

Síntesis de Zeolitas del tipo ZSM y su utilización en la producción de Hidrocarburos aromáticos a partir de Metanol

Jorge Bonilla*
José R. Sánchez*
José M. Rincón*
Luis A. Pacheco*

* Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia

RESUMEN

Se sintetizaron las zeolitas ZSM-5H⁺, ZSM-8H⁺ y ZSM-11H⁺ y se utilizaron como catalizadores en la conversión de metanol a hidrocarburos y agua. La zeolita ZSM-5 presentó los mejores rendimientos de conversión a productos de punto de ebullición similares a los de la gasolina y en su mayoría aromáticos.

ABSTRACT

Zeolites ZSM-5H⁺, ZSM-8H⁺, ZSM-11H⁺ were synthesized and used as catalyst in the conversion of methanol into gasoline. The ZSM-5 achieved the highest conversion and the products presented high aromatic concentration.

INTRODUCCION

Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas: Las naturales se representan por la fórmula general (Na₂,K₂, Ca,Ba) (Al,Si)O (Al,Si)O_{2n}.XH₂O. Químicamente se caracterizan por las relaciones O/(Al + Si) = 2 y Al₂O₃/(Na₂,K₂, Ca)O = 1. Son minerales generalmente incoloros o blancos, aunque algunos presentan coloración debida a la presencia de óxidos de hierro y otras impurezas (1).

Las zeolitas sintéticas, se preparan a partir de silicato de sodio y aluminato de sodio. En 1818 se hicieron las primeras observaciones y se llegó a la conclusión de que al mezclar soluciones de aluminato de sodio y silicato de sodio se formaba un precipitado que contenía aluminio, sílice y soda. Este fue el primer paso a nivel de laboratorio en el que se obtuvo un material clasificado como zeolita. En estas sustancias se observó también, que tenía la capacidad de intercambiar sus cationes metálicos por otros elementos tratándolos con soluciones salinas de los elementos que van a servir como intercambiadores. Posteriormente, se observó que el proceso de intercambio de cationes es reversible y este comportamiento fue utilizado por Ganz en 1905 para sintetizar una clase de zeolitas llamadas permutitas, utilizadas en procesos de ablandamiento de agua (1,2).

El interés por la síntesis de las zeolitas se ha incrementado ya que las propiedades de intercambio catiónico, así como su selectividad para absorber moléculas y su alta actividad como catalizadores dependen del tamaño de sus poros (3).

En las síntesis iniciales se utilizaron como reactivos hidrogeles amorfos, que son materiales gelatinosos producidos directamente de soluciones acuosas de sílica y alúmina o por digestión caústica de otros aluminosilicatos como el caolín calcinado, los cuales a un pH cercano a 14 y temperatura que varía entre 100 y 400°C provoca una sobresaturación que permite la cristalización rápida e irreversible de la zeolita (4).

Las zeolitas sintéticas se clasifican en: Primera, segunda y tercera generación según el hidróxido utilizado, la temperatura de trabajo y las modificaciones a los procesos. Cuando se trabaja en la síntesis usando un hidróxido alcalino o mezcla de hidróxidos a una temperatura entre 100 y 200°C se obtiene una zeolita conocida como de Primera Generación. Si se utilizan hidróxidos de metales alcalinotérreos y se trabaja a temperatura entre 220-400°C se obtienen zeolitas conocidas como de segunda generación. Las zeolitas de tercera generación (sintetizadas por primera vez en 1966), se forman adicionando al sistema de reacción un bromuro de tetraalquil amonio. Estas sales permitieron la preparación de zeolitas con nuevas estructuras. Así por ejemplo el catión tetrametil amonio tiene un diámetro próximo al catión potasio, pero el sistema de cristalización de la respectiva zeolita es diferente.

En esta nueva clase de zeolitas sobresalen las series ZK y ZSM (5) que contienen un sistema binario de cationes (catión sodio y catión tetra alquil amonio). De estas zeolitas las más conocidas son la ZSM-5 que tiene como catión cuaternario de amonio el tetrapropilamonio (TPA), la ZSM-8 que contiene el tetraetilamonio (TEA) y la ZSM-11 el tetrabutil-amonio (TBA) (6). El método que sirve de base para la síntesis de estas zeolitas fue publicado por Arguer y Landolfen 1972 (7). La zeolita ZSM-5 se caracteriza por tener en su estructura un solo tipo de canal y una configuración nueva de 12 tetraedros unidos por sus bordes para producir cadenas que se pueden entrelazar formando redes de estructura tridimensional. Las principales características de la zeolita ZSM-5 son su alta estabilidad térmica especialmente en presencia de vapor, su elevada capacidad de intercambio iónico (se pueden reemplazar los cationes sodio y/o amonio por iones metálicos o H⁺ produciéndose zeolitas del tipo Ni-ZSM-5, Zn-ZSM-5, H-ZSM-5 etc), altamente selectivas (8,9). Esta zeolita se usa especialmente en la transformación de metanol en gasolina (6), en la producción de etil benceno, isomerización de xilenos a p-xileno y transformación de tolueno en xileno y benceno (2,9).

Las zeolitas ZSM-8 y ZSM-11 se sintetizan en condiciones similares pero utilizando el catión respectivo. En general el uso selectivo de estas zeolitas depende del tamaño de su poro y de la relación SiO₂/Al₂O₃. A esta relación se atribuye la resistencia a la acidez y la estabilidad térmica (10).

PARTE EXPERIMENTAL

1. Preparación de Aluminato de Sodio.

Se sintetizó a partir de aluminio en polvo y solución acuosa concentrada de NaOH siguiendo la técnica descrita por King (11).

2. Síntesis de la zeolita ZSM-5.

Se siguió el método patentado por Argner y Landolf (7). Consiste en preparar 2 soluciones: La solución A de NaOH (0.385 g NaOH en 9.0 ml de agua y 9.137 g de TPA), y la solución B (0.458 g de aluminato de sodio en 25 ml de agua), se mezclan las soluciones y se ponen en el recipiente de reacción, se agrega con agitación 11,328 gr de ludox L-S (solución coloidal de SiO₂ al 30%), se sella el reactor y se calienta a 150°C durante 48 horas. Después de este tiempo se enfría el reactor, se saca el sólido formado, se lava con 500 ml de H₂O desmineralizada fría. El producto se seca durante la noche a 100°C y luego se calcina a 540°C por 16 horas. En estas condiciones se obtuvieron las relaciones siguientes SiO₂/Al₂O₃ = 20.7 y Na₂O/Al₂O₃ = 2.7.

Con el fin de intercambiar el Na por el amonio, el producto obtenido de la calcinación se trató por tres veces durante 1.5 horas a 80°C con soluciones de NH₄Cl al 5% en volúmenes tales que cada gramo de la zeolita quede en contacto con 15 ml de la solución.

Al finalizar el tercer período de contacto se filtraron los cristales y se lavaron con agua desmineralizada hasta fin de cloruros, el producto se secó a 100°C obteniéndose la forma amoniacaal de la zeolita ZSM-5. Este producto se calcinó a 300°C durante 4 horas para obtener la forma ácida.

3. Síntesis de las zeolitas ZSM-8 y ZSM-11.

Para la síntesis de estas zeolitas se procedió igual que para la ZSM-5, pero variando las cantidades de los reactivos así: ZSM-8; NaOH 0,394 g, TEA 9,141 g, aluminato de sodio 0.443 g, ludox 11.286 g; para la ZSM-11; Hidróxido de sodio 0.388 g, TBA 9.150 g, aluminato de sodio 0.450 g, ludox 11.284 g. Las relaciones para la ZSM-8 fueron: SiO₂/Al₂O₃ = 20.8; Na₂O/Al₂O₃ = 28, y las relaciones para la ZSM-11: SiO₂/Al₂O₃ = 20.5 Na₂O/Al₂O/Al₂O₃ = 2.7.

4. Ensayos de conversión de metanol a hidrocarburos.

Para la reacción de transformación de metanol a hidrocarburos se montó el equipo mostrado en la figura 1 que consta de: Una Bomba impulsora Parr con capacidad de 300 ml, presión máxima de trabajo 2000 lib/pulg² y temperatura máxima 350°C; dos hornos circulares de 32.5 cm de longitud y 3.4 cm de diámetro interno, con los controles de temperatura para termocuplas tipo K y reactores tubulares construidos en acero inoxidable tipo 304.

El procedimiento seguido para la conversión fue: Se carga el primer reactor con 0.250 g de catalizador y el segundo con 1,000 g del mismo catalizador.

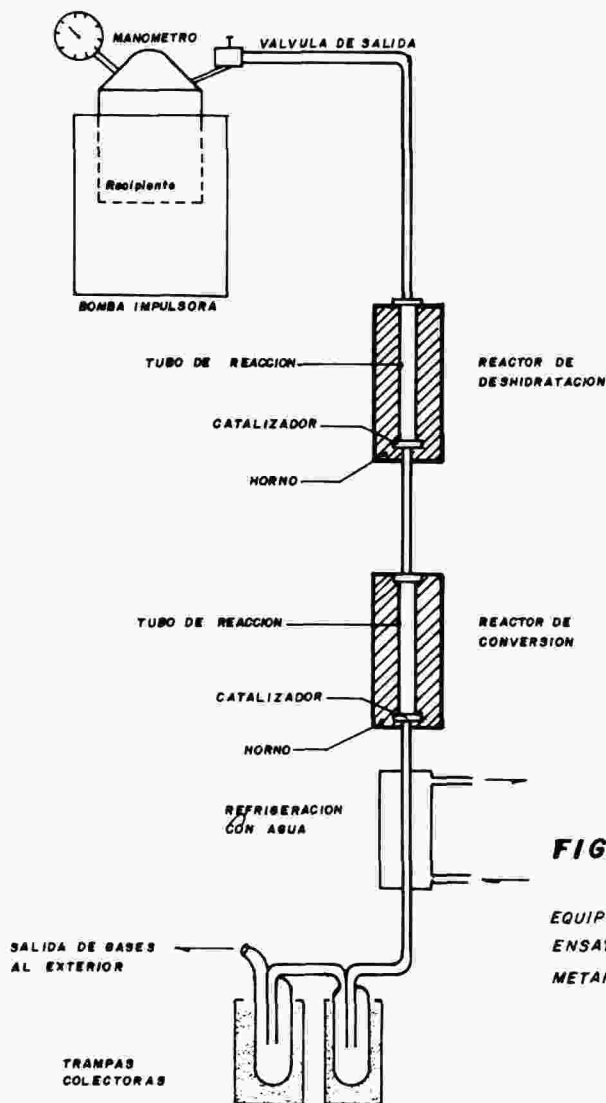


FIGURA No - 1

EQUIPO UTILIZADO PARA LOS ENSAYOS DE CONVERSION DE METANOL A HIDROCARBUROS.

Se colocan 100 ml de metanol en la bomba impulsora A, se hacen las conexiones correspondientes y se prende la bomba. Cuando el manómetro registra una presión de 100 libras/pulg² (6.8 at) y las temperaturas de los hornos sean 300 y 350°C respectivamente, se conectan las trampas colectoras y se abre la válvula de salida del metanol a un flujo de 12 ml/minuto.

5. Espectros Infrarrojo.

Los espectros IR se tomaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 247, en pastilla de KBr al 1%.

6. Cromatografía de gases.

Las cromatografías se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Pakard 5700A con detector de ionización de llama, nitrógeno como gas de arrastre con una velocidad de 30 ml/min., columna de acero inoxidable de 3.65 metros de longitud y 30 milímetros de diámetro, empacada con porapak Q, temperatura del detector e inyector 200°C, temperatura de la columna de 150°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/minuto, atenuación 100x32 y volumen de inyección 0.2 microlitros.

7. Cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu 9A, helio como gas de arrastre 0.5 ml/min, columna capilar de silica fundida, de 25 metros de longitud y 0.3 mm de diámetro con fase estacionaria de metil silicona, temperatura de la columna de 30 a 140°C y velocidad de calentamiento de 3°C/min. Espectrómetro de masas, Shimadzu 9020 DF, voltaje de aceleración 70 ev; volumen de inyección 2 microlitros.

8. Resonancia Nuclear Magnética.

Los espectros de HRNM se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer R-12B, 60 MHz, standar interno TMS y CCl₄ como solvente.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla (I) se reportan las cantidades de zeolitas obtenidas. Los espectros IR de estas zeolitas se muestran en las figuras 2, 3 y 4. Los cuales muestran las tensiones características de los grupos OH, banda ancha alrededor de los 3.500-2.800 cm⁻¹ y las tensiones si-O en la región de 1.200 - 900 cm⁻¹.

La reacción de transformación se efectuó en un solo ciclo y en el producto obtenido para la zeolita ZSM-5, se observó la formación de dos fracciones, las cuales al separarse por decantación resultaron ser una fase acuosa con metanol y otra orgánica constituida por una mezcla de hidrocarburos. Los volúmenes de las fracciones se aprecian en la tabla II. En las otras zeolitas no se observó la formación de las dos fases, pero sin embargo al realizar sobre el producto obtenido extracciones con eter etílico se detectó la presencia de hidrocarburos de estructura iguales a los producidos con la zeolita ZSM-5.

Esto muestra que la zeolita adecuada para estas transformaciones es la ZSM-5 lo que concuerda con los datos de otros investigadores.

El análisis de la fase orgánica se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas. La fig. 5 muestra el cromatograma de la fracción de hidrocarburos obtenida con la zeolita H-ZSM-5. Los principales hidrocarburos identificados fueron: Benceno, tolueno, xilenos, 1-hexeno. No se detectaron compuestos poliaromáticos.

Finalmente podemos deducir que la zeolita con mayor eficiencia, en nuestras condiciones de trabajo, es la ZSM-5, con esta zeolita se logró en un solo ciclo un 12% de hidrocarburos en su mayoría aromáticos.

TABLA I
CANTIDADES EN GRAMOS DE ZEOLITAS OBTENIDAS EN LAS SINTESIS

	ZSM-5	ZSM-8	ZSM-11
Forma Sódica	3,8115	3,2667	3,2590
Forma amoniacal	3,6979	3,2100	3,2200
Forma ácida	3,6735	3,1780	3,1615

TABLA II
ENSAYOS DE TRANSFORMACION A HIDROCARBUROS EN ML.

Catalizador	Vol.Rec.	Vol.Res.	Vol.Perd.
H-ZSM-5	90[1]	4	6
H-ZSM-8	92	6	2
H-ZSM-11	80	4	6

[1] De este volumen por decantación se separaron 12 cm de hidrocarburos puros.

Donde: Vol.Rec., Volumen recolectado durante una corrida; Vol. Res., volumen remanente en la Bomba y Vol. Perd., volumen perdido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Morales y P. Restrepo del Laboratorio de Frutas Tropicales U.N. por su colaboración en la cromatografía.

ESPECTRO INFRA-ROJO DE LA ZEOLITA ZSM-5

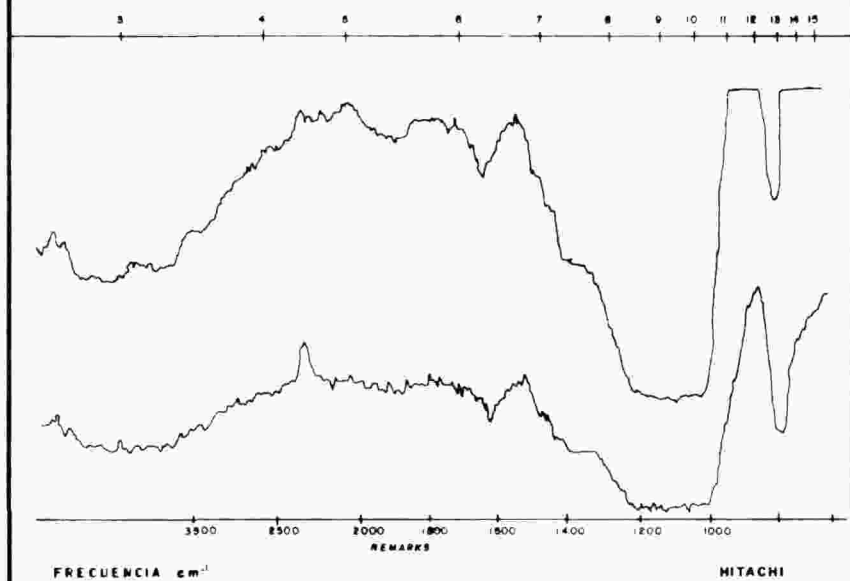


FIGURA No - 2

ESPECTRO INFRA-ROJO DE LA ZEOLITA ZSM-8

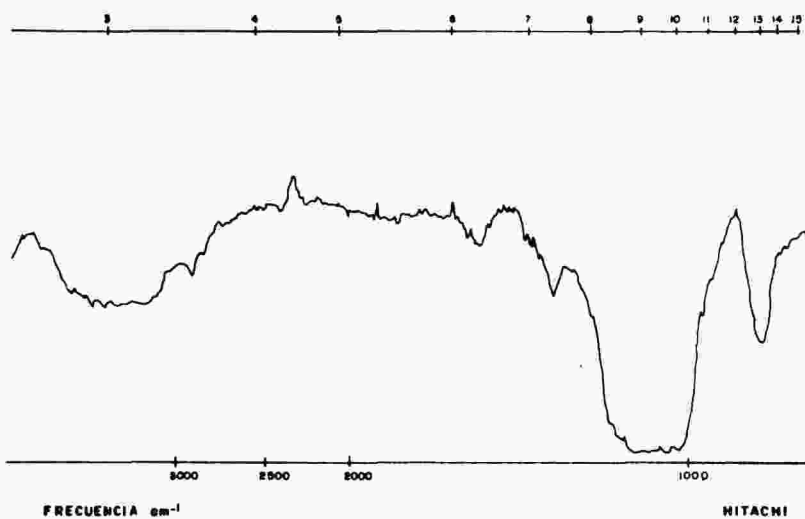


FIGURA No-3

ESPECTRO INFRA-ROJO DE LA ZEOLITA ZSM-11

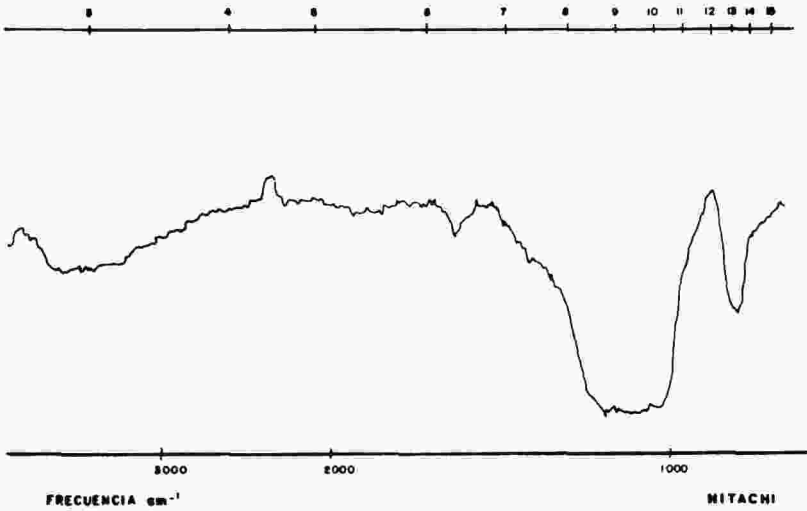


FIGURA No - 4

**CROMATOGRAMA DE LA FRACCION DE
HIDROCARBUROS OBTENIDA A PARTIR
DE MeOH CON ZEOLITA ZSM-5**

EQUIPO: HEWLETT PACKARD 5700A
COLUMNA: PORAPAK Q
3,65 x 30 mm
TEMP COLUMNA: 150 - 200°C, 8°C/min
T_{dect}: 200°C
T_{iny}: 200°C
GAS DE ARRASTRE: N₂ (30 ml/min)

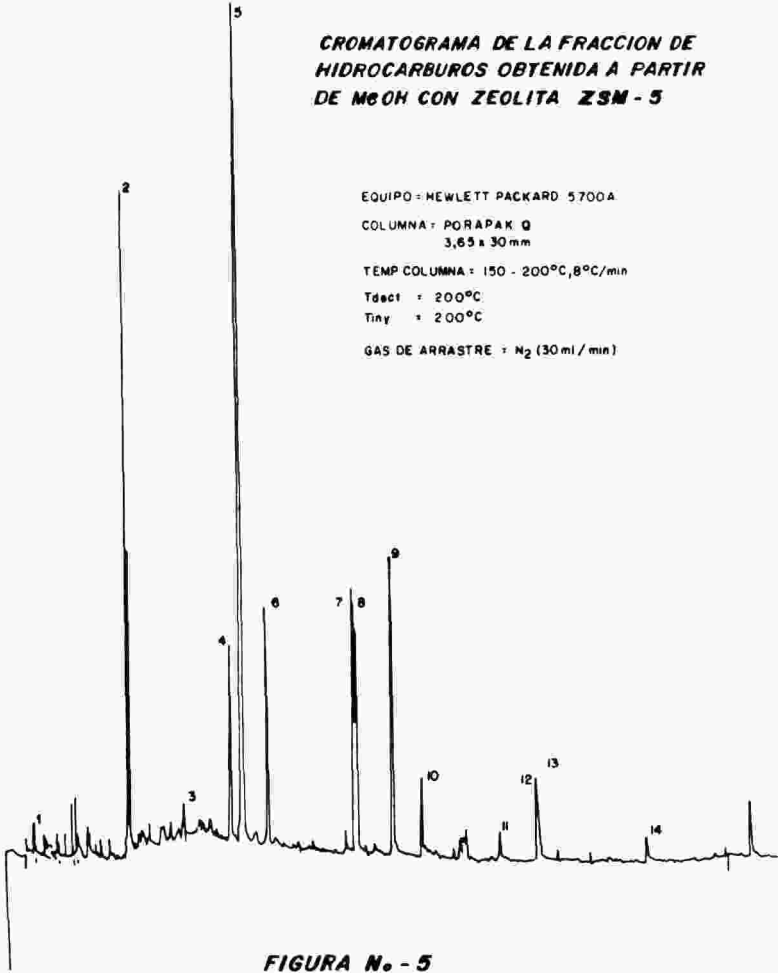


FIGURA No. - 5

BIBLIOGRAFIA

1. F. RUTLEY, "Elementos de mineralogía" Gustavo Gili S.a. Barcelona, 1952, Pag. 357.
2. E. nordell, "Tratamiento de agua para la industria y otros usos", Compañía Editorial Continental S.A. 3a. Edición, México, 1969. Pag. 447-462.
3. D.W. BRECK, J. Chem. Ed., 41,678 (1964).
4. H. ROBSON, Chem. Tech. 8.176 (1978).
5. M. ABELLA y C. NIÑO, Tesis de grado U.N. Química, 1982.
6. S.L. MEISEL, Phil. Trans. R. Soc Lord. 300, 157, 1981.
7. W. M. MEIER and J.B. UYTTERHOEVEN, Molecular Sieves. Washington. advances in chemistry series No. 121. 1973 Pag. 120.
8. R. ARGAUER and T.G.R. LANDOLT Us patent 3702886. 1972.
9. G.T. KOKOTAILO, S. L. LAWTON and D.W. OLSON Nature 272., 437, 1978.
10. D. HUGHES Chem. Tech 7,588, 1977.
11. A. KING, "inorganic preparation a systematic course of experiments" Thomas Murby and Co. London, 1936, 78.



**Esta obra se terminó de imprimir
el día 15 de Abril de 1989,
en los talleres gráficos de la
Empresa Editorial Universidad
Nacional de Colombia
Bogotá**

