Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

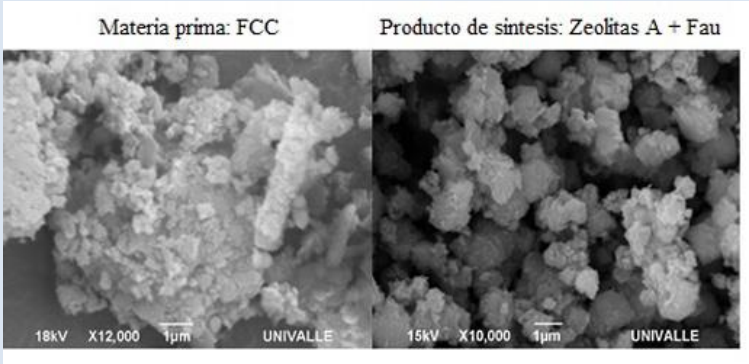
www.rlmm.org

APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR GASTADO DE FCC EN LA SINTESIS DE ZEOLITAS DE BAJO CONTENIDO DE SILICE

Mónica A. Villaquirán[*1], *Ruby Mejía de Gutiérrez*[1]

Grupo de Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cll. 13 #100-00. Edif. 349, Cali, Colombia.

**e-mail: monica.villaquiran@correounivalle.edu.co*



RESUMEN

A continuación se evalúa la obtención de zeolitas sintéticas de bajo contenido de sílice obtenidas por medio de la síntesis hidrotermal, usando como materia prima un catalizador gastado del proceso de craqueo catalítico del petróleo o por sus siglas en inglés *FCC*. El FCC está compuesto principalmente por silico-aluminatos en órdenes de hasta un 90%, y posee una composición química similar a la da un caolín. Por ello, se emplean en el proceso los mismos parámetros de síntesis (relaciones molares Na_2O/SiO_2 y H_2O/Al_2O_3, tiempo y temperatura), obtenidos en estudio previo de obtención de zeolitas a partir un caolín activado térmicamente. Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por como la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico, Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X. Los resultados indican que es posible obtener a partir del FCC zeolitas tipo A con capacidad de intercambio catiónico de hasta 341,47 mequiv/100g. Los resultados obtenidos en este estudio abren una perspectiva importante para la reutilización del catalizador gastado de FCC en la producción de materiales zeoliticos teniendo en cuenta que en Colombia la zeolita se importa y es de elevada demanda en el sector industrial. Cabe anotar que la capacidad de intercambio de las zeolitas obtenidas a partir de caolín por el mismo proceso es de 442 mequiv/100g, y de las zeolitas importadas para usos en la industria nacional es de 408 mequiv/100g.

Palabras Claves: catalizador craqueo catalítico gastado, síntesis hidrotermal, zeolita A, capacidad de intercambio catiónico

EXHAUSTED FLUID CATALYTIC CRACKING CATALYSTS AS RAW MATERIALS FOR LOW-SILICA ZEOLITE SYNTHESIS

ABSTRACT

The utilization of Exhausted Fluid Catalytic Cracking Catalysts, (FCC), as raw materials for the low-silica zeolite synthesis was analyzed. The FCC, is mainly composed aluminosilicates orders of up to 90%, and has a chemical composition similar to that metakaolin. Therefore, the same synthesis parameters (Na_2O/SiO_2 and H_2O/Al_2O_3 molar ratios, temperature and time), obtained in previous studies for obtaining zeolites from the thermal activation of a natural kaolin are used in the process. The zeolites obtained were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Cation Exchange Capacity was also determined. The results indicate that is possible to recover the FCC for obtaining zeolites type A, with Cation Exchange Capacity 341,47 mequiv/100g. The results obtained in this study provide an important perspective for the reusing of FCC in the production of zeolitic materials considering that in Colombia the zeolites are imported and are of high demand in the industrial sector. It should be noted that the exchange capacity of the zeolites obtained from kaolin by the same process parameters is 442 mequiv/100g, and zeolites imported for use in the domestic industry is 408 mequiv/100g.

Keywords: exhausted fluid catalytic cracking, synthesis hydrothermal, zeolite A, cation exchange capacity

Recibido: 15-08-2014 ; **Revisado:** 16-12-2014

Aceptado: 23-02-2015 ; **Publicado:** 12-04-2015

https://doi.org/10.5281/zenodo.10420502

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (2): 334-343

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos inorgánicos los cuales forman una red tridimensional de tetraedros de $[SiO_4]^{-4}$ y $[AlO_4]^{-5}$ unidos entre sí por átomos de oxígeno, su estructura posee cavidades o poros interconectados con tamaños comprendidos entre 3-10 Å, en los cuales se encuentran ligadas moléculas de agua o cationes alcalinos móviles como son Na^+, K^+, Cs^+, entre otros. Las zeolitas, en función a su composición química, se representan por la formula empírica $M_{2/n}O{\bullet}Al_2O_3{\bullet}ySiO_2$ $\bullet wH_2O$, donde n es la valencia del catión M, *y* representa el contenido de sílice que puede variar entre 2 y 10, y w el agua contenida en los vacíos de la estructura; en general, cuando *y* es 1 se conoce como zeolita A, valores de *y* entre 2-3 es considerada zeolita X y valores más altos como zeolita Y [1, 2]. Las zeolitas A, X y Y son ampliamente usadas como intercambiadores iónicos, absorbentes y en el secado de gases como CO_2, y el benzeno [3, 4].

Existen diversas materias primas para la obtención de zeolitas que van desde materiales reactivos sintéticos, minerales naturales hasta subproductos industriales. Entre los minerales, el caolín es una de las materias primas más utilizadas, en cuyo caso se requiere la activación térmica para generar el metacaolín [3-6]. Entre los métodos de síntesis para la obtención de zeolitas a partir de metacaolín se destaca el método convencional o de síntesis hidrotermal en medio alcalino y también se puede llevar a cabo de manera directa usando presión para acelerar el proceso [7]. La síntesis de zeolitas por medio del método hidrotermal exige el ajuste de las relaciones molares Na_2O/SiO_2, H_2O/Al_2O_3, la temperatura y el tiempo de síntesis, debido a que los valores de estas variables influyen en el tipo y calidad de la zeolita formada. También se considera importante la calidad de la materia prima utilizada. Para la síntesis de la zeolita A, de relación Si/Al alrededor de 1, es recomendable utilizar temperaturas inferiores a 85ºC, mientras que para obtener zeolitas X de relaciones Si/Al de hasta 2,5 las temperaturas de síntesis son superiores y, en general, se requiere el uso de otros aditivos como fuente de silicatos pues con el caolín solo no se alcanza la relación Si/Al necesaria para la formación de este tipo de zeolita [2]. Se han desarrollados otros métodos de síntesis para disminuir los tiempos del procesos hidrotermal, la técnica de sembrado fue usada por Mignoni *et al* [8] para la obtención de zeolita tipo mordenita de altas relaciones Si/Al ~20 y ZSM-5 por medio de la introducción de fuentes de Si y Al adicionales al metacaolín. La técnica de ultrasonido fue usada por Park y Kim [9] para reducir los tiempos de síntesis y la temperatura de reacción obteniendo productos como zeolita A con mayor grado de cristalinidad al obtenido por medio del método de síntesis hidrotermal; la síntesis por microondas, en el cual se aprovecha la energía del microondas para la etapa inicial de calentamiento durante la síntesis y a diferencia del método hidrotermal en la cual se elimina el gradiente de temperatura en la mezcla [10] y el método denominado hidrotermal con previa fusión, en el cual el caolín es calcinado en soluciones alcalinas en presencia de NaOH o de KOH alrededor de los 600ºC y posteriormente se sigue con la síntesis hidrotermal, este método ha sido aplicado igualmente a otros materiales de partida [11].

La materia prima que se utiliza en el presente trabajo corresponde a un catalizador de craqueo catalítico gastado o por sus siglas en inglés *FCC*, subproducto industrial generado en el proceso de refinación del petróleo. Se estima que a nivel mundial se producen entre 150000-170000 toneladas por año [12], en Colombia al año 2004 se reportaron 12350 Ton/año [13], sin embargo esta cantidad seguirá en aumento debido a la continua demanda combustibles como petróleo, gasolina, diesel, etc. La composición química original del FCC es muy similar a la de un metacaolín, y se caracteriza por ser un sólido poroso conformado por una matriz inerte que puede ser de óxidos inorgánicos como sílice coloidal o de Alúmina y cuyo constituyente activo Zeolita Y puede estar entre el 15% y 40%; posee tamaño de partículas entre 20 y 150 µm [13]. Además se encuentra formado por ingredientes funcionales, cuya principal función es facilitar la reacción en el lecho fluidizado. Los estudios de la reutilización del FCC están basados en producción de baldosas cerámicas [14], su incorporación como puzolana activa en el cemento portland [15-18], recuperación de metales pesados como Mo, Ni, Co y V [19], o Cr (III) de los efluentes líquidos de las curtiembres [13], y recientemente en activación de alcalina para formación de nuevos cementos a través de su activación alcalina [20]. En términos generales, existen pocos reportes de su utilización en la generación de nuevos materiales zeolíticos. Sánchez

©2015 Universidad Simón Bolívar

Vilches [14] investigó la síntesis de zeolita 4A a partir de FCC, y reportó que el tamaño de partícula del FCC y el tiempo de síntesis son parámetros fundamentales en el proceso; por el contrario el tratamiento térmico del material no genera cambios importantes en la calidad del producto final, que presentó un grado de cristalinidad de 93%. Basaldella *et al* [21] compararon dos tipos de FCC con relación SiO_2/Al_2O_3 diferente y activados mecánicamente en un molino de bolas, encontró que relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 2,1 dan lugar exclusivamente a zeolita FAU y relaciones de 1,2 a una mezcla de fases FAU+A. En un estudio posterior, Basaldella *et al* [22], emplearon el proceso de fusión alcalina con Na_2CO_3 a 800ºC por 2 horas, seguido por tratamiento térmico a 80ºC en presencia de NaOH, encontrando que este procedimiento asociado a un tiempo de envejecimiento de 12 horas favorece un mayor grado de conversión a zeolita A en orden hasta de un 76%.

En la presente investigación se han aplicado los mismos parámetros de síntesis usados en la producción de zeolitas empleando como materia prima metacaolín, con el objetivo de comparar el rendimiento de un FCC subproducto de una industria nacional colombiana en la síntesis de zeolitas. Se realizan estudios microestructurales para comparar y analizar la calidad del producto zeolítico obtenido a partir de los dos tipos de materia prima, metacaolín y FCC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima

En el presente estudio se utilizó un FCC subproducto de ECOPETROL, y un metacaolín (MK), obtenido a partir del tratamiento térmico de un caolín colombiano el cual contiene 60% de caolinita y 40% cuarzo; el tratamiento térmico del caolín se realizó a 700°C por 1 hora pues es conocido que ha esta temperatura el MK presenta su máxima reactividad [23, 24]. La composición química de FCC y MK fue determinada por fluorescencia de rayos X y es presentada en la tabla 1. Se aprecia que la relación molar de los óxidos SiO_2/Al_2O_3 es de 2,23 para el caolín y de 1,90 para el FCC, considerada ideal para la obtención de zeolitas de baja sílice [6, 21, 25]. Previo al proceso de síntesis, el MK y el FCC fueron acondicionados mecánicamente por medio de molienda con el fin disminuir los tamaños de partícula, generar una mayor área superficial de contacto y por lo tanto facilitar la disolución de los componentes por medio de la solución alcalina. Para el MK se empleó molino de bolas por un periodo de 25 minutos, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 11,72 µm, con un 70% del material de tamaño inferior a 11µm. El FCC fue sometido a molienda en un molino de alta energía e impacto (Molino de Atrición) por un tiempo de 15 minutos, hasta obtener un tamaño promedio de 7,72 µm, puesto que en pruebas preliminares con el material molido en molino de bolas no fue posible lograr un alto grado de reactividad.

Tabla 1. Características del Caolín y FCC utilizados como materia prima.

	CAOLIN	*FCC*
Composición	(%)	(%)
SiO_2	46,61	48,09
Al_2O_3	33,69	41,57
TiO_2	1,94	0,85
Fe_2O_3	1,18	0,91
CaO	0,39	0,22
MgO	0,21	0,13
K_2O	0,04	0,09
S	0,80	-
P.I[a]	13,54	2,19
Relación SiO_2/Al_2O_3	2,32	1,90

a: Pérdida por ignición a 1000°C.

Los Diagramas de Rayos X (DRX) mostrados en la figura 1 corroboran la transformación del caolín a MK al desaparecer los picos característicos de la caolinita, los cuales se ubican para los ángulos de desplazamiento 2θ de 12.14°, 19.78°, 24.6° y 34.8° [23, 26-28]. Sin embargo, el material no es totalmente amorfo pues siguen presentes los picos característicos del cuarzo ubicados a ángulos 2θ de 20.8°, 26.6° y 42.3°.Para el FCC es posible observar un pequeño levantamiento de la línea base entre los ángulos 2θ de 20-28, lo cual indica que el material presenta parcialmente amorficidad. Las fases cristalinas identificadas en el FCC para los ángulos 2θ= 6.19°, 15.6°, 23.58° corresponden a un material tipo alumino-silicato sódico hidratado de carácter zeolítico similar a la Faujasita (F) de fórmula

©2015 Universidad Simón Bolívar

$Na_2[Al_2Si_{10}O_{24}].nH_2O$. También es posible encontrar otras pequeñas señales correspondientes a caolinita (K) y cuarzo (Q) [18, 29]. En la misma figura (ver figura 1) se puede apreciar la morfología de las partículas de las materias primas las cuales son irregulares, presentan diferentes tamaños y en el caso del caolín tienden a ser alargadas.

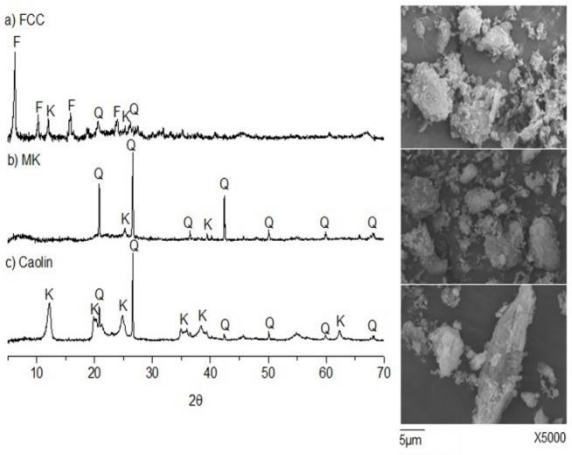


Figura 1. DRX y Micrografías Electrónicas de Barrido para (a) FCC, (b) MK y (c) caolín. (K: caolinita, Q: cuarzo, F: faujasita).

2.2 Procedimiento Experimental

Las variables utilizadas para la síntesis tales como las relaciones molares Na_2O/SiO_2 y H_2O/Al_2O_3, el tiempo y la temperatura, se obtuvieron a partir de experimentos previos usando MK como materia prima [30]. A continuación en la tabla 2 se presentan los valores asignados a cada variable. Las zeolitas obtenidas a partir de MK se identifican como OPT1, OPT2, y OPT3; las obtenidas a partir de FCC como OFCC1, OFCC2 y OFCC3, AFCC1 y AFCC2. Una vez realizados los procedimientos de síntesis, las muestras fueron filtradas al vacío, y posteriormente lavadas con agua destilada y secadas a 103°C por un periodo de 12 horas.

2.3 Ensayos realizados

Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por diversas técnicas. La determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico se realizó con acetato de amonio, acorde al procedimiento que se describe en la Norma NTC 5167. Las características morfológicas y microestructurales se analizaron a través de: microscopía electrónica de barrido (MEB), en un equipo JEOL JSM-6490LV; Difracción de Rayos X (DRX) en un goniómetro de amplio ángulo RINT2000, usando la señal $K_{\alpha 1}$ del Cu a 45 kV y 40 mA, a un paso de 0.02º dentro de un rango de 5º-45º; Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en un equipo BRUKER 400 Ultrashied ADVANCE II 400 utilizando una sonda de sólidos (^{27}Al y ^{29}Si).

Tabla 2. Variables de síntesis y nomenclatura.

Material	*Relación Molar*				
	Na_2O/SiO_2	H_2O/Al_2O_3	T, °C	t, h	Nomenclatura
MK	2,7	150	66	8,0	OPT1
	2,0	116	72	6,44	OPT2
	1,2	75	76	5,46	OPT3
FCC	2,2	125	90	8,0	AFCC[a]
	2,7	150	66	8,0	OFCC1
	2,0	116	72	6,44	OFCC2
	1,2	75	76	5,46	OFCC3

a: En este experimento se toman muestras cada 2 horas hasta un total de 8 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

La CIC de las zeolitas depende del número de cationes intercambiables, los cuales son determinados por la relación Si/Al [7]. En la zeolita A, con una relación Si/Al cercana a 1 los iones de Na^+ balancean el Aluminio presente en la estructura con coordinación tetraédrica; estos iones de sodio en la zeolita son móviles y pueden ser intercambiados

por otros cationes en soluciones acuosas bajo ciertas condiciones. En la Figura 2 se presentan los resultados de CIC para las diferentes muestras sintetizadas, se puede apreciar el incremento notable del valor de CIC de las zeolitas obtenidas con respecto al de las materias primas originales, MK y FCC. En general la CIC de las zeolitas obtenidas a partir de MK es superior hasta en un 30% que el correspondiente a las obtenidas a partir de FCC bajo las mismas condiciones de síntesis. Los resultados de CIC nos sugieren que la cantidad de Al para los materiales producidos con FCC es menor, en este caso se tienen menos cantidad de Na^+ el cual pueda balancear la carga negativa del Al. Esto es atribuible a que se han formado diferentes tipos de zeolitas dependiendo de la materia prima empleada. En los DRX de la figura 3, se puede apreciar que la síntesis hidrotermal a partir de MK produce prácticamente una única fase cristalina y estable (Figura 3c) zeolita A (A) identificable por los ángulos de difracción 2θ de 10,19°; 12,49°; 16,14°; 21,02°; 27,18° y 30,01°. Adicionalmente se aprecia la presencia de pequeños picos atribuibles al cuarzo (identificable a ángulos 2θ de 20,86° y 26,6°) proveniente del MK de partida el cual no es disuelto durante la síntesis bajo condiciones alcalinas. El DRX de la muestra sintetizada usando FCC (Figura 3a) presentan picos atribuibles a zeolita A (A), Faujasita (F) (2θ =6.19°, 15.6° y 23.6°) y pequeñas señales de cuarzo; por lo tanto la presencia de faujasita hace que se disminuyan la CIC.

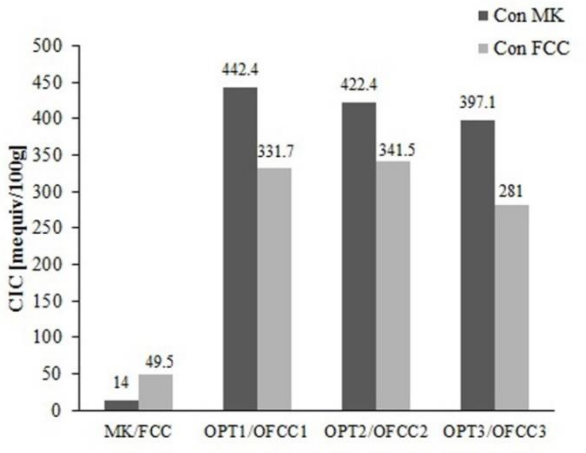


Figura 2. Resultados de CIC de los productos de sintesis comparados con la CIC de las materias primas.

Diferentes autores [31-34] han reportado que zeolitas con CIC del orden de 200 mequiv/100g pueden ser empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas con iones de metales pesados y/o con amonio [35], los valores de CIC en este estudio superan los 200 mequi/100g lo cual sugiere una posibilidad potencial de reutilización del FCC en la producción de zeolitas las cuales puedan ser empleadas en el campo de descontaminación o remoción de metales pesados, debido a que los valores de CIC obtenidos en este estudio fluctúan en el rango de 281 a 341 mequiv/100g.

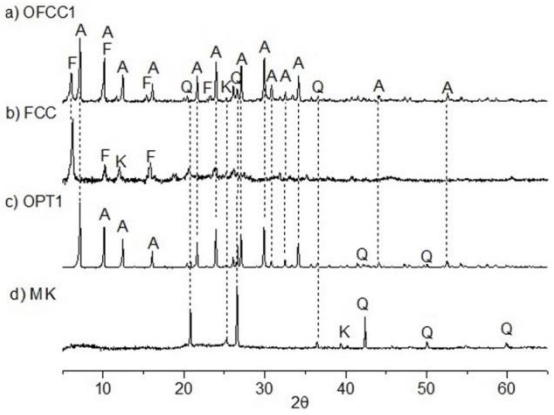


Figura 3. Espectros de DRX de los productos de síntesis OFCC1 y OPT1 comparados con las materias primas (A: Zeolita A; F: Faujasita; Q: Cuarzo; K: Kaolinita).

En la Figura 4 se muestra el efecto del tiempo de síntesis en el valor de CIC para la muestra AFCC. Se aprecia una disminución del orden del 16,25% luego de 8 horas de reacción con respecto al CIC obtenido a 2 horas. Este comportamiento es debido a que con el paso de las horas los productos formados durante la síntesis cambian, luego de 8 horas de reacción se obtienen diferentes fases con menor CIC como son la Sodalita apreciable es los resultados de DRX de la figura 5a, la cual posee menor tamaño de poro y baja capacidad de intercambio catiónico [36, 37].

Para el producto AFCC-2h las principales fases cristalinas formadas son zeolita tipo A y Faujasita (Figura 3b), sin embargo luego de 8 horas de reacción se puede apreciar que aparece una nueva fase conocida como sodalita (S) la cual se identifica con las señales en 13,99; 24,4; 31,99° (2θ). La Sodalita posee menor tamaño de poro y por consiguiente una baja capacidad de intercambio

©2015 Universidad Simón Bolívar

catiónico [36, 37]. Utilizando el software X'Pert High Score Plus, se realizó una aproximación del contenido de cada fase cristalina en el productos AFCC-8h. Se encontró que para 2 horas de reacción se tiene aproximadamente 94% de zeolita A y 6% de Faujasita. Cuando el tiempo de reacción transcurrido es de 8 horas la fase predominante sigue siendo zeolita A con un 60%, seguida de Faujasita con un 25%, sin embargo aparece una nueva fase zeolítica llamada Sodalita la cual se encuentra en una cantidad del 15%. La presencia de Sodalita parece disminuir la CIC del producto obtenido al mayor tiempo de síntesis. Similares resultados fueron encontrados por Covarrubias *et al* [7].

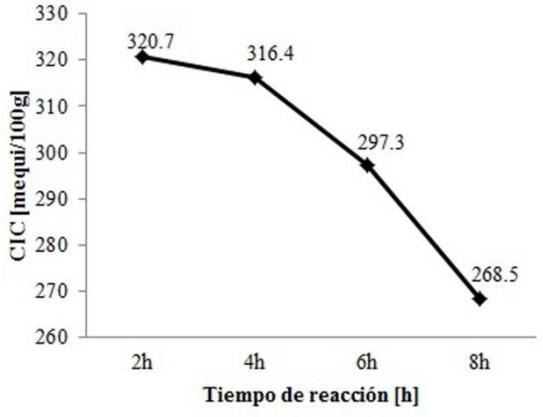


Figura 4. Variación de la CIC de la muestra AFCC[a] con el tiempo de sintesis.

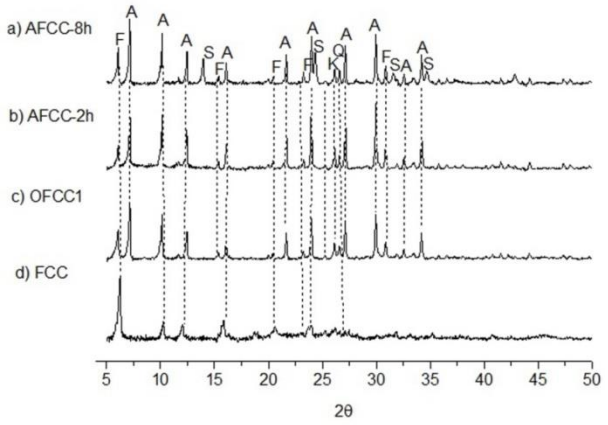


Figura 3. Espectro de DRX de la muestra AFCC2 a diferentes tiempos de reacción comparados con OFCC1 y el FCC de partida.

Al comparar las imágenes de MEB de los productos de síntesis (ver **Figura 4**), se puede observar en OPT1 la morfología cúbica característica de la zeolita A, similar a la obtenida por Ríos *et al* [37] y Wang *et al* [38]. En los productos obtenidos a partir de FCC no se alcanzan a distinguir claramente los cristales cúbicos. La diferencia en la morfología observada en ambos productos, que da origen a una diferencia en la cristalinidad (que afecta la intensidad de los picos de difracción) está relacionada con el mecanismo de formación de las zeolitas durante la síntesis hidrotérmica y que varía de acuerdo a la materia prima empleada. La etapa inicial de la síntesis involucra disolución de las especies para la formación de una solución sobresaturada. El metacaolín es un material predominantemente amorfo y altamente soluble en medio alcalino, el cual posteriormente forma núcleos cristalinos en el medio de reacción debido al fenómeno de sobresaturación; mientras que el residuo FCC es predominantemente cristalino, con fases como el cuarzo, caolín y faujasita, más estables y por ende menos solubles en medio alcalino por lo que la cinética de disolución es diferente así como el grado de formación de los núcleos es más demorado. Estas diferencias explican la diferencia tanto química como morfológica de los productos de reacción obtenidos con MK y FCC, y puede explicar además por qué AFCC 8h presenta crecimiento de fases zeolíticas metaestables, como la sodalita (ver figura 7).

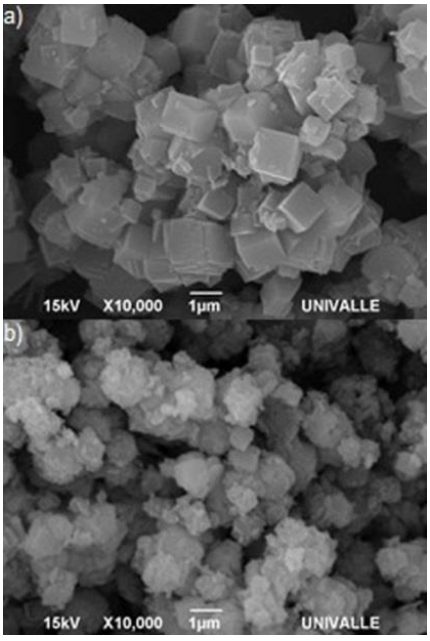


Figura 4. MEB de los productos de síntesis: (a) OPT1 (b) OFCC1.

La Figura 5 corresponde a las imágenes de la muestra AFCC para 2 y 8 horas de síntesis. Es posible distinguir los cubos de zeolita A que se han formado a partir de las primeras 2 horas de reacción (ver fFigura 5a), son cubos muy pequeños de aproximadamente 850 nm, sin embargo, también se aprecian cubos deformados "delaminados" de mayor tamaño. Estas morfologías son muy similares a las encontradas por Basaldella *et al* [21]. Al incrementar el tiempo de síntesis a 8 horas se deteriora la morfología cubica y se pueden observar partículas de mayor tamaño, así como también morfologías redondas tipo "bola de algodón" características de la Sodalita.

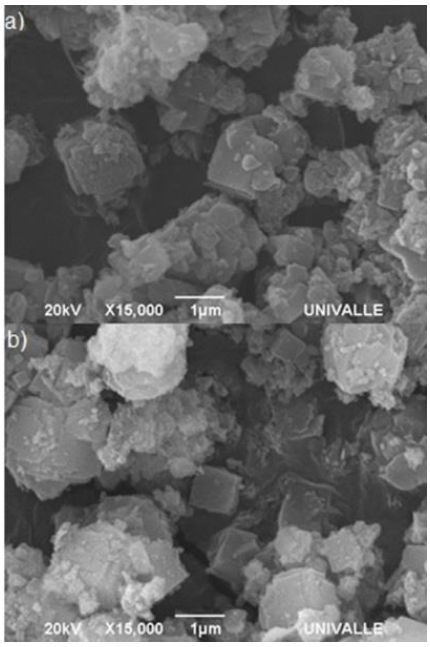


Figura 5. MEB de los productos de síntesis (a) AFCC-2h y (b) AFCC-8h.

Los espectros ^{29}Si de RMN obtenidos para el MK de partida y algunos de los productos de síntesis (Figura 6a) muestran para el MK una señal alrededor de -94,9 ppm atribuible a $Q^4(0Al)$ [39, 40]., el ensanchamiento de esta señal indica el carácter amorfo del material [41]. Para el FCC (ver fFigura 6b) se observan dos señales ubicadas en -90,82 ppm y -104,1 ppm atribuibles a la presencia de unidades $Q^4(4Al)$ de la zeolita Faujasita y unidades $Q^4(0Al)$ correspondientes al cuarzo presentes en el material original [42]. En los productos de síntesis a partir de MK la señal es desplazada a +84 ppm como resultado de la formación de enlaces $Q^4(4Al)$ característicos de la estructura tridimensional de la zeolita A [25, 43]. En los productos de síntesis a partir de FCC se aprecian otras señales alrededor de -85,24 ppm característicos de unidades $Q^4(4Al)$ igualmente atribuibles a la presencia de zeolita A y Faujasita. Así mismo se observan pequeños picos ubicados alrededor de -87,88 ppm y -90,48 de unidades $Si(0Al)_4$ atribuible a sodalita [42].

En los espectros de RMN con sonda ^{27}Al, se aprecian para el MK señales en +31,38 ppm (Al^V) y -8,9 ppm (Al^{VI}) asociadas a la coordinación hexa y penta del Al en la estructura [4]. En el FCC las señales correspondientes a la coordinación hexa (Al^{VI}) se ubican a +10,67 y -37,79 ppm, y la nueva señal ubicada en +65.05 ppm se atribuye a la coordinación tetra (Al^{IV}) debido a la presencia de faujasita. En los productos sintetizados tanto a partir de MK como de FCC se observa un desplazamiento de la señal hacia la izquierda ubicándose alrededor de +64 ppm, indicando que mayoritariamente los productos finales presentan el Aluminio en coordinación Al^{IV}, esto corrobora la formación de estructuras zeolíticas tipo Faujasita y zeolita A. Se resalta la desaparición completa del Al(VI) presente originalmente en FCC.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio muestran que el tratamiento hidrotermal es un método apropiado para la conversión del catalizador gastado de FCC en materiales con alto contenido de fases zeolíticas (mezcla de zeolita A sódica y Faujasita sódica). Se obtuvo una CIC de 341,47 mequiv/100g para las siguientes condiciones de síntesis: relaciones molares Na_2O/SiO_2 de 2, H_2O/Al_2O_3 de 116, temperatura de 72°C, y tiempo de 6,44 h. El resultado de CIC, aunque inferior al obtenido con MK a iguales condiciones (para el producto OPT1 fue 422.4 mequiv/100g), puede ser considerado satisfactorio. Los resultados indican que el producto se puede usar como intercambiador iónico, para la inmovilización de metales pesados, descontaminación de aguas residuales y en procesos catalíticos como catalizadores básicos heterogéneos debido a la presencia de faujasita haciendo posible la recuperación del desecho en un material de alto valor agregado. Este estudio abre una perspectiva importante para la reutilización del catalizador gastado de FCC, particularmente cuando en el país la zeolita se importa y es de elevada demanda en el sector industrial colombiano.

©2015 Universidad Simón Bolívar

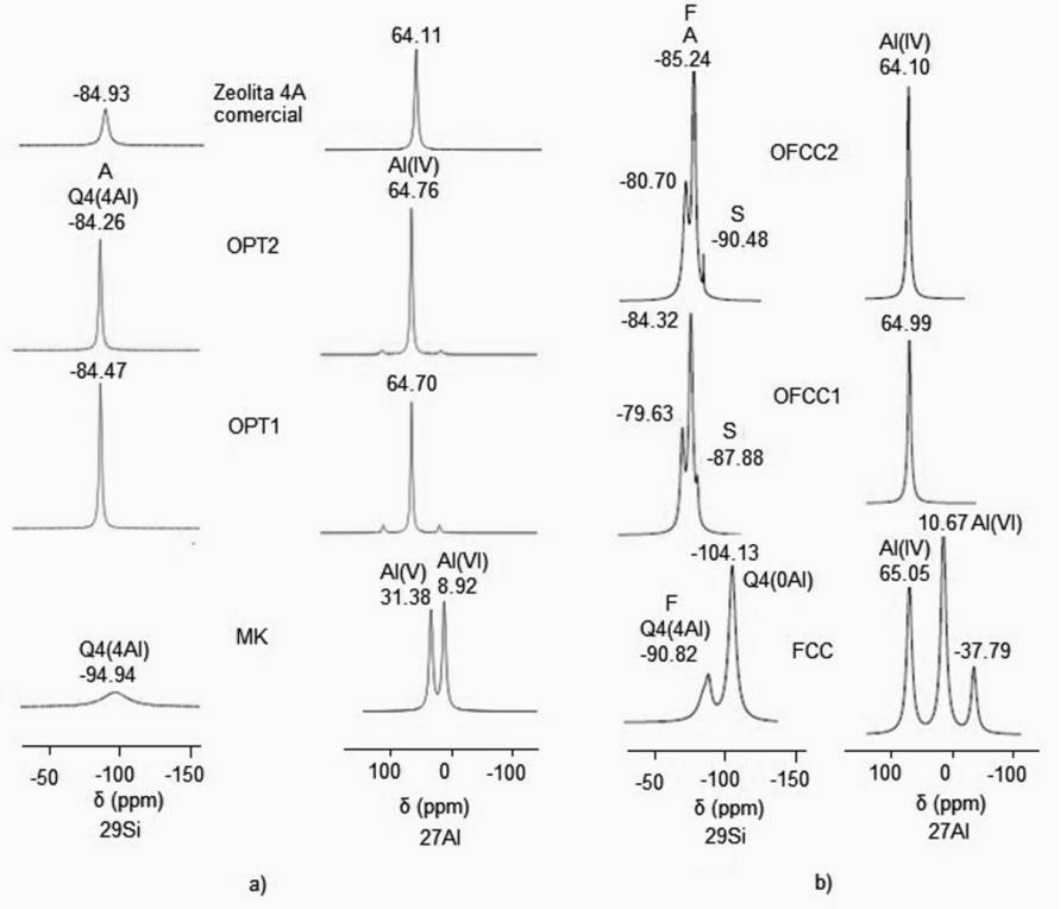


Figura 6. Espectro de RMN de los productos de síntesis y las materias primas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dar su agradecimiento a la Universidad del Valle (Cali, Colombia), al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología "Francisco José de Caldas" (Colciencias) por el apoyo en el desarrollo del presente estudio.

6. REFERENCIAS

[1]. J. C. Bekkum, H.; Jacobs, P.A.; Flanigen, E.M.; Janse, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Amsterdam, 2001.

[2]. I. Covian Sánchez, "Sintesis de zeolita 13X para su uso en detergentes," Universidad Complutense de Madrid,, 1991.

[3]. M. L. Pavlov, O. S. Travkina, R. A. Basimova, I. N. Pavlova, and B. I. Kutepov, "Binder-Free Syntheses of High-Performance Zeolites A and X from Kaolin," *Pet. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 39–44, 2009.

[4]. S. Chandrasekhar, P. N. Pramada, C. M. Section, and K. State, "Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin," *J. Porous Mater.*, vol. 297, pp. 283–297, 1999.

[5]. D. Akolekar, A. Chaffee, and R. F. Howe, "The transformation X zeolite of kaolin to low-silica," *Zeolites*, vol. 2449, no. 97, 1997.

[6]. Q. Miao, Z. Zhou, J. Yang, J. Lu, S. Yan, and J. Wang, "Synthesis of NaA zeolite from kaolin source," *Front. Chem. Eng. China*, vol. 3, no. 1, pp. 8–11, 2009.

[7]. C. Covarrubias, R. García, R. Arriagada, J. Yánez, and M. T. Garland, "Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, no. 1–3, pp. 220–231, Jan. 2006.

[8]. M. L. Mignoni, D. I. Petkowicz, N. R. C. Fernandes, and S. B. C. Pergher, "Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source," *Appl.*

©2015 Universidad Simón Bolívar

Clay Sci., vol. 41, pp. 99–104, 2008.

[9]. J. I. N. Park and B. C. Kim, "Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 6, pp. 531–533, 2001.

[10]. S. Chandrasekhar and P. N. Pramada, "Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 108, no. 1–3, pp. 152–161, 2008.

[11]. C. A. Ríos and C. D. Williams, "Synthesis of zeolitic materials from natural clinker : A new alternative for recycling coal combustion by-products," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2482–2492, 2008.

[12]. M. Marafi and A. Stanislaus, "Spent catalyst waste management: A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 6, pp. 859–873, Apr. 2008.

[13]. J. Amaya, A. Tristancho, and F. J. S. C, "Utilización de ceniza volante y catalizador FCC gastado en la recuperación de cromo (III) de los efluentes líquidos de las curtiembres.," *Rev. Ing. e Investig.*, vol. 57, pp. 39–48, 2005.

[14]. E. Sanchez Vilches, "Aprovechamiento del catalizaod rusado de FCC de refinerias.," Universitat Jaume I de Castelló, 1994.

[15]. J. J. Trochez, J. Torres Agredo, and R. Mejía de gutierrez, "Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana.," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 55, pp. 26–34, 2010.

[16]. S. Izquierdo, J. Diaz, R. Mejía, and J. Torres, "Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura.," *Rev. Ing. Construcción, RIC*, vol. 28, no. 2, pp. 141–154, 2013.

[17]. J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, and L. Soriano, "Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland," *Mater. Construcción*, vol. 59, no. 296, pp. 37–52, Nov. 2009.

[18]. L. Soriano, "Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC)," Universidad politecnica de Valencia, 2007.

[19]. F. Alonso, S. Ramírez, and J. Ancheyta, "Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio," *Rev. Int. Contam. Ambient*, vol. 24, no. 2, pp. 55–69, 2008.

[20]. E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process," *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.

[21]. E. I. Basaldella, J. C. Paladino, M. Solari, and G. M. Valle, "Exhausted fluid catalytic cracking catalysts as raw materials for zeolite synthesis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 186–191, Jul. 2006.

[22]. E. Basaldella, R. Torressanchez, And M. Conconi, "Conversion of exhausted fluid cracking catalysts into zeolites by alkaline fusion," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 611–614, Jan. 2009.

[23]. R. M. De Gutiérrez, J. A. Torres, G. D. M. Compuestos, E. D. I. De Materiales, and V. Apartado, "Puzolana obtenida por activación térmica," in *Memorias III Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, Red Iberoamericana de Rocas y Minerales Industriales, XIII-C – CYTED*, 2003, pp. 25–29.

[24]. C. Vizcayno, R. M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez, and C. E. Guerrero, "Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 405–413, Aug. 2010.

[25]. S. Chandrasekhar and P. N. Pramada, "Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin," *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 105–114, 2001.

[26]. J. Torres, R. M. de Gutiérrez, R. Castelló, and C. Vizcayno, "Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la produccion de metacaolín," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 35–43, 2011.

[27]. C. Restrepo v, Gloria; Ocampo G, Aquiles; Saldarriaga, "Sustitución de polifosfatos por zeolitas en detergentes.," *Rev. Fac. Ing. Química*, vol. 13, pp. 15–20, 1996.

[28]. C. A. Ríos, C. D. Williams, and O. M. Castellanos, "Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas," *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, vol. 4, no. 2. Universidad de Pamplona, pp. 60–71, 2006.

[29]. J. Torres, S. Izquierdo, J. Trochez, and R. Mejía de Gutiérrez, "Estudio comparativo de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalitico usado (FCC) y metacaolin (MK).," *Cienc. e Ing. neogranadina*, vol. 22, pp. 7–17, 2012.

[30]. M. A. Villaquirán, "Desarrollo de una zeolita a partir de materias primas Colombianas (Caolín,

FCC y cenizas volantes)," Universidad del Valle, 2011.

[31]. H. Katsuki and S. Komarneni, "Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 7, pp. 1749–1753, Jul. 2009.

[32]. H. Tanaka and A. Fujii, "Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process," *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 473–479, Sep. 2009.

[33]. F. Fotovat, H. Kazemian, and M. Kazemeini, "Synthesis of Na-A and faujasitic zeolites from high silicon fly ash," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 4, pp. 913–917, Apr. 2009.

[34]. Y. Yaping, Z. Xiaoqiang, Q. Weilan, and W. Mingwen, "Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash," *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 1880–1886, Aug. 2008.

[35]. G. . Hollman, G. Steenbruggen, and M. Janssen-Jurkovičová, "A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash," *Fuel*, vol. 78, no. 10, pp. 1225–1230, Aug. 1999.

[36]. X. Querol, N. Moreno, J. Umaña, R. Juan, S. Hernández, C. Fernandez-Pereira, C. Ayora, M. Janssen, J. García-Martínez, A. Linares-Solano, and D. Cazorla-Amoros, "Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 3, pp. 292–298, Mar. 2002.

[37]. O. Ríos, C.A. Williams, C.D.; Castellanos, "Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas," *Bistua Rev. la Fac. Ciencias Básicas*, vol. 4, no. 2, pp. 60–71, 2006.

[38]. C. Wang, J. Li, X. Sun, L. Wang, And X. Sun, "Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals," *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 127–136, Jan. 2009.

[39]. P. F. Thompson, J. G.; Barron, "Further Consideration of the 29Si Nuclear Magnetic Resonance Spectrum Of Kaolinite," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 1, pp. 38–42, 1987.

[40]. J. Monzó, J; Payá, J; Borrachero, M.V.; Velásquez, S; Soriano, L; Serna, P; Rigueira, "Reusing of Spent FCC Catalyst as a very Reactive Pozzolanic Material: Formulation of High Performance Concretes," in *International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, 2004.

[41]. J. Rocha and J. Klinowski, "29Si and 27Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 17, no. 2, Mar. 1990.

[42]. R. Ríos, Carlos; Craig, W; Clive, "A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites," *Fuel*, vol. 88, no. 8, pp. 1403–1416, 2009.

[43]. R. Reyes, C. Alberto, D. Williams, and C. D. Williams, "Transformación Hidrotermica de la Caolonita en el Sitema K2O-SiO2-Al2O3-H2O," *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 77, no. 163, 2010.

©2015 Universidad Simón Bolívar