



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Efecto de la fusión alcalina como etapa de pretratamiento en la reacción de zeolitización de residuos industriales aluminosilíceos

Monzón J.D.¹, Gonzalez M.R.², Pereyra A.M.^{1,2}, Basaldella E.I.^{2*}

¹Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional La Plata, 60 y 124, (1900) - La Plata, Argentina.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK) - La Plata, Argentina.

eib@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Clave: catalizador FCC agotado, cenizas volantes, fusión alcalina, NaAlSiO₂ polimorfos, zeolita NaA

Resumen

Se estudió el proceso de zeolitización hidrotérmica de diferentes residuos sólidos particulados de naturaleza aluminosilíceo, analizando los efectos que genera el empleo de una etapa de pretratamiento por fusión alcalina de estos residuos sobre su reactividad para el mencionado proceso de zeolitización. Como materiales de partida se seleccionaron dos desechos industriales como lo son las cenizas volantes y el catalizador FCC agotado, los cuales fueron procesados sin modificar su forma esférica original. Las diferentes fases cristalinas presentes tanto en el material de partida como en los productos intermedios y finales se identificaron por difracción de rayos X. La determinación cuantitativa se realizó mediante análisis Rietveld. Los tamaños de partícula y morfología se observaron por microscopía electrónica de barrido. Se observó que la fusión alcalina a 800°C empleando carbonato de sodio genera productos similares en los dos materiales estudiados. En ambos casos, luego del pretratamiento aparecen ordenamientos cristalinos identificados como fases polimórficas de compuestos aluminosilíceos, mayoritariamente low-carnegieita. Esta nueva fase sufre a su vez una transformación topotáctica durante la conversión hidrotérmica generando así la estructura zeolítica, cuyo crecimiento ocurre sobre la superficie externa de las partículas originales, conservándose la forma esférica.

Abstract

The hydrothermal zeolitization process of different solid particulate wastes of aluminosiliceous nature was studied, analyzing the effects generated on their reactivity by applying a pretreatment stage consisting of an alkaline fusion of these residues. Two industrial wastes, such as fly ash and spent FCC catalyst, were selected as starting materials. These materials were processed without modifying their original spherical shape. The crystalline composition of the different solid phases (starting materials, intermediates and final products) were identified by X-ray diffraction. The quantitative determination was performed by Rietveld analysis. The particle sizes and morphology were observed by scanning electron microscopy. It was observed that the alkaline melting at 800°C using sodium carbonate generates similar products regardless the residue nature. In both cases, the product consists of crystalline arrangements identified as polymorphic phases of aluminosiliceous compounds, mostly low-carnegieite. These new phase undergoes a topotactic transformation during the hydrothermal conversion, thus generating the zeolite structure, whose growth occurs on the outer surface of the original particles, preserving the spherical shape.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

En la actualidad, diferentes investigaciones se centran en el desarrollo de técnicas de reutilización de residuos, principalmente poniendo atención a aquellos desechos que mediante adecuadas técnicas de reciclado permiten obtener nuevos productos con alto valor agregado. De este modo se logra obtener el beneficio de evitar los costos de su disposición final y paralelamente contribuir al cuidado del medio ambiente.

El catalizador FCC agotado se clasifica como un residuo de difícil manejo debido a los enormes volúmenes desechados. Las modernas unidades de la FCC son procesos continuos que funcionan las 24 horas del día con las paradas programadas para el mantenimiento de rutina sólo cada dos o tres años [1]. Una unidad de FCC que procesa 75.000 barriles por día ($11.900 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) circula alrededor de 55.900 toneladas métricas de catalizador por día. Sólo en Argentina se generan anualmente 360 tn de catalizadores de residuos por unidad de craqueo. Convencionalmente estos desechos se disponen principalmente en vertederos o landfills [2-3] y también algunos trabajos detallan la posibilidad de añadirlos en la formulación de materiales para la construcción [4-6].

Por otra parte, las cenizas volantes generadas por la combustión del carbón en las centrales termoeléctricas se depositan en vertederos o lagunas generando impactos ambientales negativos. Se estima que la combustión de 1 tn de carbón produce en promedio de 80 a 250 kg de cenizas, de las cuales aproximadamente un 70% está constituido por las cenizas volantes. De todas las cenizas producidas, se recicla menos del 20% y su destino principal es el uso como adición o reemplazo en las formulaciones de morteros en la industria del cemento [7].

La presencia de silicatos o aluminosilicatos vítreos y de otras fases cristalinas en ambos residuos los convierte en adecuados para su uso como materia prima en la síntesis de diferentes tipos de zeolitas. Experiencias previas han demostrado que es posible obtener valores apreciables de conversión en zeolitas utilizando estos desechos como fuentes de sílice y alúmina [8-15].

El propósito de este trabajo fue estudiar el efecto de la aplicación de un pretratamiento con carbonato de sodio sobre la mejora en la activación de residuos de naturaleza aluminosilíceo para su posterior conversión hidrotérmica en productos zeolíticos, y se centró en la producción de zeolita NaA, que es una de las zeolitas sintéticas más comercializadas en la actualidad. Las partículas de catalizador FCC agotado y las cenizas volantes provenientes de una central termoeléctrica fueron sometidas a un tratamiento de activación con Na_2CO_3 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, envejecidas y posteriormente utilizadas como materia prima en la síntesis hidrotérmica bajo condiciones controladas de temperatura y presión autógena. La evolución estructural y morfológica de las partículas esféricas del catalizador FCC agotado y de las cenizas volantes fue monitoreada por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (SEM). La determinación cuantitativa de las fases presentes en el material original, los productos intermedios y finales se realizó mediante análisis empleando el método de Rietveld.

Experimental

Materiales

Catalizador agotado. Se utilizó como materia prima para este estudio, una muestra de catalizador agotado proveniente de una unidad comercial de craqueo catalítico perteneciente a la refinera YPF, Ensenada, Argentina. El análisis químico de la muestra evidenció los siguientes porcentajes en peso: $\text{SiO}_2 = 49,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 45,1$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,7$; $\text{TiO}_2 = 1,0$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,5$ y otros óxidos metálicos 0,3.

Cenizas volantes. Las cenizas volantes utilizadas en este trabajo fueron provistas por la Central Termoeléctrica de San Nicolás, Buenos Aires, Argentina. El análisis químico de la muestra exhibió la



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

siguiente composición porcentual en peso: $\text{SiO}_2 = 62,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,5$; $\text{TiO}_2 = 1,4$; $\text{MgO} = 1,6$; $\text{K}_2\text{O} = 0,7$ y $\text{CaO} = 1,8$.

Caracterización fisicoquímica. La caracterización estructural de los materiales cristalinos iniciales, los productos obtenidos después de los pretratamientos y los resultantes de la síntesis hidrotérmica fue realizada por DRX. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo Philips 3020 (40 kV, 20 mA, radiación $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de Ni). Los tipos de zeolita y otras fases obtenidas se determinaron comparando los perfiles de difracción con datos publicados [16]. El método Rietveld [17] y el programa "FULLPROF" [18] se utilizaron para la determinación cuantitativa de los componentes cristalinos. La morfología de las muestras sólidas se obtuvo por SEM utilizando un microscopio Philips 505 para el caso de las muestras con cenizas volantes y un equipo JEOL JSM-7600F para el caso del catalizador FCC agotado.

Pretratamientos de activación y síntesis hidrotérmica. Ambos residuos se sometieron a un pretratamiento de calcinación a 800°C utilizando como fundente Na_2CO_3 (Carlo Erba p.a.) en diferentes porcentajes en peso (0, 25, 50 o 75) [19]. Las mezclas de residuo/carbonato se prepararon bajo sonicación. Después de 5 min de mezcla, los sólidos fueron calcinados en condiciones estáticas a 800°C , durante 2 h. Posteriormente, cada una de las muestras pretratadas y cada uno de los sólidos sin tratamiento (9,6 g) se colocaron en contacto con la mezcla de activación en un reactor de polipropileno de 250 ml. La mezcla se formó por cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.) y agua desionizada en una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 27$. Se utilizó una solución comercial de NaAlO_2 (36,5% Al_2O_3 , 29,6% de Na_2O , 33,9% de H_2O) para ajustar la cantidad de aluminio. Cada muestra se mezcló con un agitador magnético durante 30 min y se envejecieron a temperatura ambiente durante 48 h. Luego se colocaron en estufa a 100°C .

El curso de la reacción se siguió tomando alícuotas a diferentes tiempos: 0, 3, 6, 23 y 48 h. Los productos sólidos obtenidos fueron lavados y se secaron en estufa a 110°C .

Resultados y discusión

Evolución de las estructuras cristalinas

Según el análisis DRX, las estructuras presentes en la muestra de ceniza volante original fueron: mullita ($\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) y una fase amorfa.

El catalizador FCC usado contenía zeolita tipo Y ($\text{Na}_{2,06}\text{Al}_2\text{Si}_{3,8}\text{O}_{11,63}\text{H}_2\text{O}$), una matriz aluminosilíceica, un aglutinante, caolinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y una fase amorfa.

La calcinación del catalizador y de las cenizas con carbonato de sodio (50% en peso) produjo importantes cambios en la estructura cristalina de ambos sólidos. Comparando el espectro de difracción de los sólidos de partida (Fig. 1.a (cenizas) y Fig. 2.a (catalizador) con los obtenidos luego de la fusión alcalina y 48 h de envejecimiento (Fig. 1.b y Fig. 2.b) se puede observar la evolución de cada estructura.

En el caso de las cenizas volantes, los picos correspondientes a mullita (PDF No. 79-1457), y cuarzo (PDF No. 46-1045), originalmente presentes (Figura 1.a), desaparecieron completamente después de la etapa de fusión alcalina (Fig. 1.b). Idénticamente, las señales de difracción propias de la zeolita Y (PDF No. 38-0240) mostradas en el espectro de difracción del catalizador agotado original (Fig. 2.a), no se evidenciaron posteriormente al tratamiento (Fig. 2.b). En ambos casos, después del tratamiento de fusión alcalina de 2 h y de las 48 h de reposo en la mezcla de síntesis, según puede observarse en la Fig. 1.b y Fig. 2.b, aparecieron en la fase sólida las estructuras cristalinas identificadas como polimorfos de NaAlSiO_4 . Estos dos nuevos compuestos cristalinos, comunes a ambos sólidos tratados, fueron identificados por el PDF No. 19-1176, atribuido a nefelina ($2\theta = 17,7$; $20,4$; $20,6$; $21,1$; $23,2$; $23,5$; $27,3$; $29,3$; $29,7$; $31,0$; $33,8$; $34,9$; $36,0$; $36,9\dots$), de la cual se observan

pequeñas reflexiones, y el PDF No. 11-0221 ($2\theta = 21,0; 24,3; 34,6; 40,8; 42,7\dots$) correspondiente a la low-carnegieita presente mayoritariamente.

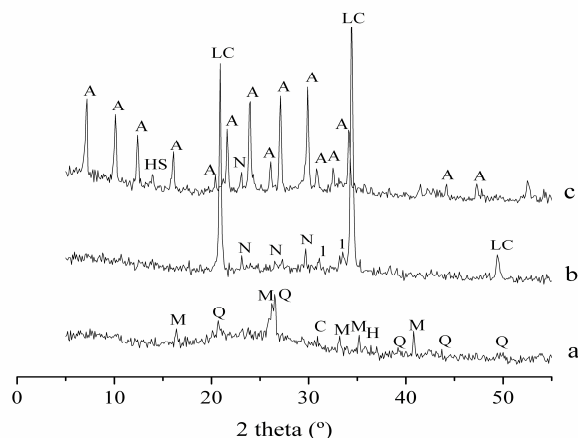


Figura 1. Evolución de las estructuras cristalinas: a) Cenizas volantes, b) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; c) posterior a la síntesis, $t = 23$ h. (Q = cuarzo, M = mullita, C = calcita, H = hematita, LC = low-carnegieita, N = nefelina, I = $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, HS = hidroxisodalita, A = NaA).

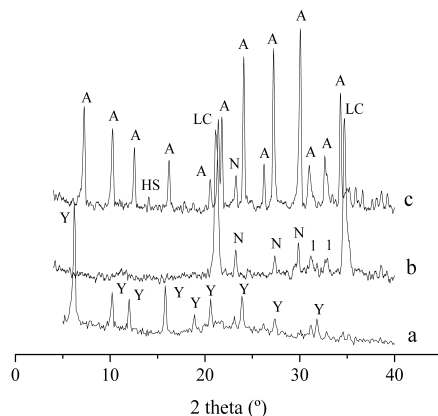


Figura 2. Evolución de las estructuras cristalinas: a) catalizador FCC agotado, b) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; c) posterior a la síntesis, $t = 6$ h. (Y = zeolita Y, LC = low-carnegieita, N = nefelina, I = $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, HS = hidroxisodalita, A = NaA).

La fusión realizada con mezclas sólido/ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 75/25$ % en peso indujeron a que las estructuras presentes originalmente en ambos sólidos permanezcan remanentes, evidenciándose también menores cantidades de low-carnegieita y trazas de nefelina.

La relación sólido/ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 25/75$ % en peso dio lugar a la misma transformación cristalina que la obtenida utilizando un 50% en peso.

Durante la síntesis hidrotérmica, para las muestras de ambos sólidos sometidos a fusión alcalina usando Na_2CO_3 50% en peso, se observó a través de DRX un nuevo reordenamiento de la estructura cristalina. Así, de acuerdo a los espectros de difracción obtenidos de las muestras tomadas a medida que transcurría la reacción, las intensidades de los picos correspondientes a la low-carnegieita formada luego del pretratamiento fueron disminuyendo mientras que las intensidades de los picos de la zeolita NaA se incrementaban (Fig. 1.c y Fig. 2.c). De este modo, la zeolita NaA parece formarse

gradualmente a partir de las especies de sílice y alúmina solubles presentes en la fase líquida y también a partir del polimorfo de NaAlSiO_2 previamente formado por fusión alcalina. El rendimiento máximo de reacción fue obtenido para las cenizas volantes a las 23 h de síntesis, alcanzando una conversión en zeolita A del 64%, mientras que para el catalizador, se obtuvo un 90% de conversión a las 6 h de reacción.

En el caso de las cenizas volantes sin ningún tratamiento previo a la síntesis hidrotérmica, la reacción condujo a la formación de zeolitas HS y NaP-1. Las cenizas calcinadas sin Na_2CO_3 presentaron a bajos tiempos de reacción una mínima conversión en NaA y se encontraron trazas de NaP en el sólido formado. En este último caso, a tiempos mayores de reacción se observaron HS + NaP. Se pudo corroborar que el método de fusión favoreció la producción de NaA (para estas cenizas ricas en Al), ya que la síntesis sin tratamiento previo de fusión produce una mezcla de NaP-1, NaX y HS [20].

Del mismo modo, la muestra de catalizador calcinado sin Na_2CO_3 o con una relación sólido/ Na_2CO_3 = 75/25% en peso, luego de la síntesis dio lugar a sólidos conformados por mezclas de zeolita X y zeolita A. Trabajos previos permitieron corroborar que el agregado de aluminato de sodio al batch de síntesis logra una mejora con respecto a la conversión en zeolita A [9].

Transformación morfológica

Los sólidos originales, los productos obtenidos luego de la fusión alcalina y los resultantes de la síntesis fueron analizados por SEM. Los cambios morfológicos en la superficie de las partículas de los sólidos de partida luego de cada etapa se pueden observar en la Fig. 3 para la muestra de cenizas volantes y en la Fig. 4 para el catalizador agotado.

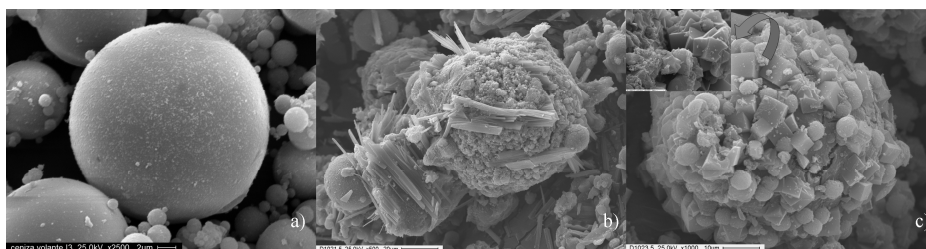


Figura 3. Evolución morfológica de las cenizas volantes: a) partícula esférica de las cenizas volantes; b) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; c) morfología posterior a la síntesis, $t = 23$ h.

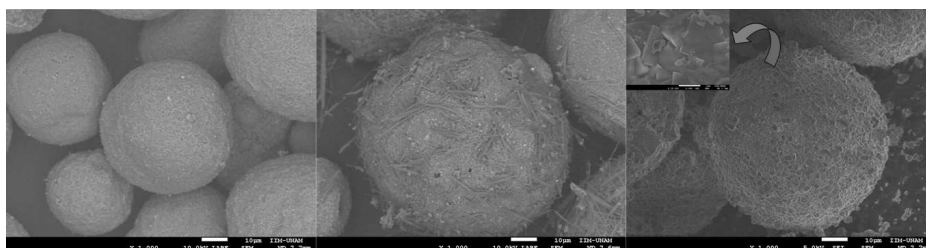


Figura 4. Evolución morfológica del catalizador FCC agotado: a) partícula esférica del catalizador; b) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; c) morfología posterior a la síntesis, $t = 6$ h.

Los materiales originales consistían en partículas redondeadas y lisas (Fig. 3.a y Fig. 4.a). Luego de la activación por fusión y después del envejecimiento durante 48 h a temperatura ambiente en la solución alcalina del batch de síntesis (Fig. 3.b y 4.b), las esferas mostraron una superficie cubierta por cristales aciculares, los cuales fueron identificados como de low-carnegieita y nefelina, según el análisis por difracción de rayos X.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Durante los diferentes tiempos de síntesis, se detectó un incremento del crecimiento de cristales cúbicos en la superficie de las partículas mientras que desaparecían los cristales aciculares.

El análisis de SEM reveló que la morfología inicial de los sólidos (partículas esféricas) se conservó y al finalizar la síntesis, la superficie fue completamente cubierta por cristales cúbicos. Estos últimos presentaron dos tamaños diferentes de acuerdo al origen del material de partida. Así, para el catalizador, el tamaño fue de aproximadamente 2 μm de arista y para la muestra de cenizas volantes, resultó en valores de alrededor de 5 μm de tamaño (Fig. 3.c y Fig. 4.c). Los cristales cúbicos representan la morfología típica de NaA, estos resultados fueron confirmados mediante DRX.

Es interesante observar que la conservación de la morfología esférica tanto de las partículas de cenizas como de las del catalizador a lo largo de todo el proceso indica un reordenamiento de la fase sólida. La transformación de low-carnegieita en zeolita NaA, implica un reordenamiento de la red ortorrómbica de la low-carnegieita a la estructura cúbica de la NaA, es decir, la conversión de low-carnegieita en NaA tiene lugar mediante una transformación directa sólido-sólido o topotáctica.

Conclusiones

La cristalización de NaA depende sensiblemente del pretratamiento aplicado al sólido original ya que este paso da lugar a la formación de estructuras intermedias que favorecen la generación de este tipo de zeolita. El pretratamiento de fusión alcalina utilizando Na_2CO_3 a 800 °C convierte las estructuras cristalinas insolubles originalmente presentes en ambos sólidos en aluminosilicatos ordenados o amorfos que, posteriormente, durante la síntesis hidrotermal, pueden ser fácilmente reordenados en estructuras zeolíticas. Así, a partir de un adecuado pretratamiento y con composiciones apropiadas del batch de síntesis es posible obtener altos niveles de conversión, los cuales dependen también del tipo de sólido utilizado para la síntesis. La metodología utilizada en el presente trabajo es una manera fácil y económica de obtener un producto rico en NaA, pudiéndose hacer extensiva su aplicación a la síntesis de otros productos zeolíticos si se selecciona adecuadamente la composición de la mezcla inicial de reacción.

Referencias

- [1] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Zeolites and catalysis. Wiley, Federal Republic of Germany, (2010).
- [2] K. Al-Jabri et al.; Constr. Build. Mater. 39 (2013) 77–81.
- [3] Y. Morozov, A.S. Castela, A.P.S. Dias, M.F. Montemor; Cem. Concr. Res. 47 (2013) 1–7.
- [4] B. Pacewska, I. Wilinska y J. Kubissa; Thermochim. Acta 322 (1998) 175–181.
- [5] N. Su, H.Y. Fang, Z.H. Chen, F.S. Liu; Cement Concrete Res. 30 (2000) 1773–1783.
- [6] N. Su, Z.H. Chen, H.Y. Fang; Cement Concrete Comp. 23 (2001) 111–118.
- [7] M. Ahmaruzzaman; Prog. Energy Combust. 36 (2010) 327–363.
- [8] E.I. Basaldella, R.M. Torres Sánchez, M.S. Conconi; Appl. Clay Sci. 42 (2009) 611–614.
- [9] M.R. Gonzalez, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella; Adsorpt. Sci. Technol. 29 (2011) 629–636.
- [10] S.S. Bukhari, J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani; 140 (2015) 250–266.
- [11] T. Aldahri, J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani; Fuel 182 (2016) 494–501.
- [12] A.M. Cardoso et al. J. Hazard. Mater. 287 (2015) 69–77.
- [13] M. Visa; Powder Technol. 294 (2016) 338–347.
- [14] A.K. Kondru, P. Kumar, T.T. Teng, S. Chand, K.L. Wasewar; Arch. Environ. Sci. 5 (2011) 46–54.
- [15] X. Querol et al. J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 292–298.
- [16] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley, New York, (1974).
- [17] H.M. Rietveld; J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71.
- [18] J. Rodríguez-Carvajal; Recent developments of the program FULLPROF, in commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12–19.
- [19] M. Gonzalez, N. Firpo, E. Basaldella en anales del XVI C. Argentino de Catálisis. Buenos Aires (2009).
- [20] N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura; J. Mater. Sci. 28 (1993) 4781–4786.