de la conversión en ambos catalizadores puede ser atribuida a la desactivación de éstos por la deposición de coque dentro de los poros de la zeolita.

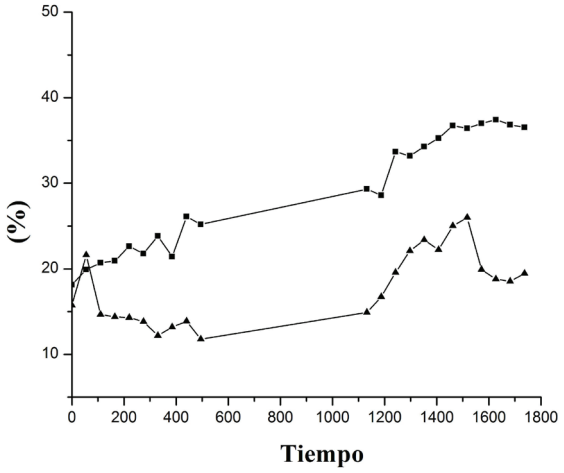

Figura 7. *Resultados de estabilidad para el catalizador Na-ZSM-5 T2 -■- Conversión; - ▲- Selectividad*

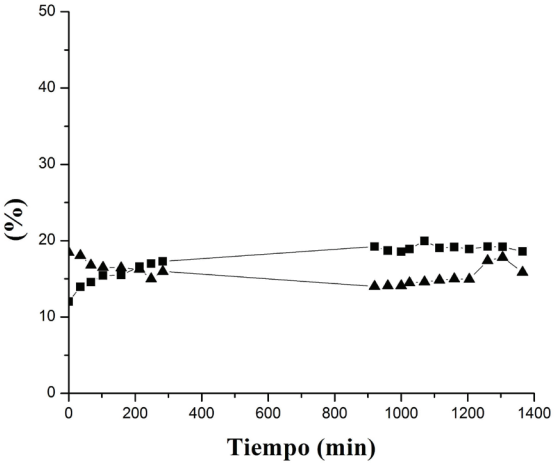

Figura 8. *Resultados de estabilidad para el catalizador Na-ZSM-5 R2 -■- Conversión; - ▲- Selectividad*

4. Conclusiones

La zeolita ZSM–5 fue sintetizada exitosamente manteniéndose la cristalinidad de la fase MFI luego de modificar la morfología y tamaño de poro, la composición química y el tamaño de cristal mediante variaciones en tiempo y temperatura de cristalización y composición molar del gel. La modificación en la relación Si/Al tuvo un mayor efecto sobre el tamaño del cristal, obteniéndose menores tamaños para bajas relaciones. De manera similar, la variación en la temperatura y tiempo de cristalización, y la disminución en el contenido del agua que conlleva a una alta supersaturación, favorecieron el proceso de nucleación y permitieron la reducción en el tamaño de los cristales.

El efecto que poseen estas variaciones sobre la actividad catalítica de este tipo de zeolita en la DHOP, demostró que disminuyendo el tamaño del cristal de la zeolita ZSM–5 se logra mejorar la conversión a temperaturas menores a 450 °C. Con respecto a la selectividad, un efecto similar se evidenció a temperaturas menores de 400 °C. Una característica textural importante que influye en la actividad catalítica de estos materiales resultó ser el volumen de

poro, propiedad relacionada con la selectividad de forma de los canales del poro de la zeolita, que permitió obtener una mayor cantidad de propeno a bajas temperaturas. Por otra parte la modificación en la relación Si/Al mostró un comportamiento ascendente para la conversión y selectividad favorecido por el mayor contenido de Al en la estructura.

Las pruebas de estabilidad realizadas a los catalizadores Na–ZSM–5–T2 y Na–ZSM–5–R2, evidenciaron un comportamiento promisorio en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, ya que demostraron buena estabilidad después de varias horas de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero a través de las convocatorias CODI de Mediana Cuantía, y Sostenibilidad 2013-2014.

6. Referencias Bibliográficas

Aragón E. G., Pareja B., Cordero R. L., Ciocler B., Villalba V., & Pozas del Rio C. (2002). Variación en la propiedades catalíticas de muestras de zeolita tipo ZSM-5 sintetizadas a diferentes temperaturas y evaluada en la reacción modelo de n-heptano. *Revista CENIC Ciencias Quimicas* 33 (2), 57-64.

Cortés Corberán V., Valenzuela R.X., Sulikowski B., Derewinski M., Olejniczak Z., & Krysciak J., Gallium oxide promoted zeolite catalysts for oxidehydrogenation of propane. *Catalysis Today* 32 (1996) 193.

Gianneto, G. (1990). *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Venezuela. Editorial Innovación Tecnológica.

ICDD PDF-4."Powder Diffraction File". (2009). [Base de datos] Penssylvania: S. Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data

ICIS.(2011). *"Propylene Prices and Pricing Information Search for Propylene Suppliers"*. http://www.icis.com/v2/chemicals/9076453/propylene.html.

Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Tsilomelekis, G., Boghosian, S., & Lemonidou, A.A. (2009). Propane oxidative dehydrogenation over vanadia catalysts supported on mesoporoussilicas with varying pore structure and size. *Catalysis Today* 141 (3-4), 245-253.

Kotasthane, A. N., & Shiralkar, V.P. (1985). Thermoanalytical studies of high silica zsm-5 zeolites containing organic templates. *Termochimica Data* 102, 37-45.

Kubacka, A., Włocha, E., Sulikowski, B., Valenzuela, R.X., & Cortés Corberán, V. (2000). Oxidative dehydrogenation of propane on zeolite catalysts. *Catalysis Today* 61 (1-4), 343–352.

Larsen, S.C. (2007). Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (50), 18464–18474.

Sathu, N. K., Sazama, P., Valtchev, V., Bernauer, B. & Sobalik, Z. (2008). *Oxidative dehydrogenation of propane over Fe-BEA catalysts*. In: Zeolites and related materials: trends targets and challenges: Proc. of the 4th Intern. FEZA conf., Paris, France, p.757-1387

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* 43, 1300-1306.

Sulikowski B., Olejniczak Z., Cortés Corberán V., & Faujasite. (1996). Catalysts Promoted with Gallium Oxide: A Physicochemical Study. *Journal of Physical Chemistry* 100,10323.

Van Grieken, R., Escola, J. M., Moreno, J., & Rodriguez, R. (2006). Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporousaluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* 305 (2), 176-188.