

5 de patentes que permiten obtener zeolitas mesoporosas destruyen la acidez. El método de la presente solicitud permite mantener un buen control de la relación Si/Al con respecto al material de partida, por lo tanto, se tiene un buen control de la acidez final del catalizador.

Con este método propuesto en la presente solicitud de patente no es necesario aumentar la relación Si/Al para generar la mesoporosidad como si es necesario para los procesos de
10 mesoestructuración o *Surface Templating*.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Descripción en diagrama de bloques del proceso para la generación de
15 mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención tiene que ver con la generación de mesoporos en materiales que contienen zeolitas de las familias conocidas como Faujasita, Mordenita, Chabazita o MFI de un amplio rango de cristalinidad. En una o más realizaciones de esta invención el material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +5, +4, +3 o +2. El contacto puede darse por impregnación, intercambio o síntesis directa de la zeolita en un licor conteniendo vanadio en esos estados de oxidación.

El esquema 1 presenta el diagrama del proceso de esta invención. La etapa 1 es la selección del material de partida que puede ser la zeolita pristina (recién sintetizada) en su forma sódica, o en su forma amónica o ácida. La zeolita también puede haber sido modificada previamente mediante alguno de los procesos que comúnmente se emplean sobre zeolitas como los tratamientos térmicos, hidrotérmicos, extracción con ácido, etc. De esta manera el material silíceo o aluminosilicato, objeto de esta invención, puede ser 100% cristalino o poseer una porción amorfa en cuyo caso puede contener aluminio y silicio extrarred, conocidos respectivamente como EFAI y EFSi. La concentración de ion alcalino dentro de la zeolita objeto de esta invención puede variar entre el 0% y el 100% de la zeolita sódica correspondiente, como ejemplo de zeolitas sódicas tenemos: NaY, NaX, NaMor, NaMFI, etc.

Uno de los hallazgos de la presente invención es que dependiendo de la concentración de metal alcalino del material de partida hay preservación o no del aluminio en la red cristalina. A mayor concentración de metal alcalino menor relación Si/Al en la red cristalina del producto de la invención.

La etapa dos consiste en la adición del vanadio a la zeolita de forma controlada. Esta adición debe realizarse preferiblemente por intercambio iónico entre los iones de la zeolita y los iones de vanadio de la disolución, no obstante, también puede realizarse por impregnación. Para esta invención se prefieren sales de vanadio en estado de oxidación (IV), solubles en agua, por ejemplo, VO_2 , $\text{VO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. La adición de vanadio se realiza preferiblemente en medio acuoso de modo tal que se obtenga un rango de concentración entre 0,01% w/w y 2% w/w. La adición se puede realizar en un rango amplio de temperaturas mientras el agua se mantenga líquida. Durante el proceso se prefiere un buen mezclado de la disolución acuosa que contiene el vanadio con el polvo de la zeolita, no obstante, también puede usarse el método incipient wetness impregnation. Al final del proceso de intercambio la zeolita se separa de la disolución acuosa que contiene los iones alcalinos que se han intercambiado y el exceso de iones de vanadio que no se intercambiaron. En el caso de la impregnación de igual manera se prefieren las sales de V (IV) sobre los otros estados de oxidación del vanadio.

5 Las condiciones de la impregnación son:

La impregnación implica poner el sólido (la zeolita) en contacto con una disolución (que puede ser acuosa o en otro solvente) de vanadio en estado de oxidación +5,+4,+3 ,o +2. Mezclar bien y evaporar el solvente, por lo general a presión reducida.

10 El rango de temperatura de la impregnación es aquel donde la mezcla pueda hacerse manteniendo el solvente en estado líquido. Una vez la mezcla se realiza la temperatura es aquella a la que el solvente pueda evaporarse

Los pasos 1 y 2 se pueden fusionar si se sintetiza la zeolita en presencia de iones catiónicos de vanadio. Se pueden usar las mismas sales (que contienen vanadio catiónico solubles en agua) incorporadas en el proceso de síntesis de las zeolitas.

15 La pasta de zeolita que ya contiene vanadio en los sitios de intercambio es sometida a tratamiento térmico o hidrotérmico en presencia de vapor de agua proveniente del agua que contiene la zeolita o de vapor de agua adicional. La temperatura de este tratamiento debe estar entre 450 °C y 700 °C. La rampa de calentamiento puede estar entre 1 °C y 100 °C/min. El tiempo del tratamiento no es crítico, puede variar entre 5 a 10 horas .

20 Una vez se han generado los mesoporos es necesario remover el vanadio. Esto se realiza con disoluciones acuosas de NaOH, hipoclorito de sodio, EDTA, ácidos minerales como HCl, HNO₃, H₂SO₄, cítrico, oxálico, acético, etc. La concentración de estos agentes de remoción de vanadio puede variar desde 0,005 M hasta 2 M. Los tiempos y temperaturas de contacto dependen de las concentraciones del agente de remoción y de la cantidad de vanadio a remover, pero típicamente se encuentran 1 minutos a 3 horas, las temperaturas desde ambiente hasta 150 °C. En esta invención se prefiere el NaOH, especialmente si el steaming se ha realizado en presencia de aire donde el V(IV) se oxida a V(V). El vanadio(V) es soluble en disoluciones acuosas de NaOH formando iones vanadato. También son adecuadas las disoluciones acuosas de hipoclorito de sodio, las cuales además de facilitar la disolución del V(V) oxidan el V(IV) que pueda estar presente y facilitan su disolución.

30 Las condiciones de remoción son: temperatura de 65 °C y concentración de 0,2M que remueva por lo menos el 98% del vanadio utilizado en el proceso de generación de mesoporos. Las mismas sustancias que se utilizan para retirar el vanadio son utilizadas en la literatura para remover EFAI o EFSi, (ver por ejemplo, las US Pats. 9662640, 9295980, 8486369). Si en el proceso de remoción del vanadio se retiran algunas especies extra-red de silicio o de aluminio esto constituye una ventaja para esta invención.

40 Las zeolitas mesoporosas a las que se les ha removido el vanadio se someten a intercambio iónico con iones amonio, preferiblemente en la forma de nitrato o cloruro de amonio acuoso, utilizando alguno de los métodos conocidos en el campo. Como algo del vanadio queda en estado de oxidación(IV), este no se remueve con facilidad con NaOH, para ayudar a la remoción del vanadio, a las disoluciones de intercambio se les puede agregar H₂O₂ al 5%

- 5 en peso. El peróxido de hidrógeno oxida el V(IV) a V(V) lo cual facilita su salida desde el interior de la zeolita.

La zeolita amónica se somete a un proceso térmico que la convierte a la forma ácida o en caso de ser necesario al proceso de ultra estabilización a condiciones de temperatura está entre 400 °C y 800 °C y la concentración de agua en la atmósfera del tratamiento entre el 20% y el 100%.

Finalmente la zeolita mesoporosa de alta acidez obtenida en la presente invención, presenta las siguientes características:

- 15 a. Una acidez entre 1000 a 3500 (micromoles/g).
- b. Una cristalinidad entre 70 -100.
- c. Un área BET entre 600 – 800 m²/g.
- d. Una concentración de vanadio entre 0,68% a 0,69 % (p/p)
- e. Un volumen de microporo entre 0,2 – 0,4 (cm³/g)
- f. Un área de microporo entre 600 - 800 (m²/g)
- 20 g. Un área superficial externa entre 20 - 60 (m²/g)

Ventajas

25 Este método produce zeolitas mesoporosas con alta acidez. Los métodos ya establecidos en la industria o en la literatura de patentes que permiten obtener zeolitas mesoporosas destruyen la acidez. El método aquí descrito permite mantener un buen control de la relación Si/Al con respecto al material de partida, por lo tanto, se tiene un buen control de la acidez final del catalizador.

30 Con este método no es necesario aumentar la relación Si/Al para generar la mesoporosidad como si es necesario para los procesos de mesoestructuración o Surface Templating.

Esta invención no utiliza templates que haya que calcinar o separar y que aumentan los costos del material.

35 Con este método se pueden utilizar las mismas operaciones unitarias que se utilizan en la fabricación de zeolitas USY convencionales. No es indispensable crear nuevas operaciones en el proceso.

5

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preservación de la acidez.

Para preparar zeolitas mesoporosas se partió de las zeolitas CBV100 y CBV400 de Zeolyst International. Estas zeolitas tienen las siguientes características.

Zeolite	Nominal Cation form	Mole ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O weight percent	Unit cell size (nm)	Framework aluminum	Surface área (BET) (m ² /g)
CBV100	Sodium	5.1	13.0	2.465	56	900
CBV400	Hydrogen	5.1	2.8	2.450	36	730

Tabla 1: características de las zeolitas de partida.

La adición de vanadio a las zeolitas se realizó de la siguiente forma: Se preparó una disolución de sulfato de vanadilo a partir 360.0 mg de VOSO₄.5H₂O grado analítico, que se disolvieron en 200 mL de agua des-ionizada a la cual se le había burbujeado N₂ para eliminar el O₂ disuelto. Sobre esta disolución se agregaron 10,00 g de la zeolita de interés. Se permitió el intercambio de iones durante 1.5 horas, a temperatura ambiente, en atmósfera de N₂. El sólido se separa por centrifugación y se lava con agua desionizada. El sólido se seca a 100 °C.

A la muestra se le analiza vanadio por métodos convencionales. Los resultados del contenido de vanadio y el nuevo código asignado a la muestra se presentan en la siguiente tabla:

Zeolita de partida	Código de la nueva zeolita	Contenido de vanadio después del intercambio
CBV400	LI520	0.68% en peso, base seca a 550 °C
CBV100	LI534	0.69% en peso, base seca a 550 °C.

Tabla 2: Contenido de vanadio adicionado a las zeolitas NaY (CBV100) y USY (CBV400) y los nombres asignados.

Para generar la mesoporosidad por destrucción parcial de la red cristalina, mediada por el vanadio, 6.00 g del sólido seco intercambiado con vanadio, en el paso anterior, se colocaron en un tubo de cuarzo de 30 mm de diámetro, en posición vertical, por el cual se hace circular vapor de agua a 575 °C. Para alcanzar esa temperatura se usó una rampa de 10 °C/min; alcanzada la temperatura la zeolita se mantuvo allí durante 3.5 horas.

5 Una vez se ha generado la mesoporosidad es necesario remover el vanadio. Para esto la zeolita se trató con disolución de NaOH 0.05 M a razón de 50 mL de disolución por cada gramo de zeolita a la temperatura de 85 °C durante una hora. El vanadio en estado de oxidación (V) es soluble en NaOH en la forma de vanadato (VO_4^{3-}). El sólido se retira por centrifugación, se lava con agua, se centrifuga nuevamente. Este procedimiento además
10 de retirar el vanadio también puede generar algo de remoción del material amorfo generado durante la destrucción de parte de la red cristalina.

El sólido resultante del paso anterior se encuentra en forma sódica; para que sea útil como catalizador debe ser convertido a la forma ácida. Para realizar esa conversión el sodio debe ser intercambiado con ion amonio. El intercambio con ion amonio se realizó mezclando el
15 sólido húmedo del paso anterior con una disolución 1.0 M de NH_4NO_3 y H_2O_2 al 5% w/v, en proporción de 50 mL de disolución por cada gramo de zeolita. La temperatura se eleva a 85 °C, y la muestra se mantiene bajo agitación 2 horas en contacto con la disolución. El nitrato de amonio tiene como función permitir el intercambio del ion sodio por el ion amonio y el peróxido de hidrógeno oxida el vanadio que se encuentra aún en estado de oxidación
20 (IV) y lo solubiliza como ion vanadato. El proceso se hace dos veces para desplazar el equilibrio hacia la forma amónica. Al final del intercambio el sólido se retira y se lava tres veces con agua desionizada. La zeolita se seca a 80 °C.

Del paso anterior se obtiene zeolita NH_4Y mesoporosa que puede ser utilizada directamente para la formulación de catalizadores de FCC o sometida al proceso de ultraestabilización.
25 Esta zeolita se convierte a su forma ácida HY por calcinación a temperaturas del orden de los 400 °C a 600 °C; proceso bien conocido por aquellos versados en el arte de las zeolitas. La calcinación favorece la movilidad del sodio y para reducir aún más la concentración de sodio se puede realizar un nuevo intercambio iónico con sales del ion amonio.

En este ejemplo específico, la zeolita amónica fue caracterizada por el método *Kjeldahl* de
30 determinación de amoniaco para cuantificar la acidez total. Las muestras fueron luego calcinadas a 550 °C para alcanzar la forma ácida la cual fue caracterizada por difracción de rayos X para determinar la relación Si/Al de la red según la norma ASTM 3942-03y la cristalinidad relativa a la zeolita NaY referencia CBV100 de Zeolyst International, según la norma ASTM D3906-03 utilizando como patrón de referencia (100% de cristalinidad) la
35 zeolita de partida.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

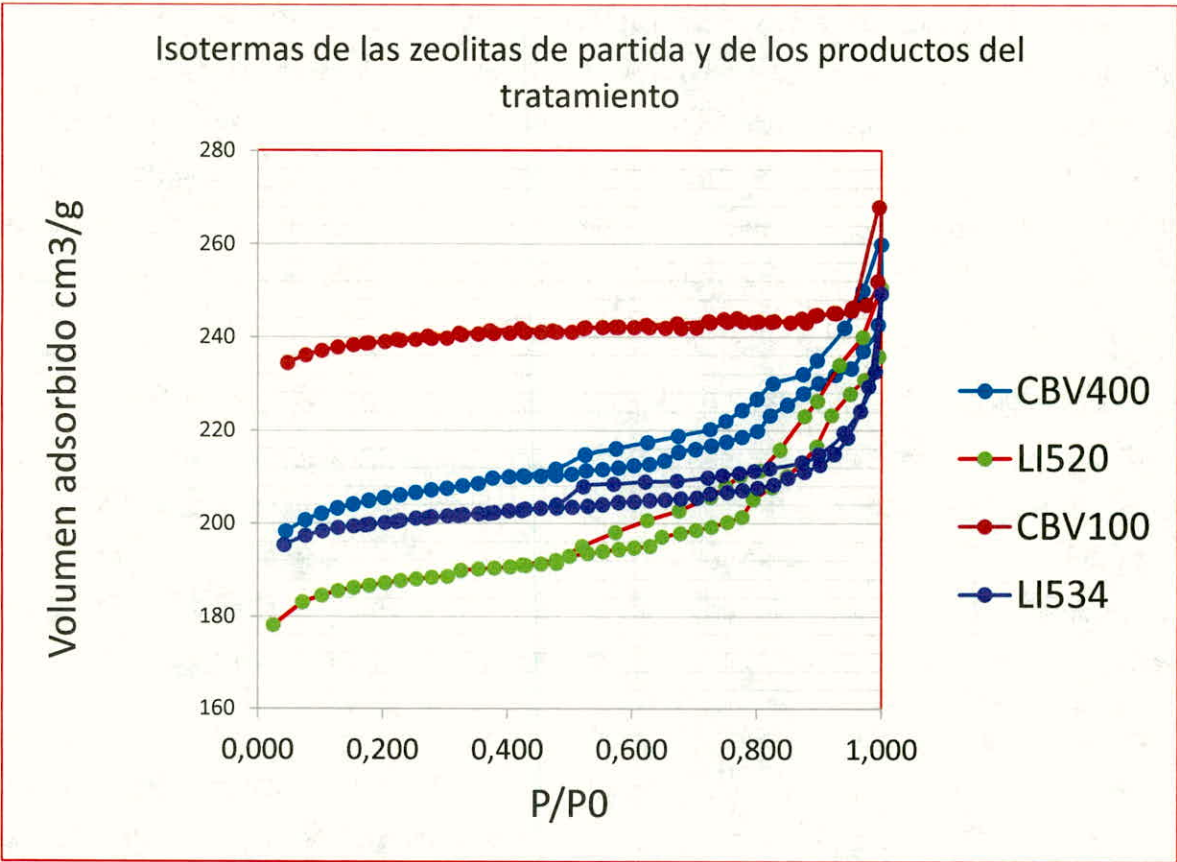
Zeolita	Aluminio por unidad de celda	Acidez destilación amoniaco, (micromoles/g)	por de	% de cristalinidad
LI520	25	1216		98

LI534	52	2048	82
-------	----	------	----

5 Tabla 3: Acidez y cristalinidad de las zeolitas obtenidas por tratamiento hidrotérmico con vanadio.

Los resultados de la tabla 3 muestran que al tratar la zeolita sódica con vapor de agua de agua en presencia de vanadio se preservan los aluminios en la red cristalina en la zeolita sódica y por lo tanto una gran parte de la acidez total (el número de sitios ácidos potenciales en la zeolita NaY supera los 3000 micromoles/g). En la zeolita USY se observa una desaluminización mayor que en la zeolita NaY. La cristalinidad se reduce por efecto de la mesoporosidad que se genera y por el material amorfo que no se solubiliza bajo las condiciones del proceso, material que no aporta acidez pero si masa.

10



15

Figura 1: Isotermas de las zeolitas CBV100, CBV400, LI520 y LI534

Los datos texturales se muestran en la tabla 4

MUESTR A	Área BET m ² /g	%P/P V	Volumen Total de Poro P/Po = 0,99568	Diámetro Promedio de Tamaño de Poro (nm)	Volumen de Microporo (cm ³ /g)	Área de Microporo (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)
CBV400	751	0.00%	0.376	2.01	0.304	716	34.7
LI-520	696	0.68%	0.366	2.10	0.269	649	47.4

CBV100	872	0.00	0.391	1.79	0.364	856	15.3
LI534	734	0.69	0.361	2.00	0.301	711	22.6

5 Tabla 4: Propiedades texturales de las zeolitas de partida y de los productos del tratamiento hidrotérmico en presencia de vanadio.

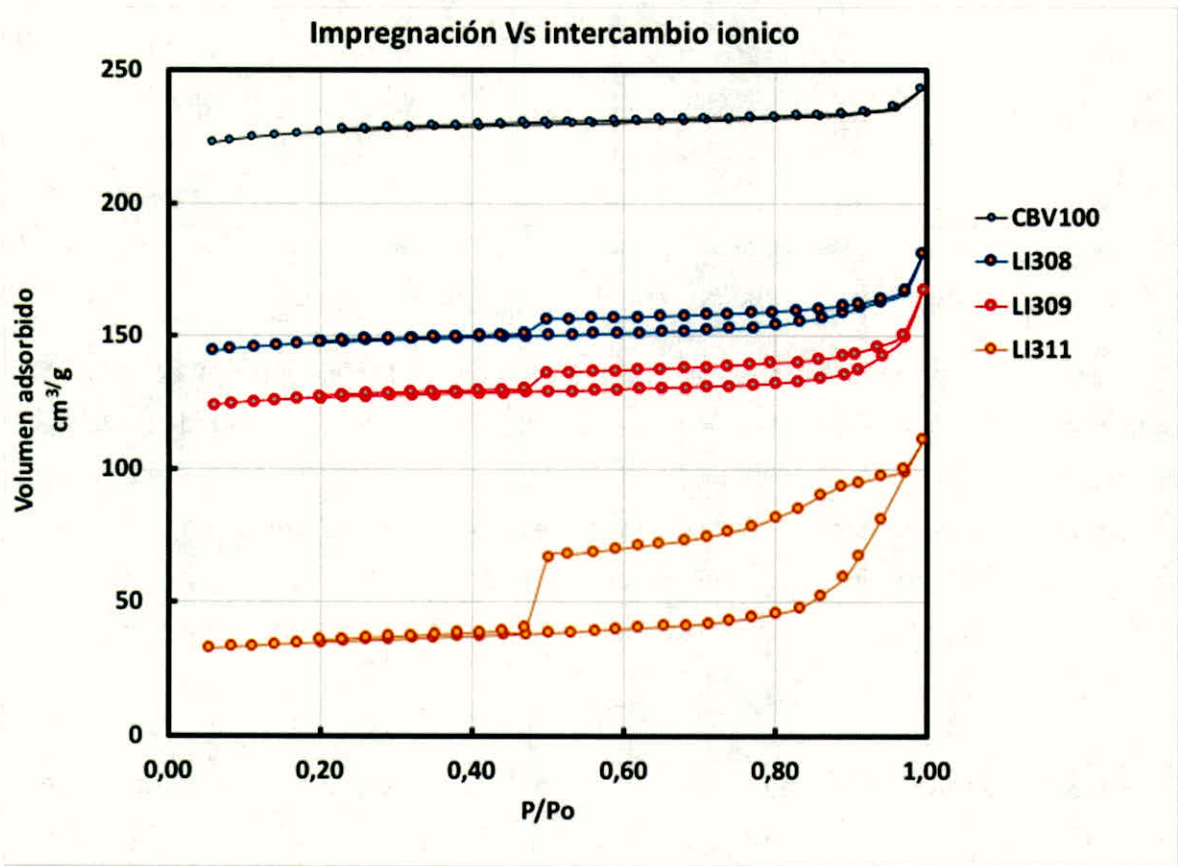
Se observa que el tratamiento con vanadio reduce la microporosidad de ambas zeolitas de partida; esto es debido a la destrucción del material microporoso. El tamaño de la histéresis es un indicativo de que se han formado mesoporos en el material. La tabla 4 muestra que las propiedades texturales se ven afectadas por el tratamiento térmico en presencia de vanadio: se sacrifican microporos y se generan mesoporos. No obstante, la tabla 3 muestra que el tratamiento preserva gran parte de los sitios ácidos iniciales en las zeolitas.

Ejemplo 2: Para evaluar el método de deposición del vanadio sobre la zeolita (Intercambio vs impregnación) se prepararon tres muestras: a) 5 gramos de zeolita CBV100 se impregnaron con disolución de acetilacetato de vanadilo (0.015 M) disuelto en metanol de modo tal que se obtuviera una concentración de 0.30% V en peso sobre la zeolita en base seca. El metanol se evapora a presión reducida en un rotaevaporador y el sólido se calcina a 550 °C durante 2 horas para eliminar la materia orgánica y oxidar el vanadio a su máximo estado de oxidación. Esta muestra fue llamada LI309.

b) De igual manera se preparó una muestra por intercambio de ion sodio de la zeolita NaY referencia CBV100 de Zeolyst Int. por ion vanadilo utilizando VOSO₄ en disolución acuosa de forma similar al ejemplo 1. Esta muestra recibió el código LI311. El análisis de vanadio determinó una concentración equivalente al 0.27% en peso base seca. c) Para tener una muestra con exactamente la misma concentración, una porción de 3.0 g de CBV100 se impregnó de la misma manera que la muestra LI309, (con acetilacetato de vanadilo) de modo tal que alcanzara 0.27% (porcentaje en peso) de vanadio, siguiendo el mismo procedimiento. A esta muestra se le asignó el código LI308.

Los sólidos calcinados se sometieron a steaming en un tubo de cuarzo provisto de una frita donde se soporta la muestra. El tubo con el sólido se calienta a rampa de 10 °C/min hasta 650 °C temperatura a la cual se le hace pasar vapor de agua (95% H₂O, 5.0% aire) a la muestra, a través de la frita, durante 5 horas.

Los resultados de sorptometría se presentan en la figura 2.



5

Figura 2: Isotermas de las zeolitas LI308 y LI 309 obtenidas por impregnación de vanadio con acetilacetionato de vanadilo sobre la zeolita CBV100; isotermas de la zeolita de partida CBV100 y de la zeolita LI311, obtenida por intercambio acuoso de VO²⁺.

10

La histéresis que presentan las isotermas (figura 2) de las muestras tratadas con vanadio indica que se ha generado mesoporosidad. La zeolita CBV100 prácticamente no presenta histéresis. Las zeolitas impregnadas la desarrollan pero en menor proporción a la muestra intercambiada. La muestra LI311 presenta una gran mesoporosidad generada a cambio de una pérdida importante en la microporosidad.

	BET			t-plot			% Cristallinity DRX	
Código de la muestra	Área BET m²/g	Total pore volume P/Po = 0,995	AVERAGE PORE SIZE Diameter Anstroms	Micropore volume cm³/g	Micropore área m²/g	External Surface área m²/g	%	Framework Al
CBV100	828	0.376	18.7	0.343	809	18.7	100	57
LI308	540	0.281	20.8	0.221	522	18.3	90	53
LI309	461	0.26	22.4	0.189	444	17.2	77	53
LI311	128	0.172	56	0.043	102	26	11	54

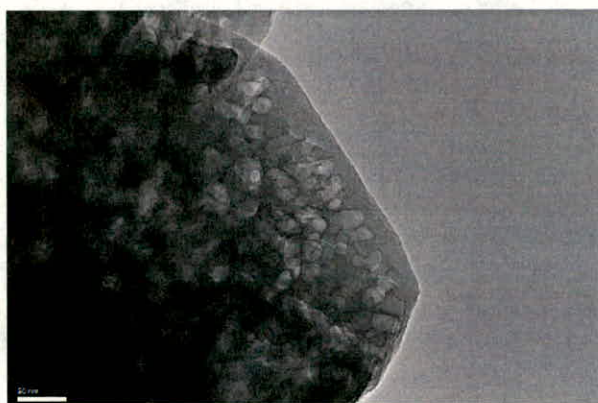
Tabla 5: Datos texturales y de difracción de rayos X para las muestras del ejemplo 2.

15

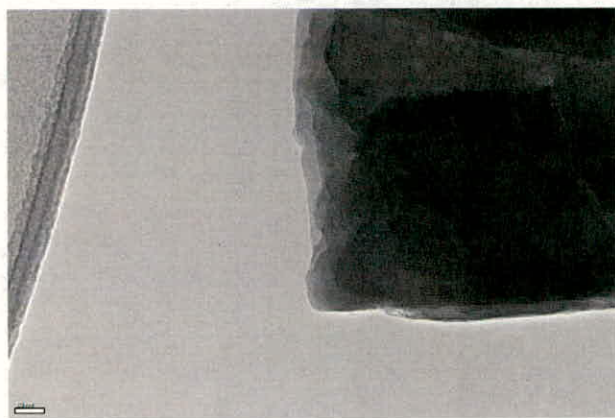
De la tabla 5 se concluye que al tratar la zeolita NaY (ref CBV100) con vanadio por los métodos de impregnación y de intercambio, la estructura se destruye parcialmente;

- 5 destrucción que genera mesoporosidad. La destrucción es mucho mayor cuando el vanadio se deposita por intercambio que cuando se deposita por impregnación. Se observa que el tratamiento conduce a una menor área BET, mayor volumen de poro, mayor diámetro promedio de poro, mayor área externa y pérdida de la cristalinidad. No obstante, se observa preservación de los aluminios de la red cristalina. Esto significa que la estructura remanente
- 10 conserva la acidez. El tratamiento no genera desaluminización; esto es una gran novedad frente a los métodos existentes en la literatura para generar mesoporosidad. Prácticamente todos los métodos reportados para producir mesoporosidad en zeolitas conducen a desaluminización, por lo tanto, conducen a materiales con menor acidez que el material de partida.

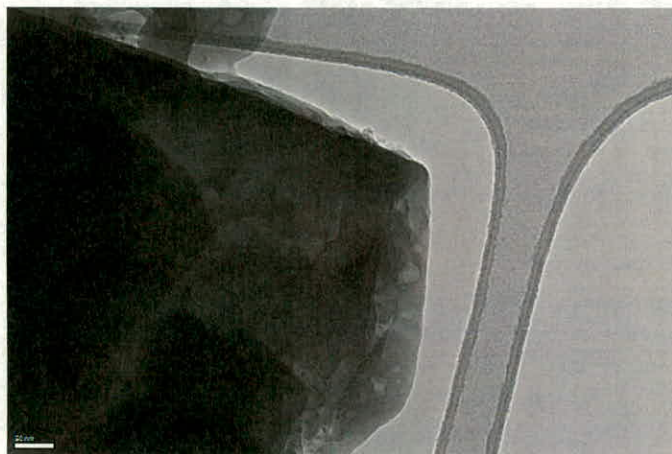
15 Fotos



a) Fotografía TEM de la zeolita LI311



b) Fotografía TEM de la zeolita LI308



5

c) Fotografía de la zeolita LI509

Las fotografías TEM de las tres zeolitas de este ejemplo muestran que efectivamente el tratamiento genera mesoporosidad interna en las zeolitas. Los datos de los difractogramas de rayos X indican que esto se logra sin que la red remanente se desalumine.

10

Ejemplo 3

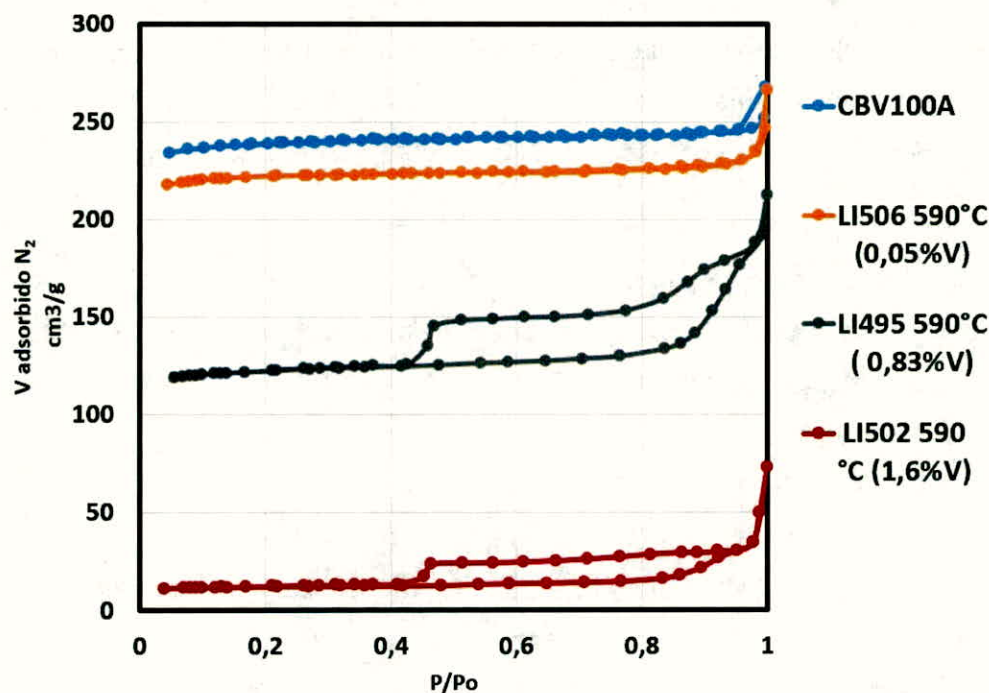
Para examinar el efecto de la concentración de vanadio la zeolita CBV100 de Zeolyst International se intercambió de modo tal que se obtuvieran diferentes contenidos de vanadio en el producto final. Así, se obtuvieron muestras intercambiadas a concentraciones 0.050% en peso base seca (LI506), 0,83% V (LI495) y 1,6% V (LI502).

15

Las zeolitas intercambiadas se sometieron a steaming a 590 °C durante 3.5 horas, en condiciones similares a las del ejemplo 1. Las zeolitas tratadas con vapor de agua fueron caracterizadas por adsorción de nitrógeno. Los resultados se presentan en la figura 3.

20

11
12



5

Figura 3. Isotermas de zeolitas intercambiadas con diferentes concentraciones de vanadio a 590 °C durante 3.5 horas. La zeolita CBV100 también fue sometida a steaming y a la muestra obtenida se le asignó el nombre CBV100A.

Code of the sample	%V weight	Área BET cm ² /g	Total pore volume P/Po = 0,996	AVERAGE PORE SIZE Diameter Angstroms	Micro-pore volume cm3/g	Micro-pore area m ² /g	External Surface Area m ² /g
CBV100A	0,000	894	0,391	17,4	0,36	878	16
LI506	0,050	820	0,382	18,6	0,341	812	7,9
LI495	0,830	446	0,297	27	0,18	423	23
LI502	1,600	45	0,078	68	0,152	37,3	8

Tabla 6: Datos texturales de las zeolitas intercambiadas con diferentes concentraciones de vanadio y sometidas a steaming a 590 °C durante 5 horas.

10

La figura 3 muestra que la zeolita CBV100 sometida al tratamiento hidrotérmico bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1 y a temperatura de 590 °C, no experimenta cambios significativos en la forma de la isoterma. La tabla 6 muestra para la zeolita CBV100A valores texturales similares a los de la zeolita original CBV100, lo que sugiere que el tratamiento térmico, bajo las condiciones realizadas, a la temperatura e 590 °C, no causa efectos importantes en la estructura de la zeolita NaY. En cambio, las zeolitas a las que se les ha incorporado vanadio modifican su isoterma; la figura 6 indica que en la medida en que el sodio de la zeolita CBV100 se reemplaza por vanadio y la zeolita es sometida al tratamiento hidrotérmico, la microporosidad disminuye y la mesoporosidad aumenta. Los datos son confirmados por los números de la tabla 6. El diámetro promedio de poro aumenta con el tratamiento. Es de tener en cuenta que el material amorfo generado por la destrucción de la zeolita no se ha retirado en estas muestras, por lo tanto, este material afecta los demás

15

20

5 valores texturales ya que aporta masa pero no microporosidad y los datos se reportan por gramo. La isoterma de la zeolita LI502, que contiene 1.6% de V, muestra destrucción casi total, lo que permite concluir que el vanadio efectivamente daña la zeolita, pero ese daño, de manera controlada permite generar mesoporosidad. La tabla 6 confirma que sus valores texturales se reducen ampliamente por efecto del tratamiento hidrotérmico en presencia de

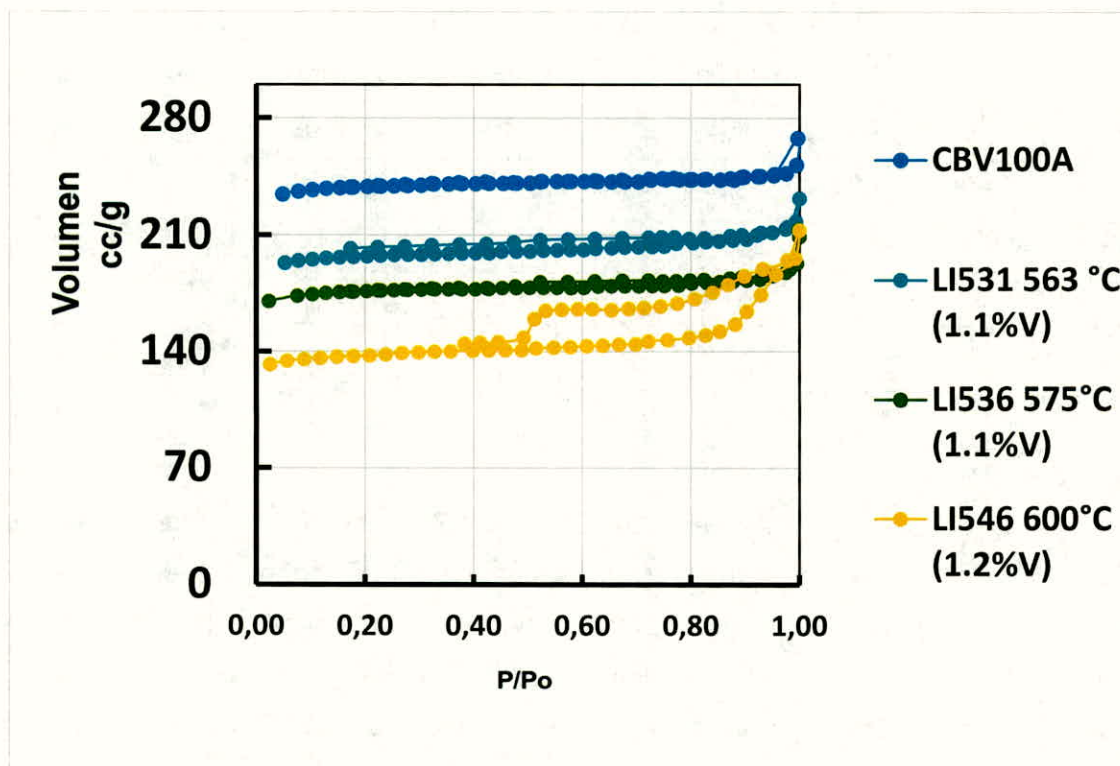
10 vanadio.

La figura 3 y la tabla 6 permiten concluir claramente que al tratar la zeolita NaY intercambiada con porciones de vanadio se genera mesoporosidad. Mesoporosidad que puede ser útil para aplicaciones catalíticas donde las moléculas sean de mayor tamaño que los microporos de la zeolita Y.

15 Ejemplo 4

Para evaluar el efecto de la temperatura, zeolita CBV100 de Zeolyst International se intercambió con ion vanadilo (VO^{2+}) de modo tal que se alcanzara un 1.1% de V (w/w) sobre la zeolita en base seca. 3.0 g de la muestra intercambiada se sometieron a steaming bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, durante 5 horas, a diferentes temperaturas.

20 A las muestras se les evaluó la isoterma de adsorción de N_2 . Los resultados se presentan en la figura 4 donde se puede observar que a medida que la temperatura sube la destrucción se hace mayor, pero alrededor de 600 °C, la isoterma ya muestra la histéresis característica de materiales mesoporosos.



25 Figura 4: Efecto de la temperatura de steaming durante 5 horas en una concentración de 1,1 % de V depositado por intercambio iónico sobre zeolita NaY (CBV100 de Zeolyst Int.)

- 5 La figura 4 permite concluir que con el uso del tratamiento hidrotérmico en presencia de vanadio es posible introducir histéresis en las isothermas de las zeolitas sódicas y ácidas. Para lograr esto las temperaturas adecuadas son del orden de 600 °C.