

GENERACIÓN DE MESOPOROS EN ZEOLITAS MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO CON PRESERVACIÓN DE LA ACIDEZ.

10 CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención está relacionada con la fabricación de catalizadores para el refino del petróleo y la producción de sustancias químicas mediante catálisis ácida. Específicamente esta invención está relacionada con los catalizadores para los procesos *Fluid Catalytic Cracking e Hydrocracking (FCC y HC - términos en inglés)* utilizados en la industria del petróleo para la ruptura de moléculas de hidrocarburos para la obtención de combustibles.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos y microporosos pertenecientes al grupo de los tamices moleculares; son materiales ampliamente usados gracias a sus propiedades estructurales, acidez, capacidad de intercambio iónico, elevada área superficial, microporosidad intrínseca, y para algunas de ellas, estabilidad hidrotérmica. El tamaño de los microporos en las zeolitas, típicamente inferiores a 1 nm, limita el tamaño de las moléculas que pueden ingresar a ellos y por lo tanto las dimensiones de las moléculas que pueden ser transformadas en los procesos catalíticos en los que las zeolitas participan. Una estrategia para superar las limitaciones impuestas por los microporos es introducir mesoporos en las zeolitas. La IUPAC define los mesoporos como los poros que tienen diámetros entre 2 nm y 50 nm. Los materiales mesoporosos son aquellos que tienen un volumen de mesoporo medido (según BJH o NLDFT) mayor a 0,05 cm³/g en poros del tamaño de 0,2 a 0,8 nm. Las zeolitas pueden combinar en sus cristales microporos y mesoporos.

Los mesoporos facilitan el transporte de moléculas al interior de los catalizadores y por lo tanto el contacto con los sitios activos. Disponer de zeolitas mesoporosas con suficientes sitios activos puede representar una ventaja comercial en las reacciones donde estos materiales participan como catalizadores. La introducción de mesoporos en zeolitas se puede lograr mediante procesos de síntesis (*bottom up*) o modificaciones post-síntesis (*Top-down*). Esta patente tiene que ver con los procesos Top-down.

Los procesos Top-down para generar mesoporosidad en zeolitas se pueden clasificar en dos categorías: ataques químicos, por lo general acuosos, donde se remueve selectivamente o al azar átomos de silicio o de aluminio de la red cristalina. En los ataques químicos se destaca la mesoestructuración o (*surface templating*). La segunda categoría son los tratamientos térmicos e hidrotérmicos que causan desaluminización de la red

5 cristalina de la zeolita y por lo tanto destrucción parcial de la misma lo que genera mesoporos.

La mesoestructuración o "*surface templating*" es una forma de atacar químicamente los cristales de zeolita para generar mesoporosidad, donde se utilizan surfactantes catiónicos -llamados "*pore forming agents*"- a un pH alcalino, bajo ciertas condiciones de temperatura y tiempo (US Pats. 8835342, 8765095, 8524624). El tratamiento causa disolución parcial de los cristales y la recristalización del material disuelto en estructuras amorfas tipo MCM41 o sílice semiestructurada mesoporosa; de allí el nombre "mesoestructuración". Este método funciona sobre zeolitas con altas relaciones Si/Al en la red cristalina, relaciones Si/Al del orden de 20-30, como lo son las zeolitas denominadas ultraestables o USY (US Pat. 9376324); por ejemplo, la zeolita CBV720 de Zeolyst International. La zeolita Y se sintetiza en forma sódica con una relación Si/Al típica entre 2,5 y 6,0 por lo tanto, la zeolita NaY, sin modificación, no se puede someter al proceso de mesoestructuración, como lo ilustra la patente US Pat 9517941. Para superar esa limitación las zeolitas con relación Si/Al menor a 30, son sometidas a un tratamiento ácido previo (US Pats 9963349, 9580329, 9580328 9517941, 9376324, 9295980) (en presencia o ausencia de agentes complejantes, ej. el ion fluoruro, EDTA, citratos, gluconatos, fosfatos etc.) para extraer aluminio de la red, antes de ponerse en contacto con el medio alcalino y el surfactante (US Pat. 9662640, 9517941).

La mesoestructuración tiene muchos problemas, el principal es el número de operaciones unitarias que eleva los costos del proceso. Otra de las desventajas de la mesoestructuración o *surface templating* es la necesidad de calcinar para remover el surfactante o hacer una extracción química, una vez el agente ha cumplido su función. El surfactante representa un costo no despreciable y por lo general éste no es recuperable.

Otros ataques químicos consisten en aumentar la relación Si/Al reemplazando isomórficamente el aluminio de la red con silicio utilizando hexafluorosilicato de amonio, o tetracloruro de silicio, (US Pats. 10407311, 9517941, 9376324, 9295980, 8486369, 9580328, 9580329, 9662640, 8486369). En esos procesos se genera mesoporosidad ya que la red cristalina se destruye parcialmente. Para generar mesoporosidad también se han utilizado tratamientos con disoluciones acuosas de ácidos minerales como H₂SO₄, HNO₃, HCl; ácidos orgánicos como oxálico, acético, cítrico láctico, malónico, etilendiaminotetraacético, etc (US Pat. 9662640, 9295980, 8486369). El problema del tratamiento ácido es que la estructura queda muy frágil y por lo general colapsa durante los tratamientos térmicos posteriores a los que es sometido en el material o durante su aplicación. Otros agentes químicos son bases débiles como el amoníaco o fuertes como el hidróxido de sodio (US Pats. 10105688, 9242234, 9126183, 8679323).

40 Las zeolitas son redes cristalinas formadas por tetraedros de silicio y aluminio que son lábiles ante tratamientos térmicos e hidrotérmicos. Esta característica se ha utilizado para introducir mesoporosidad por simple tratamiento térmico (US Pat. 8513150) a alta temperatura en presencia y ausencia de vapor de agua a zeolitas NaY (e intercambiadas con NH₄⁺ o zeolitas protónicas; H⁺ como catión compensante de carga). Los primeros

5 desarrollos en la generación de mesoporosidad por tratamiento hidrotérmico se hicieron durante la ultraestabilización (US Pat. 3442795). Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron que durante el proceso de ultraestabilización se generan mesoporos aunque poco conectados, (Janssen, A. H.; Koster, A. J.; Jong, K. P. De. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores In. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001, 40 (6), 1102–1104. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<1102::AID.>](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<1102::AID.>);

(Janssen, a. H.; Koster, a. J.; de Jong, K. P. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis. J. Phys. Chem. 2002, 106 (46), 11905–11909. <https://doi.org/10.1021/jp025971a.>).

Para generar mesoporosidad se ha modificado la temperatura del tratamiento hidrotérmico, la concentración de ion sodio y el tiempo del tratamiento (US Pats. 8932454, 8715487, 8513150, 8361434, 8513150, 6136291). La concentración de sodio en la zeolita típicamente se fija en valores muy bajos (US Pat. 6136291), pero también puede ser alta, como la de la zeolita NaY (US Pat. 8932454). La concentración típica de sodio está entre el 2% y el 5% en peso como Na₂O (US Pats. 8513150, 8361434). Para que se generen mesoporos mediante estas condiciones la temperatura del tratamiento debe estar entre los 600 °C y los 815 °C con una alta rapidez de calentamiento > 100 °C /min (US Pats. 8932454, 8715487, 8513150).

25 Aunque se han realizado avances en la generación de mesoporosidad en las zeolitas aún se necesitan desarrollos que permitan mejorar la actividad de los catalizadores mesoporosos obtenidos. En especial porque prácticamente todos los métodos *Top-down* patentados para generar mesoporosidad disminuyen la acidez en las zeolitas y por ende la actividad catalítica. En las zeolitas la actividad catalítica está estrechamente relacionada con la acidez.

En la literatura se ha mostrado que el vanadio ataca las zeolitas y daña los catalizadores de FCC, en especial causa mucha desaluminización. En esta invención se utiliza el efecto destructor del vanadio sobre la zeolita Y para generar mesoporosidad. El ataque se realiza sobre las zeolitas NaY, NH₄Y, HY o USY. Se demuestra que en presencia de sodio la estructura remanente no experimenta o experimenta muy poca desaluminización, en la medida en que el sodio se reduce en la composición de la zeolita la desaluminización procede. La no ocurrencia de desaluminización durante la generación de mesoporosidad hace que la zeolita mesoporosa obtenida, después de intercambiada con amonio y convertida en su forma ácida por los métodos ampliamente conocidos por aquellos versados en el arte de las zeolitas y los catalizadores, posea una acidez mucho mayor que la obtenida por los métodos previamente patentados o conocidos en la literatura.

Una zeolita con mayor contenido de aluminio posee una unidad de celda mayor y ofrece mayores rendimientos a gasolina en FCC y es mucho más activa en HC.

- 5 En la presente patente el método y catalizador obtenido permite lograr zeolitas mesoporosas con alta acidez. Los métodos ya establecidos en la industria o en la literatura de patentes que logran 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.
- 10 Con el 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 mesoestructuración o *Surface Templating*.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Descripción en diagrama de bloques del proceso para la generación de 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 (International Zeolite Association www.iza-online.org) de un amplio rango de cristalinidad.

10 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
15 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 de partida 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,
20 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% del contenido en la zeolita sódica correspondiente, como ejemplo de zeolitas sódicas tenemos: NaY, NaX, NaMor, NaMFI, etc.

25 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 en la zeolita de partida, menor relación Si/Al en la red cristalina del producto de la invención y por lo tanto mayor acidez al convertir el material a su forma ácida.

30 La etapa dos consiste en la adición de 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 una 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, VOSO_4 , VOCl_2 . La adición de vanadio se realiza
35 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 o el solvente utilizado se mantenga en estado líquido. Durante el proceso se prefiere un buen mezclado de la disolución que contiene el vanadio con el polvo de la zeolita, y el proceso se lleva a cabo durante 1 a 4 h. Es posible hacer el
40 intercambio en atmosfera de aire o de N_2 . No obstante, también puede usarse el método de impregnación húmeda incipiente para depositar el V en la zeolita. Al final del proceso de intercambio o de impregnación, la zeolita se separa de la disolución que contiene los iones alcalinos que se han intercambiado y el exceso de iones de vanadio que no se

5 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 y la separación se realiza por evaporación del solvente.

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

La pasta de zeolita que ya contiene vanadio en los sitios de intercambio, o con iones de vanadio en su superficie, es sometida a tratamiento térmico o hidrotérmico en presencia de vapor de agua proveniente del agua que contiene la zeolita (*selfsteaming*) o de vapor de agua adicional. La temperatura de este tratamiento debe estar entre 450 °C y 700 °C. La
15 rampa de calentamiento puede estar entre 1 °C y 100 °C/min. El tiempo del tratamiento puede variar entre 0.05 y 10 horas.

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
20 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 entre 1 minuto y 3 horas; las temperaturas desde ambiente hasta 150 °C. En esta invención se prefiere el NaOH, especialmente si el tratamiento hidrotérmico se ha realizado en presencia de aire donde el
25 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.

Las condiciones para la remoción del vanadio de la zeolita, una vez se ha culminado el
30 tratamiento de generación de mesoporos, deben garantizar la eliminación de por lo menos el 98% del vanadio utilizado en el proceso. En esta invención se prefieren, sin excluir los otros tratamientos mencionados, las siguientes condiciones: agente de remoción NaOH, concentración 0.1 a 0.3 M, temperatura 30 a 80 °C, tiempo de contacto entre 5 y 60 min. Las mismas sustancias y tratamientos que se utilizan para remover EFAI o EFSi, (ver por
35 ejemplo, las US Pats. 9662640, 9295980, 8486369) pueden ser utilizadas retirar el vanadio una vez culminado el tratamiento de generación de mesoporos. Si en el proceso de remoción del vanadio de la zeolita se retiran algunas especies extra-red de silicio o de aluminio esto constituye una ventaja para esta invención.

Las zeolitas mesoporosas a las que se les ha removido el vanadio se someten a intercambio
40 iónico con iones amonio, preferiblemente en la forma de nitrato o cloruro de amonio acuoso, utilizando alguno de los métodos conocidos ampliamente por aquellos versados en el campo de las zeolitas. 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

5 disoluciones de intercambio se les puede agregar H_2O_2 al 3 a 8% 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 entre 400 °C y 800 °C y la concentración de agua en la atmósfera del tratamiento entre el 20% y
10 el 100%, conversión ampliamente conocida en la literatura.

La zeolita mesoporosa de alta acidez mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez presenta las siguientes características:

- a. Una acidez entre 1000 a 3500 (micromoles/g).
- 15 b. Una cristalinidad entre 70% -100% frente a la zeolita sódica correspondiente.
- c. Un área BET entre 600 – 800 m^2/g .
- d. Un volumen de poro entre 0,2 – 0,4 (cm^3/g)
- e. Un área de microporo entre 600 - 800 (m^2/g)
- f. Un área superficial externa entre 20 - 60 (m^2/g)

20

Ventajas

Este método produce zeolitas mesoporosas con alta acidez. Los métodos ya establecidos
25 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.

Con este método no es necesario aumentar la relación Si/Al para generar la mesoporosidad
30 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.

Con este método se pueden utilizar las mismas operaciones unitarias que se utilizan en la
35 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. La zeolita CBV100 es una zeolita NaY sin modificación después de la síntesis. La zeolita CBV400 es obtenida a partir de la CBV100 por intercambio con ion amonio y posterior tratamiento hidrotérmico; Zeolyst comercializa esta zeolita como una zeolita USY (*ultrastable Y zeolite*). 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 separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada. El sólido se secó a 100 °C.

A la muestra se le analizó 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

5 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.

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 lavó con agua y se centrifugó nuevamente. Este procedimiento además de retirar el vanadio también puede generar algo de remoción del material amorfo generado durante la destrucción de parte de la red cristalina.

15 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 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 20 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 (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 retiró y se lavó tres 25 veces con agua desionizada. La zeolita se secó a 80 °C.

Del paso anterior se obtuvo zeolita NH_4Y mesoporosa que puede ser utilizada directamente para la formulación de catalizadores de FCC o sometida al proceso de ultraestabilización. 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. 30 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 determinación de amoniaco para cuantificar la acidez total. Las muestras se calcinaron a 550 °C para alcanzar la forma ácida la cual fue caracterizada por difracción de rayos X para 35 determinar la relación Si/Al de la red según la norma ASTM 3942-03, y 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 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 en presencia de 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 que se usó como material de partida la zeolita NaY supera los 3000 micromoles/g). En la zeolita que se usó como material de partida la zeolita USY se observa una desaluminización mayor que cuando se usó como material de partida 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.

15

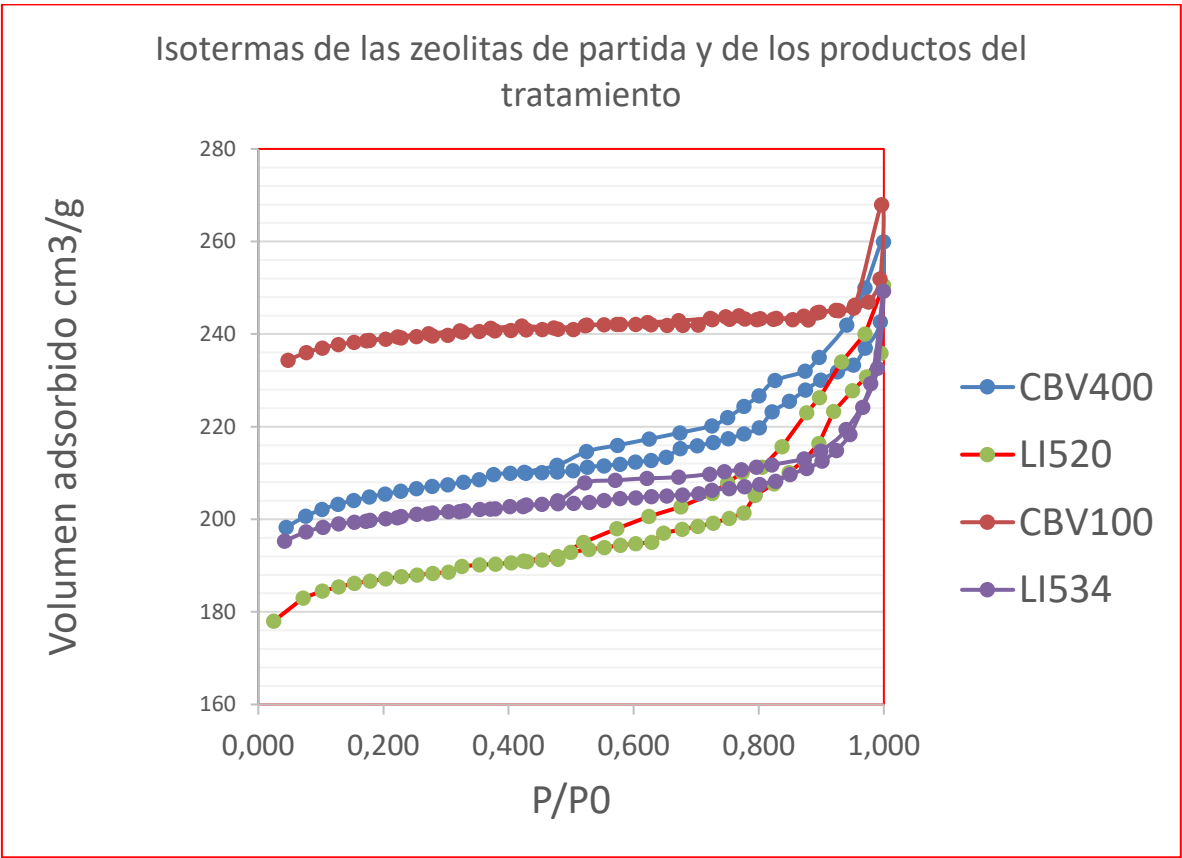


Figura 1: Isotermas de las zeolitas CBV100, CBV400, LI520 y LI534

Los datos texturales se muestran en la tabla 4

MUESTRA	Área BET m²/g	% V	Volumen Total de Poro P/Po = 0,99568	Diámetro Promedio de Tamaño de Poro (nm)	Volumen de Microporo (cm³/g)	Área de Microporo (m²/g)	Área Superficial Externa (m²/g)
---------	---------------	-----	--------------------------------------	--	------------------------------	--------------------------	---------------------------------

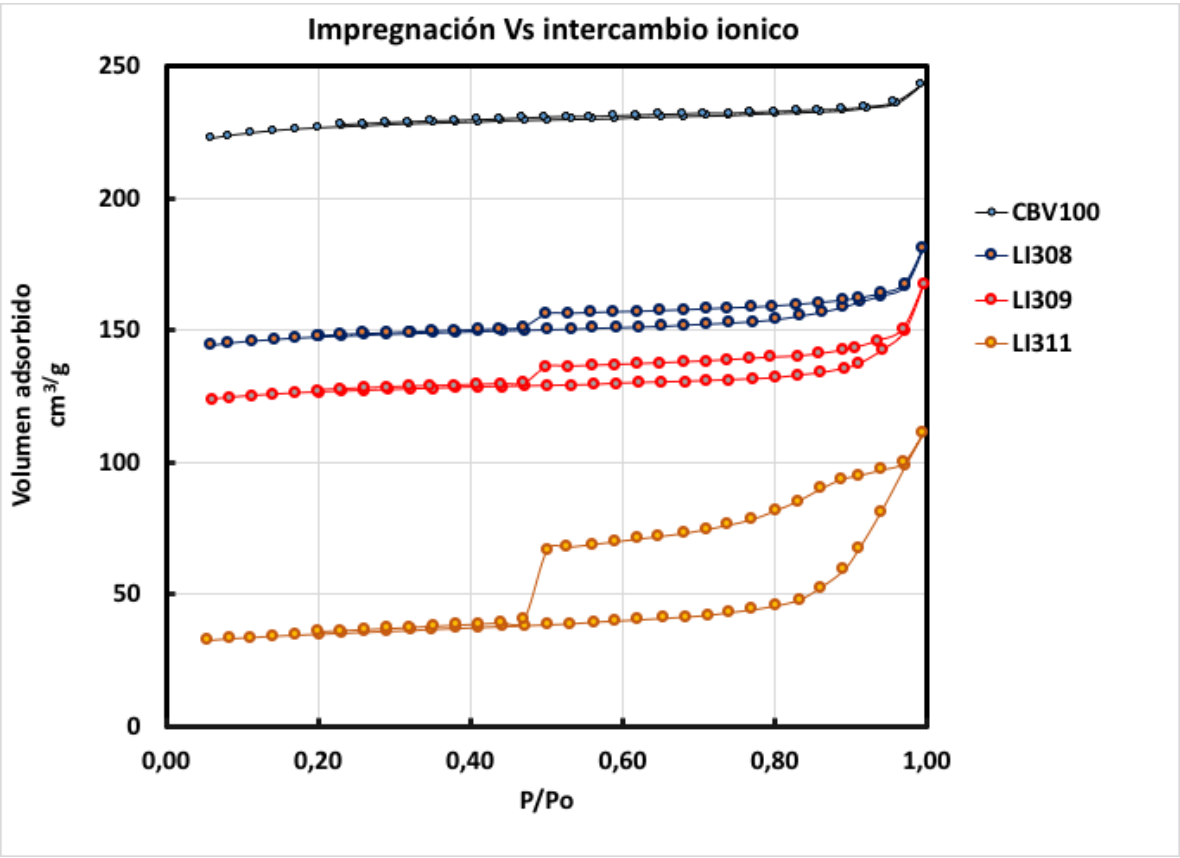
CBV400	751	0,00%	0,376	2,01	0,304	716	34,7
LI-520	696	0,68%	0,366	2,10	0,269	649	47,4
CBV100	872	0,00	0,391	1,79	0,364	856	15,3
LI534	734	0,69	0,361	2,00	0,301	711	22,6

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 observa que 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.

15 **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 acetilacetonato 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 acetilacetonato 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.

30 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.



5

Figura 2: Isotermas de las zeolitas LI308 y LI 309 obtenidas por impregnación de vanadio con acetilacetionato de vanadilo sobre la zeolita CBV100 e isotermas de la zeolita de partida CBV100 y de la zeolita LI311, esta última obtenida por intercambio acuoso de VO^{2+} .

Los resultados de sorptometría se presentan en la figura 2. Las histéresis que presentan las isotermas (figura 2) de las muestras tratadas con vanadio indican 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.

10

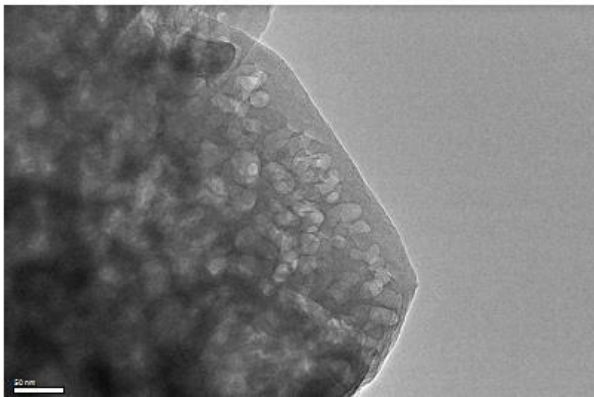
	BET			t-plot			% Cristallinity DRX	
Código de la muestra	Área BET m²/g	Total pore volume P/Po = 0,995	AVERAGE PORE SIZE Diameter Anstroms	Micropore volume cm³/g	Micropore área m²/g	External Surface área m²/g	%	Framework Al
CBV100	828	0,376	18,7	0,343	809	18,7	100	57
LI308	540	0,281	20,8	0,221	522	18,3	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.

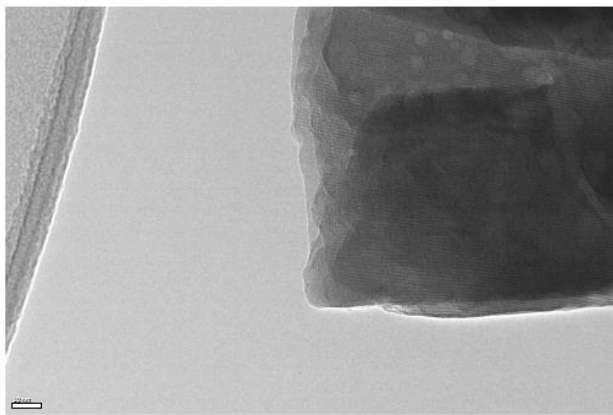
15

5 De la tabla 5 y de la figura 2 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; destrucción que genera mesoporosidad. La destrucción es mucho mayor cuando el vanadio se deposita por intercambio ionico que cuando se deposita por impregnación. Se observa que el tratamiento conduce a una menor área BET, mayor
10 volumen de poro, mayor diámetro promedio de poro, mayor área externa y pérdida de la cristalinidad; valores que indican que hubo destrucción de la red cristalina. No obstante, los análisis de difracción de rayos X muestran que hay preservación de los aluminios de la red cristalina. Esto significa que la estructura cristalina remanente conserva la acidez. El tratamiento no genera desaluminización cuando se realiza sobre la zeolita sódica; esto es
15 una gran novedad frente a los métodos existentes en la literatura para generar mesoporosidad, primero porque se puede realizar sobre la zeolita sódica y segundo porque prácticamente todos los métodos reportados para producir mesoporosidad en zeolitas conducen a desaluminización, por lo tanto, conducen a materiales con mucha menor acidez que la acidez potencial de la zeolita de partida.

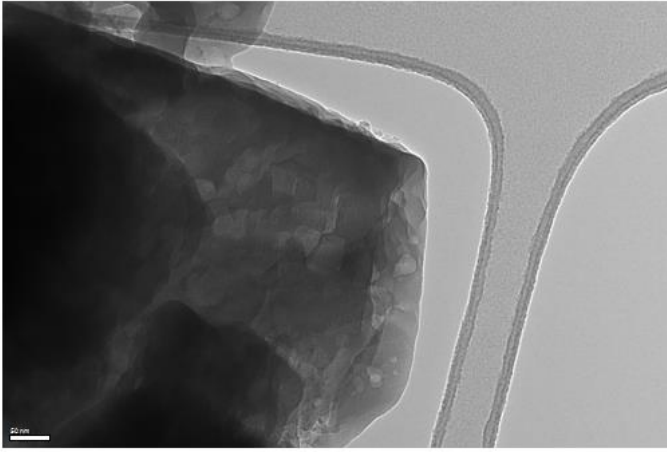
20 Fotos



a) Fotografía TEM de la zeolita LI311



b) Fotografía TEM de la zeolita LI308



5

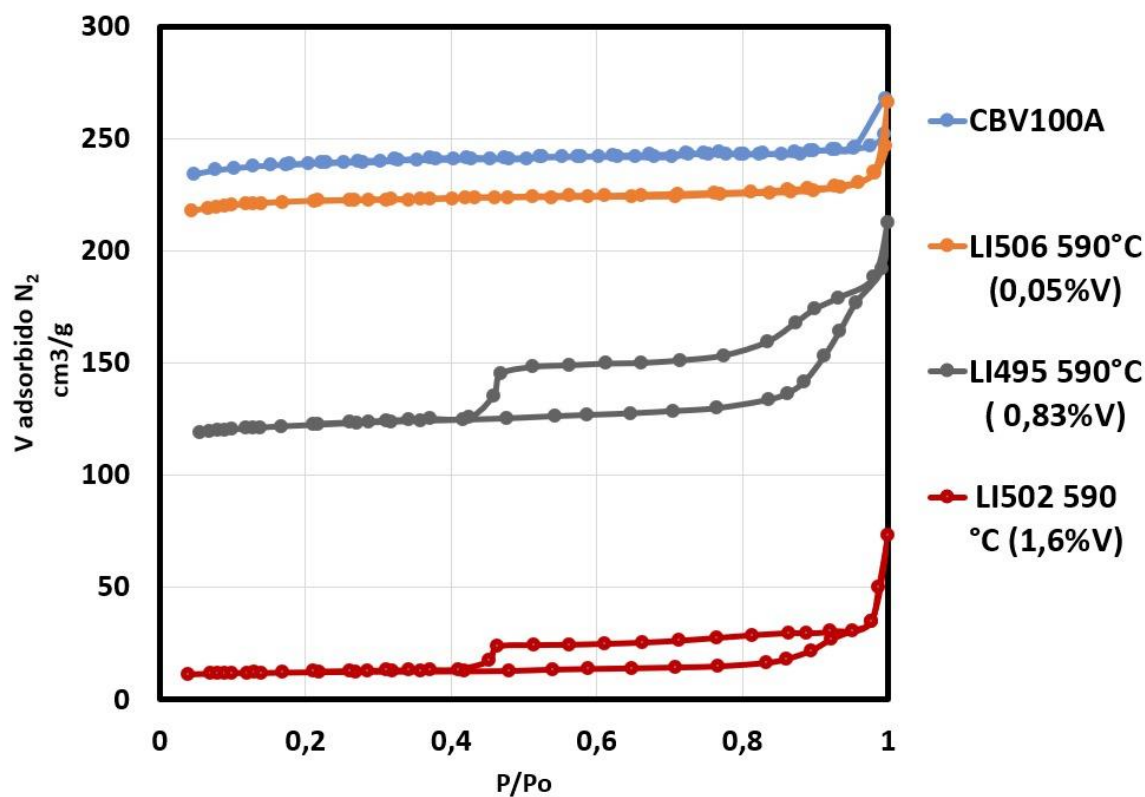
c) Fotografía de la zeolita LI309

Las fotografías TEM de las tres zeolitas de este ejemplo muestran que efectivamente el tratamiento genera mesoporosidad interna en las zeolitas, en las imágenes se observan huecos, poros y canales que no existen en la zeolita NaY pristina. Se observa que en la zeolita LI311, la cual fue a la que el V se adicionó por impregnación los poros generados se ven más homogéneos mientras que en las zeolitas a las que el V se adicionó por impregnación se observa un ataque afuera hacia adentro. Los datos de los difractogramas de rayos X indican que esto se logra sin que la red remanente se desalumine.

15 **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).

20 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.



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.

Código de la muestra	%V en peso	Área BET cm²/g	Volumen total de poro a P/Po = 0,996	Diámetro promedio de poro en Angstroms	Volumen de microporo cm³/g	Área de microporo m²/g	Área externa m²/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 (Zeolita CBV100A). 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 mostrando histéresis, el efecto es mayor a mayor contenido de vanadio. La figura 3 y la tabla 6 indican 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

15

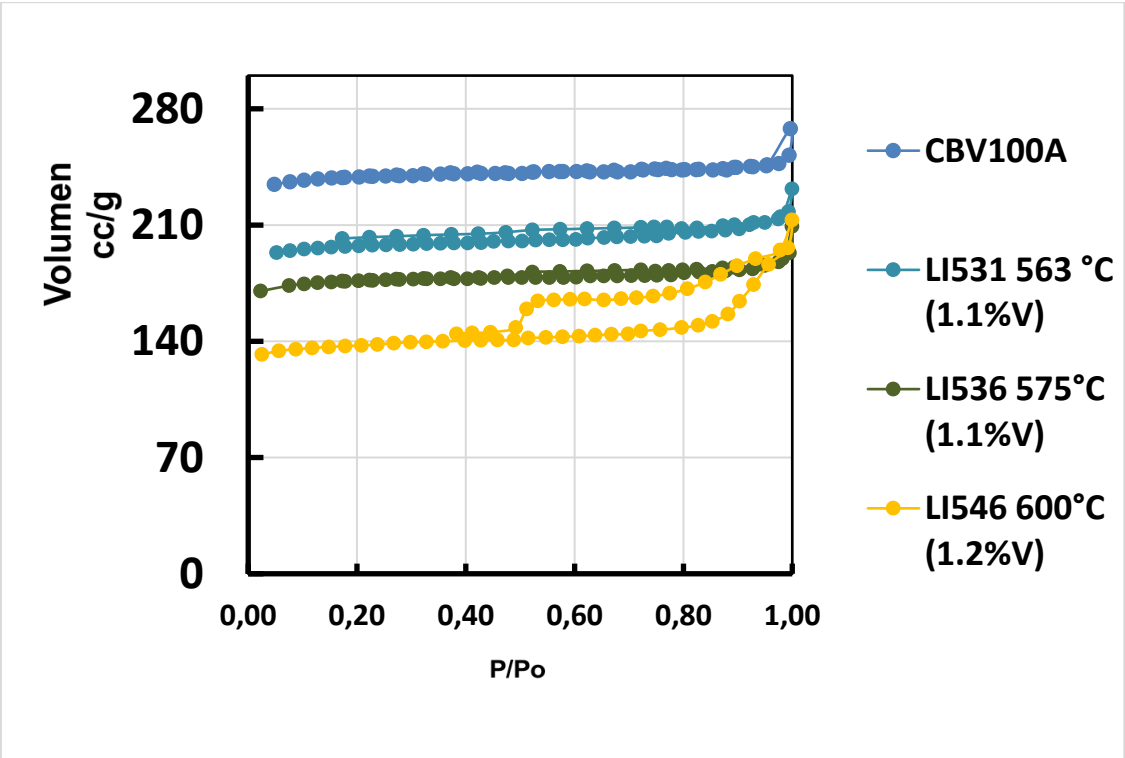
20

5 aumenta. El diámetro promedio de poro aumenta con el tratamiento hidrotérmico en presencia de vanadio. 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 amorfo afecta los demás 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 los valores texturales se reducen ampliamente por efecto del tratamiento hidrotérmico en presencia de vanadio.

15 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.

Ejemplo 4

20 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 tratamiento hidrotérmico bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, durante 5 horas, a diferentes temperaturas. 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.



- 5 Figura 4: Efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico durante 5 horas a una concentración de 1,1 % de V depositado por intercambio iónico sobre zeolita NaY (CBV100 de Zeolyst Int.)

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.

- 10 Para lograr esto las temperaturas adecuadas se encuentran alrededor de 600 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a. La zeolita sódica (NaY, NaX, NaMor, NaMFI), se pone en contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +4. El contacto se realiza con una disolución acuosa conteniendo vanadio en ese estado de oxidación de modo tal que ocurra intercambio iónico de los iones alcalinos de la zeolita con los iones vanadilo (VO^{2+}). La adición de vanadio se realiza en un rango de concentración entre 0,01% p/p y 2% p/p y un rango de temperaturas entre 0 °C y 120 °C mientras el solvente donde se disuelve la sal de vanadio se mantenga en estado líquido.
 - b. 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 se evapora el solvente.
 - c. Los pasos a y b se pueden fusionar si la zeolita se sintetiza en presencia de iones positivos de vanadio. Para esto se pueden usar sales que contienen vanadio catiónico, solubles en agua, incorporadas en el proceso de síntesis de las zeolitas.
 - d. Para generar los mesoporos, la pasta de zeolita que ya contiene vanadio es sometida a tratamiento térmico o hidrotérmico en presencia de vapor de agua. El vapor de agua puede provenir 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 puede variar entre 0.05 y 10 horas.
 - e. Una vez se han generado los mesoporos se remueve el vanadio con disoluciones acuosas de NaOH, hipoclorito de sodio, o ácidos minerales u orgánicos. 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 desde 1 minutos a 3 horas, las temperaturas desde ambiente (25 °C) hasta 150 °C.
 - f. Las zeolitas mesoporosas a las que se les ha removido el vanadio se someten a intercambio iónico con iones amonio, en la forma de nitrato o cloruro de amonio acuoso, por los métodos ampliamente conocidos por aquellos versados en la preparación de catalizadores zeolíticos. A las disoluciones de intercambio se les

- 5 puede agregar H_2O_2 a concentraciones alrededor del 5% en peso con el fin de facilitar la eliminación del vanadio que haya quedado en el material.
- g. La zeolita amónica se puede utilizar directamente para la formulación de catalizadores o se puede convertir a la forma ácida sometiéndola a un tratamiento térmico entre 400 °C y 700 °C o al proceso de ultra estabilización (tratamiento hidrotérmico) a temperaturas entre 400 °C y 800 °C y concentración de agua en la atmósfera del tratamiento entre el 0% y el 100%.
- 10
2. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita de partida es la zeolita (Y, X, Mor, MFI) en su forma potásica (K^+), amónica (NH_4^+) o ácida (H^+).
 - 15
 3. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita de partida es la zeolita ultraestable Y (USY).
 - 20
 4. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita de partida es la zeolita ha sido parcialmente intercambiada con iones amonio (NH_4^+) o protones para formar zeolitas NH_4NaY o NaHY .
 - 25
 5. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estado de oxidación +5, +3 o +2.
 - 30
 6. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se pone contacto con sales de vanadio por el método de impregnación con compuestos donde el vanadio se encuentra en estados de oxidación +5, +4, +3 o +2
 - 35
 7. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se sintetiza en presencia de cationes de vanadio.
 - 40
 8. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita de partida ha sido modificada previamente mediante tratamientos térmicos, hidrotérmicos, extracción con ácido, desilicación o desaluminización.
 - 45

5

9. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la adición de vanadio se realiza en medio acuoso utiliza el método de impregnación húmeda incipiente.
10. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque una vez se han generado los mesoporos se remueve el vanadio con disoluciones acuosas de EDTA, ácidos minerales como HCl, HNO₃, H₂SO₄, ácidos orgánicos como cítrico, oxálico o acético.
11. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque una vez se han generado los mesoporos el intercambio de los iones alcalinos se realiza con disoluciones acuosas de ion amonio a las cuales se les ha adicionado peróxido de hidrógeno.
12. Una zeolita mesoporosa de alta acidez mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque presenta las siguientes características:
- g. Una acidez entre 1000 a 3500 (micromoles/g).
 - h. Una cristalinidad entre 70% -100% frente a la zeolita sódica correspondiente.
 - i. Un área BET entre 600 – 800 m²/g.
 - j. Un volumen de poro entre 0,2 – 0,4 (cm³/g)
 - k. Un área de microporo entre 600 - 800 (m²/g)
 - l. Un área superficial externa entre 20 - 60 (m²/g)

35

5

RESUMEN

La presente invención comprende un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas: selección de material de partida, adición de V, tratamiento hidrotérmico en presencia de V, remoción del V e intercambio con ion amonio. La zeolita amónica se puede utilizar directamente para la formulación de catalizadores o se puede convertir a la forma ácida sometiéndola a un tratamiento térmico o al proceso de ultra estabilización (tratamiento hidrotérmico) según la aplicación que se le vaya a dar. 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. Con este método no es necesario aumentar la relación Si/Al para generar la mesoporosidad. 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.

25

FIGURA 1.

