



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias.
Postgrado Interdisciplinario de Química Aplicada
Laboratorio de Cinética y Catálisis
Mérida Venezuela

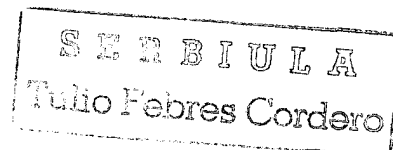
**Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las
características fisicoquímicas y el comportamiento
catalítico de una zeolita tipo MFI**

www.bdigital.ula.ve

**Trabajo Especial De Grado Presentado Como Requisito Parcial Para
Optar Al Título De Doctor En Química Aplicada De La Universidad
De Los Andes**

Por

Lic. Luis Fioravanti Isernia Trebols



Comité evaluador:

Dr. Freddy E. Imbert (Tutor)

Dr. Bernardo Fontal-ULA

Dr. Francisco Machado-UCV



Mérida 2004.

SERBIULA - TULIO FEBRES CORDERO



QE391 Z418

C.C. Reconocimiento

INDICE GENERAL

1.	Abstract	1
2.	Resumen	3
3.	Introducción general y objetivos	5
4.	Reseña bibliográfica	6
4.1.	TÉCNICAS PARA EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO RETICULAR.....	6
4.1.1.	<i>Tratamiento mediante agentes quelatantes</i>	<i>7</i>
4.1.2.	<i>Tratamiento por medio de vapores de SiCl_4 a altas temperaturas</i>	<i>7</i>
4.1.3.	<i>Tratamiento mediante el uso $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$</i>	<i>8</i>
4.1.4.	<i>Tratamiento con soluciones ácidas</i>	<i>9</i>
4.1.5.	<i>Tratamiento hidrotérmico mediante el uso de vapor de agua a altas temperaturas</i>	<i>10</i>
4.2.	EFFECTOS DE LA DESALUMINACIÓN HIDROTÉRMICA SOBRE LAS PROPIEDADES ZEOLÍTICAS	10
4.2.1.	<i>Contenido de aluminio</i>	<i>10</i>
4.2.2.	<i>Acidez</i>	<i>12</i>
4.2.3.	<i>Porosidad y cristalinidad</i>	<i>13</i>
4.2.4.	<i>Estabilidad hidrotérmica</i>	<i>13</i>
4.2.5.	<i>Comportamiento catalítico</i>	<i>15</i>
4.2.5.1	<i>Actividad catalítica</i>	<i>15</i>
4.2.5.2	<i>Selectividad del catalizador</i>	<i>17</i>
4.2.5.2.1	<i>Selectividad geométrica</i>	<i>17</i>
4.2.5.2.2	<i>Selectividad energética o electrostática</i>	<i>19</i>

4.3. SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE DESALUMINACIÓN	20
4.3.1. Técnicas espectroscópicas	20
4.3.1.1 Espectroscopía infrarroja.....	20
4.3.1.1.1 Acidez.....	21
4.3.1.1.2 Cambios estructurales	24
4.3.1.2 Espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN)	27
4.3.1.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	30
4.3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al	32
4.3.2. Difracción de rayos-X.....	34
4.3.2.1 Cristalinidad.....	35
4.3.2.2 Contenido de aluminio reticular	37
4.3.3. Porosidad.....	38
4.3.3.1 Área superficial, volúmenes de monocapa, de microporo, y energía de adsorción	39
4.3.3.1.1 Ecuación de BET	40
4.3.3.1.2 Ecuación de Langmuir	42
4.3.3.1.3 La constante C.....	43
4.3.3.1.4 Método t.....	43
4.3.3.1.5 La ecuación de Dubinin-Radushkevich.....	47
4.3.3.2 Distribución por tamaño de poros.....	49
4.3.3.2.1 Método BJH	49
4.3.3.2.2 Ecuación de Horvath y Kawazoe	50
4.3.3.3 Cristalinidad.....	52

4.3.4.	<i>Desorción a temperatura programada de bases adsorbidas</i>	53
4.3.5.	<i>Pruebas catalíticas</i>	55
4.4.	EL CRAQUEO DE HIDROCARBUROS	58
4.4.1.	<i>Craqueo Vía Mecanismo Bimolecular</i>	59
4.4.2.	<i>Craqueo Protolítico</i>	60
5.	Parte experimental	62
5.1.	HIDROTRATAMIENTO	62
5.2.	ESTUDIO DE COMPORTAMIENTO CATALÍTICO.....	63
5.3.	ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE HIDROTRATAMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LA ZEOLITA MFI.....	68
5.3.1.	<i>Análisis textural</i>	68
5.3.2.	<i>Rayos-X</i>	70
5.3.3.	<i>Resonancia magnética nuclear ^{29}Si y ^{27}Al</i>	70
5.3.4.	<i>Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)</i>	71
5.3.5.	<i>Espectroscopía Infrarroja</i>	72
5.3.5.1	Estudio de los grupos OH reticulares y de la acidez	72
5.3.5.2	Estudio del orden estructural.....	74
5.3.6.	<i>Análisis elemental por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX)</i>	75
5.3.7.	<i>Desaluminación superficial de la zeolita NHT original sin hidrotratar...</i>	76
6.	Resultados	77
6.1.	COMPORTAMIENTO CATALÍTICO.....	77

6.2.	EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE HIDROTRATAMIENTO SOBRE LAS	
	CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LA ZEOLITA MFI.....	87
6.2.1.	<i>Análisis textural</i>	87
6.2.1.1	Variación de la capacidad de adsorción por efecto de la	
	temperatura de hidrotratamiento.....	87
6.2.1.2	Comparación de los modelos BET de tres parámetros, BET de dos	
	parámetros y de Langmuir.	88
6.2.1.2.1	Ajuste de los modelos de Langmuir y BET, de dos y tres	
	parámetros, a los datos experimentales.....	89
6.2.1.2.2	Constante C.....	91
6.2.1.3	Volumen de microporo, área superficial externa y energía	
	característica del sistema.	92
6.2.1.3.1	Ecuación de Dubinin-Radushkevich.	92
6.2.1.3.2	Comparación entre las curvas V-t resultantes de la aplicación de	
	las ecuaciones de Harkins y Jura, de Halsey y de la curva patrón de	
	Lippens y Boer.	94
6.2.1.3.3	Variación de las áreas superficiales externa y de microporo. ...	96
6.2.1.4	Evolución del número promedio de capas adsorbidas “n” obtenido	
	por el modelo de BET extendido.....	99
6.2.1.5	Distribución bimodal	100
6.2.2.	<i>Rayos-X</i>	102
6.2.2.1	Evolución de los parámetros y el volumen de la celda unidad. ..	113
6.2.2.2	Cristalinidad.....	114

6.2.2.3	Contenido de aluminio en la red.....	116
6.2.3.	<i>Resonancia magnética nuclear ^{29}Si y ^{27}Al</i>	117
6.2.4.	<i>Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)</i>	121
6.2.5.	<i>Espectroscopia Infrarroja</i>	125
6.2.5.1	Comportamiento de los grupos OH reticulares.....	125
6.2.5.1.1	Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre los OH reticulares.....	126
6.2.5.1.2	Reaparición de las bandas de los grupos OH reticulares con el incremento de la temperatura de desorción de la piridina.....	130
6.2.5.2	Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre la acidez de Bronsted y de Lewis	134
6.2.5.3	Estudio del orden estructural.....	137
6.2.5.4	Estudio de los catalizadores usados en pruebas catalíticas.....	141
6.2.6.	<i>Análisis elemental por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX)</i>	144
7.	Discusión	146
8.	Conclusiones	157
9.	Bibliografía	160

INDICE DE FIGURAS

F 1. Extracción del aluminio reticular mediante el uso del H_4EDTA .	7
F 2. Reemplazo de Si por Al en presencia de $SiCl_4$.	8
F 3. Reemplazo de Si por Al en presencia de $(NH_4)_2SiF_6$.	8
F 4. Generación de vacancias tetraédricas, debido al tratamiento con HCl .	9
F 5. Remoción del Al reticular por hidrólisis total.	11
F 6. Migración del $Si(OH)_4$ hacia las vacancias tetraédricas.	11
F 7. Formación del catión $Al(OH)_2^+$ por Combinación de una molécula de $Al(OH)_3$, con un sitio ácido de Bronsted.	12
F 8. Representación simplificada de los grupos OH reticulares: A) silanol y B) en puente.	21
F 9. Región νOH , de una zeolita MFI. A) Grupos silanoles, B) Grupos OH en puente.	22
F 10. Ión piridinio resultante de la adsorción de una molécula de piridina sobre un sitio ácido de Bronsted.	22
F 11. Posible forma de interacción de una molécula de piridina, con un sitio ácidos de Lewis, mediante el establecimiento de un enlace covalente coordinado.	22
F 12. Espectro, resultante de la adsorción de piridina, sobre los sitios ácidos de una zeolita MFI: B) sitios ácidos de Bronsted, L) sitios ácidos de Lewis.	23
F 13. Espectro IR en KBr, entre 450 y 1300 cm^{-1} , de una zeolita MFI.	26
F 14. Diagrama simplificado de un equipo de Resonancia Magnética Nuclear.	29
F 15. Representación del espectro ideal $RMN-^{29}Si$, de un material zeolítico, donde aparecen los picos correspondientes a cada ambiente $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$.	31
F 16. Desplazamientos de los picos correspondientes a cada uno de los medioambientes $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$ en RMN del estado sólido de ^{29}Si .	31
F 17 Representación de un espectro ideal de $RMN-^{27}Al$ donde aparecen los picos correspondientes al aluminio tetracoordinado (tetraédrico) y hexacoordinado (octaédrico).	32
F 18. Representación simplificada de la difracción de un haz de rayos-X por un cristal.	34
F 19. Espaciamento Δ entre los picos en 45° y $45,5^\circ 2\theta$, versus $\%Al_2O_3$, en zeolitas del tipo H-MFI, con 75% de humedad relativa [58,59].	37
F 20. Isotermas características de Brunauer, Deming, Deming y Teller [61]: I) frecuente en quimisorción y fisisorción sobre sólidos microporosos,	

II) común en sólidos macro y no porosos, III y V) surgen cuando las moléculas de adsorbato tienen mayor afinidad entre sí que con el adsorbente, IV) común en sólidos mesoporosos.	39
F 21. Tipos de comportamiento de la gráfica V-t: A) Sólidos no-porosos, B) Sólidos microporosos, C) Sólidos mesoporosos, D) Sólidos micro y mesoporosos. A = 0,06464, cuando N ₂ es el adsorbato, "S" se expresa en m ² /g y "t" en Å. V _o = V' _o .A.10 ⁴	45
F 22. Curva patrón ("t" vs P/P _o) de Lippens [65] y Boer, obtenida a partir de la adsorción de N ₂ , sobre hidróxido de aluminio a 77 K.	46
F 23. Tratamiento Dubinin-Radushkevich sobre una zeolita MFI.	48
F 24. Distribución de tamaño de microporo de una zeolita MFI, de acuerdo al método de Horvath y Kawazoe.	51
F 25. Perfil de desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃) de una zeolita H-MFI.	54
F 26. Escisión β de una molécula de 2-metilpentano.	59
F 27. Craqueo de una molécula de 3-metilpentano según el mecanismo de craqueo protolítico de Haag y Dessau. d : moles de producto por 100 moles de 3-metilpentano, craqueado a conversión próxima a cero.	61
F 28. Montaje para el hidrotratamiento del catalizador.	62
F 29. Reactor de pruebas catalíticas.	64
F 30. Sistema de reacción para pruebas catalíticas.	65
F 31. Válvula de inyección de diez puertos.	66
F 32. Esquema simplificado de la determinación de la isoterma de adsorción por el método estático.	69
F 33. Esquema de una celda infrarroja, de alta temperatura.	73
F 34. Comparación de la conversión del aditivo no tratado con el tratado a 560, 760 y 960°C en función del tiempo en corriente (TOS).	79
F 35. Efecto de la desactivación sobre la selectividad a productos de craqueo e isomerización, para el catalizador sin tratar (NHT) y los hidrotratados entre 560°C y 960°C (HT560-HT960).	80
F 36. Distribución, en un tiempo en corriente de 30s y un tiempo de contacto de 13,77 g.h/mol, de los productos del craqueo de n-hexano en función del número de átomos de carbono para el aditivo no tratado y tratado a 560, 760 y 960°C.	83
F 37. Relación del mecanismo de reacción (CMR) en función de la conversión. CMR _{HT960} →∞, en todos los niveles de conversión.	84

F 38. Efecto de la desactivación sobre las selectividades a olefinas y parafinas para el catalizador sin tratar (NHT) y los hidrotratados entre 560°C y 960°C (HT560-HT960).....	85
F 39. Efecto de la desactivación sobre las selectividades a olefinas y parafinas para el catalizador sin hidrotratar (NHT), en un rango de tiempos de contacto entre 1,97 y 13,77 g.h/mol.....	86
F 40. Superposición de las isotermas de adsorción de nitrógeno de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.....	88
F 41. Isotermas de adsorción experimental y corregidas por la aplicación de los modelos de Langmuir y de BET, de tres (BET3P) y dos (BET2P) parámetros, a la zeolita NHT.....	90
F 42. Comportamiento de la constante C del modelo de BET de tres parámetros (BET3P) y de Langmuir en las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.	91
F 43. Superposición de las gráficas de Dubinin-Radushkevich pertenecientes a las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.....	93
F 44. Curvas V-t resultantes de la aplicación de los modelos de Harkins-Jura (HJ), de Halsey (H) y de Lippens y Boer (LB), para la determinación del espesor estadístico "t", al análisis de la data proveniente de la isoterma de la zeolita NHT.....	95
F 45. Gráficas V-t resultantes de la aplicación la curva de Lippens y Boer (LB), a la data proveniente de las isotermas de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.	96
F 46. Comparación de los porcentajes de área superficial externa %S _{ext} y de microporo %S _{ot} en las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.....	97
F 47. Variación de las áreas superficiales de Langmuir (S _{Lang}), externa (S _{ext}), de microporo (S _{ot}) y de S _{ext} +S _{ot}	98
F 48. Variación de la relación S _{ext} /S _{ot} , con la temperatura de hidrotratamiento.....	99
F 49. Variación del numero promedio de capas adsorbidas "n" con la temperatura de tratamiento hidrotérmico.....	100
F 50. Distribución de microporo, por Horvath-Kawazoe-Saito-Foley.....	101
F 51. Patrones de difracción de los sólidos NHT y HT560.....	103
F 52. Patrones de difracción de los sólidos HT760 y HT960.....	104
F 53. Detalle, del desplazamiento de los picos difractométricos a mayores valores de 2θ, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento: A) sólido NHT, B) Sólido HT560, C) Sólido HT760 y D) Sólido HT960.....	114
F 54. Cristalinidad sobre la base del área de los picos ubicados entre 22,5 y 25° 2θ y la altura del pico en aproximadamente 24,3° 2θ.....	115
F 55. Espectro de RMN ²⁹ Si, de la zeolita NHT. BL: Bandas laterales.....	118

F 56. Espectro de RMN ^{27}Al , de la zeolita NHT. BL: Bandas laterales. ATR: Aluminio tetraédrico reticular. AOE: Aluminio octaédrico extrarreticular. I: Aluminio extrarreticular no octaédrico.	119
F 57. Perfiles de TPD-NH ₃ , de los sólidos NHT (----), HT560 (.....), HT760 (- — -) y HT960 (——).	122
F 58. Efecto de la temperatura de hidrotratamiento, sobre la concentración de sitios ácidos fuertes (AT) y débiles (BT).	123
F 59. Efecto del tratamiento de la zeolita NHT con HCl 1N.	125
F 60. Efecto del tratamiento con HCl 1N, sobre el perfil de TPD-NH ₃ de la zeolita NHT: Antes del tratamiento (—); después del tratamiento (___).	125
F 61. Espectros IR, en la región del alargamiento O-H de los grupos OH reticulares de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. A) Grupos silanoles. B) Grupos OH en puente.	127
F 62. Resultado de la sustracción del espectro IR correspondiente a la zeolita HT960, de los espectros correspondientes a las zeolitas NHT, HT560 y HT760.	129
F 63. Reaparición de las bandas de los grupos OH reticulares: A) silanoles y B) en puente, con el incremento de la temperatura de desorción de piridina en la zeolita NHT.	131
F 64. Reaparición de las bandas de los grupos OH reticulares: A) silanoles y B) en puente, con el incremento de la temperatura de desorción de piridina en la zeolita HT560.	132
F 65. Espectros IR, de piridina adsorbida a temperaturas crecientes, de los sólidos I) HT760 y II) HT960.	133
F 66. Espectros resultantes de la adsorción de piridina, a 200°C, sobre las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.	134
F 67. Efecto de la temperatura de hidrotratamiento, sobre las absorbancias de las bandas de IR-Piridina, cercanas a 1540 cm ⁻¹ (Piridina-Bronsted) y 1450 cm ⁻¹ (Piridina-Lewis).	135
F 68. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1300 a 450 cm ⁻¹ , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960.	138
F 69. Superposición de los espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 870 a 500 cm ⁻¹ , de los sólidos a) NHT, b) HT560, c) HT760 y d) HT960.	139
F 70. Cristalinidad de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Calculada a partir de la proporción, entre las áreas integradas de las bandas cercanas a 550 cm ⁻¹ y 800 cm ⁻¹	140

F 71. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1300 a 4400 cm^{-1} , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960; después de ser usados en las pruebas catalíticas.	142
F 72. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1740 a 1538 cm^{-1} , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960; después de ser usados en las pruebas catalíticas.	143
F 73. Relación Si/Al global, a partir de los resultados del análisis elemental por ICP y EDX.	145
F 74. Transformación de dos sitios ácidos de Bronsted en uno de Lewis, durante el tratamiento hidrotérmico.	148
F 75. Posibles vías de formación de la molécula de 2-metilpentano: a) por alquilación, b) por isomerización.	152
F 76. Transferencia bimolecular de un hidruro entre un ion carbenio y una molécula de parafina.	152
F 77. Posible mecanismo de formación del tolueno.	155

INDICE DE TABLAS

T 1. Bandas en el infrarrojo, insensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.	24
T 2. Bandas en el infrarrojo, sensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.	25
T 3. Valores del parámetro de interacción (IP) [78], cuando N_2 es el adsorbato y $T = 77 \text{ K}$	51
T 4. Condiciones de hidrotratamiento.	63
T 5. Condiciones de las pruebas catalíticas.	64
T 6. Condiciones del análisis cromatográfico.	67
T 7. Condiciones de operación del instrumental utilizado en la toma de datos difractométricos.	70
T 8. Condiciones de los análisis por EDX.	76
T 9. Distribución de los productos de reacción a 500°C en función de la conversión inicial, a tiempos de contacto crecientes, para la muestra no tratada.	81
T 10. Resumen del análisis textural de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960, mediante los modelos de BET de tres parámetros (BET3P), dos parámetros (BET2P) y de Langmuir.	89

T 11. Valores de R^2 del ajuste de los modelos BET de tres parámetros (BET3P), dos parámetros (BET2P) y de Langmuir a los datos experimentales.....	90
T 12. Patrón de difracción del sólido NHT bajo una simetría monoclinica.....	105
T 13. Patrón de difracción del sólido HT560 bajo una simetría monoclinica.	106
T 14. Patrón de difracción del sólido HT760 bajo una simetría monoclinica.	107
T 15. Patrón de difracción del sólido HT960 bajo una simetría monoclinica.	108
T 16. Patrón de difracción del sólido NHT bajo una simetría ortorrómbica.....	109
T 17. Patrón de difracción del sólido HT560 bajo una simetría ortorrómbica.	110
T 18. Patrón de difracción del sólido HT760 bajo una simetría ortorrómbica.	111
T 19. Patrón de difracción del sólido HT960 bajo una simetría ortorrómbica.	112
T 20. Parámetros resultantes del refinamiento de la data proveniente de los difractogramas pertenecientes a los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960.	113
T 21. Cristalinidad sobre la base del área de los picos ubicados entre $22,5^\circ 2\theta$ y la altura del pico en aproximadamente $24,3^\circ 2\theta$	115
T 22. Contenido de aluminio determinado a partir de la reducción del espaciamento Δ entre los picos en A) $\approx 45,0^\circ$ y B) $\approx 45,5^\circ 2\theta$	116
T 23. Relación Si/Al reticular, del sólido NHT, sobre la base de la data proveniente del espectro de RMN ^{27}Al	120
T 24. Relación Si/Al y concentración de sitios ácidos en los sólidos estudiados.	123
T 25. Proporción C_B/C_L entre los números de sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, en las zeolitas estudiadas.	137
T 26. Cristalinidad relativa, de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Calculada a partir de la proporción A/C, entre las áreas integradas de las bandas cercanas a 550 cm^{-1} (A) y 800 cm^{-1} (C).....	139
T 27. Posiciones de las bandas IR cercanas a 544 cm^{-1} y 790 cm^{-1}	141
T 28. Relación Si/Al global, a partir de los resultados del análisis elemental por ICP y EDX.	144
T 29. Análisis elemental por ICP de la zeolita NHT desaluminada superficialmente con HCl 1N.....	146
T 30. Valores iniciales (TOS = 30s) de algunas variables catalíticas, contenido de aluminio y concentración de sitios ácidos fuertes (AT) y débiles (BT).....	147

1. Abstract

Within the pentasil [1-4] family, the MFI zeolite represents a new class of catalysts with a low content of aluminum ($\text{Si/Al} > 10$), an intermediate pore width ($5.1 \times 5.7 \text{ \AA}$), resistance to deactivation by coke and an elevated thermal stability [4].

During the hydrocarbon conversion, clogging of pores and poisoning of the active catalyst sites occurs [1,5,6]. To avoid this, the zeolites are submitted to repetitive cycles of regeneration, in the presence of water vapor at high temperatures that leads to a partial escape of aluminum beyond the crystalline network and the slow decrease in catalytic activity by reducing the number of acid sites [6,7].

As objectives of the present work, the following were researched:

1. The effect of the steam treatment temperature on the physical-chemical characteristics of a MFI zeolite.
2. The relation between zeolite structural parameters and the participation of cracking mechanisms: bimolecular and protolytic.

Three portions of a MFI zeolite (labeled NHT), donated by INTEVEP, were submitted to a steam treatment process consisting of the application of constant wet air flows from boiling water over a portion of a NHT zeolite, contained in a quartz reactor, within a tube over heated to 560, 760 and 960°C.

As a result of the steam treatment three additional solids were obtained and labeled as HT560, HT760 and HT960, corresponding to the three temperatures used. The catalytic proofs consisted in injecting n-hexane, in pulses of 30, 60, 90, 120 and 150 seconds, a contact time of $t_c = 13.77 \text{ g.h/mol}$ over the catalyst heated to 500°C contained in the interior of a tubular reactor with a fixed bed and made of quartz. The reaction products were identified and quantified using a chromatography of gases.

In order to evaluate the effects of the steam treatment process on the physical-chemical characteristics of the zeolite under study, a variety of characterization techniques was applied such as x-ray diffraction, elemental analysis by (ICP) and (EDX), the IR and NMR-polynuclear spectroscopies, the physical absorption by gasses and techniques based on programmed temperature analysis.

Results indicate that an increase in the steam treatment temperature is accompanied by a clear decrease in the number of milli-equivalents of the weak as well as strong acid sites. The steam treatment is capable of transforming the extra-reticular species of aluminum (frequently associated with Lewis acidity), in others of scarce acidity; negatively influencing the activity and the participation of the β mechanism.

The β mechanism, as well as the hydrogen transfer reactions, accomplices on great acid sites density conditions, contrary to the (α) monomolecular mechanism, which is accentuated in conditions of low density as a result of the application of high temperatures of steam treatment. This does not impede an important presence of the (α) mechanism occurring, accompanied by high selectivity towards ramified products. In this sense, the CMR [8] (a ratio based on the proportions between the C1-C2 products and the i-butane) is a participation criteria for the α and β mechanisms that should be handled with caution.

The exceptional stability of solids under study probably come from space limitations around the active sites that restrict the formation of the voluminous transition states that accompany the formation of coke. However, the growing degradation of the zeolite structure, by the steam treatment effects, can lead to the formation of new cavities, capable of housing these states of transition, favoring deactivation by coke. Under such circumstances, the appearance of new cavities can compensate the reduction of acid site densities by effect of the hydrothermal treatment. During the deactivation, the increment of the reactions of the hydrogen transference between the olefins and the coke precursors occurs, and leads to an increase in the selectivity of paraffin in detriment of the olefins.

The evidence from the catalytic proofs, permits concluding that the fundamental steps during conversion are:

- | | | |
|-----|--|--------------------------------------|
| I | $n-C_6H_{14} + H^+ \rightarrow n-C_6H_{15}^+$ | (carbon or alkanium ion) protonation |
| II | $n-C_6H_{15}^+ \rightarrow H_2 + n-C_6H_{13}^+$ | (carbenium or alkenium ion) |
| III | $n-C_6H_{15}^+ \rightarrow n-C_{6-m}H_{15-(2m+2)}^+ + C_mH_{2m+2}$ | α -Cracking |
| IV | $n-C_6H_{13}^+ \rightarrow i-C_6H_{13}^+$ | Isomerization |
| V | $i,n-C_6H_{13}^+ \rightarrow H^+ + i,n-C_6H_{12}$ | De-absorption |
| VI | $i,n-C_6H_{13}^+ \rightarrow i,n-C_{6-p}H_{13-(2p+1)} + (C_pH_{2p+1})^+$ | β -Cracking |
| VII | $i-C_6H_{13}^+ + RH \rightarrow i-C_6H_{14} + R^+$ | Hydride transference |

The best agreement of the properties in terms of activity, catalytic stability and selectivity towards olefins and ramified products, can probably be achieved when the solid is treated at 560°C. By contrast, the steam treatment of a temperature equal to or greater than 760°C favors the degradation of the crystalline structure that leads to greater sensitivity by coke deactivation and negatively influences catalyst stability. This translates into a greater number of regeneration cycles and a greater frequency of repositioning of the fresh catalyst in order to maintain the efficiency in the cracking catalytic units, which translates into greater operating costs.

2. Resumen

Dentro de la familia pentasil [1-4], la zeolita MFI representa una nueva clase de catalizadores con un bajo contenido de aluminio ($\text{Si/Al} > 10$), un ancho intermedio de poro (5,1x5,7 Å), resistencia a la desactivación por coque y elevada estabilidad térmica [4].

Durante la conversión de hidrocarburos, ocurre el taponamiento de los poros y envenenamiento de los sitios activos del catalizador [1,5,6]. Para contrarrestarlo, los aditivos zeolíticos se someten a ciclos repetidos de regeneración, en presencia de vapor de agua a altas temperaturas, que conduce a una salida parcial del aluminio, fuera de su red cristalina y la paulatina disminución de la actividad catalítica por reducción del número de sitios ácidos [6,7].

Como objetivos del presente trabajo, se investigó:

- I. El efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las características fisicoquímicas de una zeolita MFI.
- II. La relación entre los parámetros estructurales de la zeolita y la participación de los mecanismos de craqueo: bimolecular y protolítico.

Tres porciones de una zeolita MFI (Rotulada NHT), facilitada por INTEVEP, fueron sometidas a procesos de hidrotratamiento, consistentes en la aplicación de flujos constantes de aire humedecido (mediante burbujeo en agua hirviente) sobre una porción de la zeolita NHT, contenida en un reactor de cuarzo, dentro de un horno tubular (calentado a 560, 760 y 960°C).

Como resultado del hidrotratamiento, se obtuvieron tres sólidos adicionales, rotulados como HT560, HT760 y HT960, correspondientes a las tres temperaturas utilizadas.

Las pruebas catalíticas, consistieron en inyectar n-hexano, en pulsos de 30, 60, 90, 120 y 150 segundos, a un tiempo de contacto $t_c = 13,77 \text{ g.h/mol}$, sobre el catalizador calentado a 500°C, contenido en el interior de un reactor tubular de lecho fijo, fabricado en cuarzo.

Los productos de la reacción fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía de gases.

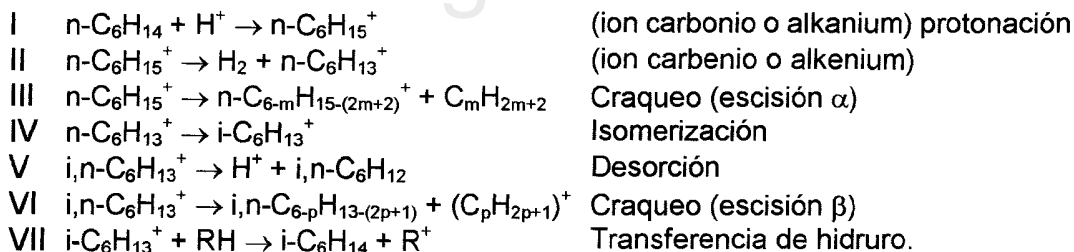
Con el fin de evaluar los efectos del proceso de hidrotratamiento, sobre las características fisicoquímicas de la zeolita en estudio, se aplicó una variedad de técnicas de caracterización, como la difracción de rayos-X, análisis elemental por (ICP) y (EDX), las espectroscopias IR y RMN-polinuclear, la adsorción física de gases y técnicas basadas en análisis a temperatura programada.

Los resultados indican que el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, está acompañado de una clara disminución en el número de miliequivalentes; tanto de sitios ácidos débiles como fuertes. El tratamiento hidrotérmico es capaz de transformar las especies extrarreticulares de aluminio (frecuentemente asociadas con la acidez de Lewis), en otras de escasa acidez; influyendo negativamente sobre la actividad.

Tanto el mecanismo β , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, se favorecen, en condiciones de mayor densidad de sitios ácidos; contrariamente al mecanismo (α) monomolecular, que se acentúa, en condiciones de baja densidad, como las resultantes de la aplicación de altas temperaturas de hidrotratamiento. Ello no impide, que pueda ocurrir una importante presencia del mecanismo α , acompañada de una alta selectividad hacia productos ramificados. En tal sentido, la razón CMR [8], basada en la proporción entre los productos C1-C2, y el i-butano, es un criterio de participación de los mecanismos α y β , que se debe manejar con precaución.

La limitación de espacio alrededor de los sitios activos, es el origen probable, de la excepcional estabilidad de los sólidos estudiados, al restringir la formación de los voluminosos estados de transición que acompañan la formación del coque. Sin embargo, la creciente degradación de la estructura zeolítica, por efecto de los tratamientos hidrotérmicos, puede conducir a la formación de nuevas cavidades, capaces de alojar dichos estados de transición, favoreciendo la desactivación por coque. En tales circunstancias, la aparición de nuevas cavidades puede compensar la disminución en la densidad de sitios ácidos, por efecto del tratamiento hidrotérmico. Durante la desactivación, ocurre el incremento de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas y los precursores de coque, que llevan al incremento de la selectividad hacia parafinas, en detrimento de las olefinas.

La evidencia proveniente de las pruebas catalíticas, permite deducir que los pasos fundamentales durante la conversión son:



El mejor compromiso de propiedades, en términos de actividad, estabilidad catalítica y selectividad hacia olefinas y productos ramificados; probablemente se logra cuando el sólido es tratado a 560°C. Por contraste, el hidrotratamiento a una temperatura igual o superior a 760°C favorece la degradación de la estructura cristalina, que conduce a una mayor sensibilidad a la desactivación por coque, e incide negativamente en la estabilidad del catalizador. Ello se traduce en un mayor número de ciclos de regeneración y una mayor frecuencia de reposición de catalizador fresco, con el objeto de mantener la eficiencia en las unidades de craqueo catalítico; lo cual se expresa en un mayor costo operativo.

3. Introducción general y objetivos

Dentro de la familia pentasil [1-4], la zeolita MFI representa una nueva clase de catalizadores, caracterizados por un bajo contenido de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} > 10$), un ancho intermedio de poro ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$), resistencia a la desactivación por coque y elevada estabilidad térmica [4].

Las zeolitas del tipo MFI, se utilizan en una variedad de procesos petro-químicos, entre los cuales se incluyen: el craqueo catalítico [2,9,10], la conversión de metanol a gasolina [2,11], desparafinado [2,12] de los destilados del petróleo y la conversión de aromáticos [13].

Durante la conversión de hidrocarburos, ocurre el taponamiento de los poros y envenenamiento de los sitios activos del catalizador [1,5,6]. Para contrarrestarlo, los aditivos zeolíticos se someten a ciclos repetidos de regeneración, en presencia de vapor de agua a altas temperaturas, que conduce a una salida parcial del aluminio, fuera de su red cristalina y la paulatina disminución de la actividad catalítica por reducción del número de sitios ácidos [6,7]. Esta situación impulsa a la industria petrolera, a la búsqueda de catalizadores más competitivos, en términos de estabilidad térmica, selectividad, actividad y costo. Por ello, buena parte de la investigación, se dirige a la síntesis de nuevos catalizadores y el mejoramiento, de los mismos, mediante modificación de sus propiedades, por una variedad de técnicas, entre las cuales la desaluminación hidrotérmica ocupa un lugar especial.

Como objetivos del presente trabajo, se investigará:

- I. El efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las características fisicoquímicas de una zeolita MFI.
- II. La relación entre los parámetros estructurales de la zeolita y la participación de los mecanismos de craqueo: bimolecular y protolítico.

4. Reseña bibliográfica

El aluminio presente dentro de la estructura cristalina de las zeolitas, se halla coordinado tetraédricamente a 4 átomos de oxígeno, lo cual origina una carga negativa, que debe ser equilibrada por un catión de “compensación”. La extracción de este aluminio tetraédrico, mediante técnicas de desaluminación, conduce a la reducción de los parámetros reticulares [1-3] y en general, a la modificación de las propiedades fisicoquímicas de la zeolita.

Los resultados obtenidos en diferentes investigaciones [7,14] señalan la existencia de más de una forma o tipo de aluminio extrarreticular, resultantes de un proceso de desamoniación, un tratamiento hidrotérmico y/o una deshidroxilación. Se mencionan números de coordinación entre 4 y 6, y geometrías moleculares, que van desde la tetraédrica hasta la octaédrica, incluyendo la octaédrica distorsionada.

4.1. Técnicas para extracción del aluminio reticular

El aluminio reticular puede ser extraído por una variedad de técnicas; que incluyen el tratamiento mediante agentes quelatantes, por medio de vapores de SiCl_4 a altas temperaturas; soluciones ácidas y vapor de agua a altas temperaturas (tratamiento hidrotérmico). Estos tratamientos se describen a continuación.

4.1.1. Tratamiento mediante agentes quelatantes

La remoción del aluminio, de las posiciones tetraédricas, mediante agentes quelatantes [15,16] como el ácido etilendiaminotetraacético (H₄EDTA) o la acetilacetona, se usa con frecuencia en aquellos casos en que se desea incrementar la relación Si/Al sin producir la formación de una película de aluminio extrarreticular sobre la superficie externa de los cristales de la zeolita.

En la Figura F 1, se representa la extracción del aluminio reticular mediante el uso del H₄EDTA.

La eliminación completa del aluminio reticular, por este método, puede conducir a la destrucción estructural de la zeolita [16].



Figura F 1. Extracción del aluminio reticular mediante el uso del H₄EDTA.

4.1.2. Tratamiento por medio de vapores de SiCl₄ a altas temperaturas

Esta técnica consiste en el tratamiento de la zeolita con vapores de SiCl₄, para obtener un material con menor contenido de Al reticular, sin la formación de cantidades importantes de Al extrarreticular, ni la generación de mesoporosidad adicional [1-3,17].

En la figura F 2, se representa el reemplazo de Si por Al en presencia de SiCl₄.

Lutz [18] y colaboradores aplicaron esta técnica a faujasitas del tipo Y, dando lugar a un material menos estable a la acción del agua y de los álcalis, que las

zeolitas hidrotratadas del mismo tipo, pero que sin embargo muestran una mayor capacidad de adsorción.



Figura F 2. Reemplazo de Si por Al en presencia de $SiCl_4$.

La estabilidad de las zeolitas tratadas con $SiCl_4$ frente a la acción del agua a altas temperaturas, puede ser mejorada por aluminación superficial [18] con una solución de aluminato de sodio.

4.1.3. Tratamiento mediante el uso $(NH_4)_2SiF_6$

Esta técnica [2,16], se basa en la aplicación del $(NH_4)_2SiF_6$, en solución acuosa, entre 80 y 100°C. Los iones F^- resultantes de la hidrólisis del $(NH_4)_2SiF_6$, reaccionan con los átomos de Al, en el interior de la red cristalina, produciendo AlF_3 y AlF_5^- , más vacancias debidas a la salida del aluminio fuera de la red. Asimismo, la hidrólisis del $(NH_4)_2SiF_6$ también conduce a la producción de especies $Si(OH)_4$, que permiten la inserción de átomos de Si en las vacantes o defectos resultantes de la extracción del aluminio.

En la figura F 3, se representa el reemplazo de Si por Al en presencia de $(NH_4)_2SiF_6$.

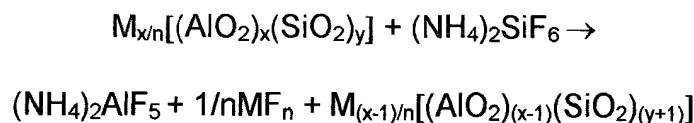


Figura F 3. Reemplazo de Si por Al en presencia de $(NH_4)_2SiF_6$.

4.1.4. Tratamiento con soluciones ácidas

El lavado o enjuague con soluciones acuosas de ácidos inorgánicos, se usa algunas veces cuando se desea una desaluminación moderada [3,19]; así como también para eliminar el material amorfo que se depositó en los canales y cavidades de las zeolitas en procesos de desaluminación anteriores. Asimismo, es común el uso de soluciones ácidas, para la obtención de las formas protonadas de las zeolitas MFI, por intercambio iónico [20]. En todo caso, debe existir un cuidadoso control del pH, dado que durante su aplicación, algunas zeolitas pueden sufrir el colapso de su estructura cristalina, debido a la generación de vacancias tetraédricas (Figura F 4). Por ejemplo, para la zeolita Y, el valor crítico de pH que permite su desaluminación, es cercano a 2,5 unidades, pero su colapso estructural ocurre a $\text{pH} \approx 3$ [3].

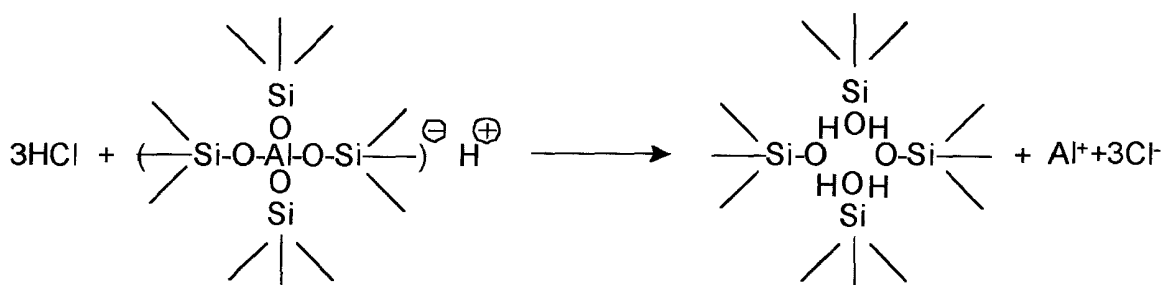


Figura F 4. Generación de vacancias tetraédricas, debido al tratamiento con HCl.

La desaluminación mediante soluciones ácidas, no produce los mismos efectos en todas las zeolitas. Por ejemplo, Kooyman [19] y colaboradores, probaron el uso de H_2SO_4 y HBr 1N a 80°C , sobre zeolitas del tipo MFI, sin hallar evidencia de desaluminación. Sin embargo, el uso del HCl 1N a 80°C , condujo a una ligera salida del aluminio fuera de la red.

4.1.5. Tratamiento hidrotérmico mediante el uso de vapor de agua a altas temperaturas

Sobre esta técnica, dirigiremos la mayor parte de nuestra atención. Ella consiste en el calentamiento del material zeolítico, a temperaturas superiores a 400°C, de 2 a 4 horas, en presencia de vapor de agua [14,18,21].

La acción del agua sobre una zeolita, se expresa en cambios sobre su estructura, estabilidad térmica, porosidad, actividad, etc. Este tipo de tratamiento, es capaz de convertir el 25% del aluminio tetraédrico y aniónico ($\equiv\text{Al}-$) en aluminio catiónico ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$ o AlO^+) extrarreticular [16].

4.2. Efectos de la desaluminación hidrotérmica sobre las propiedades zeolíticas

Selectividad, actividad y estabilidad, son las tres propiedades básicas de cualquier catalizador. A esta lista se añaden las propiedades específicas de cada tipo de catalizador. Por ejemplo, en el caso de las zeolitas, la lista incluye el contenido de aluminio y la acidez, entre otras propiedades.

A continuación, se hace una breve exposición, sobre los cambios en las propiedades catalíticas de las especies zeolíticas, que ocurren durante la aplicación de procesos de desaluminación.

4.2.1. Contenido de aluminio

Cuando existe un exceso de vapor de agua, parte del aluminio tetraédrico reticular es removido por hidrólisis total [16,22] (Figura F 5), generando hidróxido de aluminio y vacancias tetraédricas, consistentes de 4 grupos Si-OH.

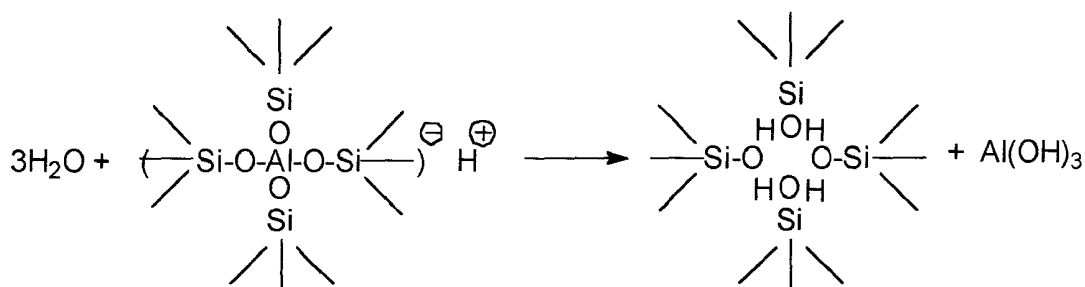


Figura F 5. Remoción del Al reticular por hidrólisis total.

Seguidamente, 4 átomos de hidrógeno, de las vacancias tetraédricas, son reemplazados por un átomo de silicio introducido como Si(OH)_4 (Figura F 6).

El Si(OH)_4 puede provenir de dos fuentes:

- SiO_2 amorfo, ocluido en los poros y/o las intersecciones de los canales de la zeolita, durante la preparación inicial.
- Productos de la descomposición parcial de la misma estructura zeolítica, durante el tratamiento hidrotérmico.

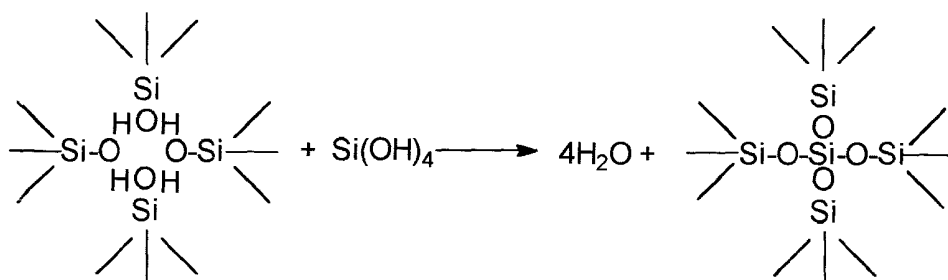


Figura F 6. Migración del Si(OH)_4 hacia las vacancias tetraédricas.

La migración de las moléculas de Si(OH)_4 hacia las vacancias tetraédricas, creadas por la desaluminación (Figura F 6), conduce al incremento de la relación Si/Al.

Como consecuencia de la salida del aluminio de las posiciones tetraédricas, ocurre una reducción en las dimensiones de la celda unidad.

4.2.2. Acidez

La salida o incorporación de átomos aluminio, respecto a la red cristalina de una zeolita, luego de la aplicación de tratamientos de aluminación y desaluminación, influye sobre el número y la fuerza de los sitios ácidos presentes [1,2,23].

La acidez del tipo Bronsted [24,25] en zeolitas, se origina en los átomos de aluminio, coordinados tetraédricamente en el interior de la estructura cristalina. La aplicación de altas temperaturas ($>400^{\circ}\text{C}$) en presencia de vapor de agua, conduce por otro lado, a una apreciable acidez de Lewis, cuyo origen principal se haya en especies $\text{Al}(\text{OH})_3$ monoméricas, con geometría octaédrica [7,26-28], resultantes del proceso de desaluminación [1,3,29-32] (Figura F 7).

La figura F 7, muestra la combinación de una molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$, con un sitio ácido de Bronsted, para generar un catión $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ó AlO^+ [1,3,29-32]. Varios autores [1,33], consideran que estos últimos son los verdaderos portadores de la acidez de Lewis.

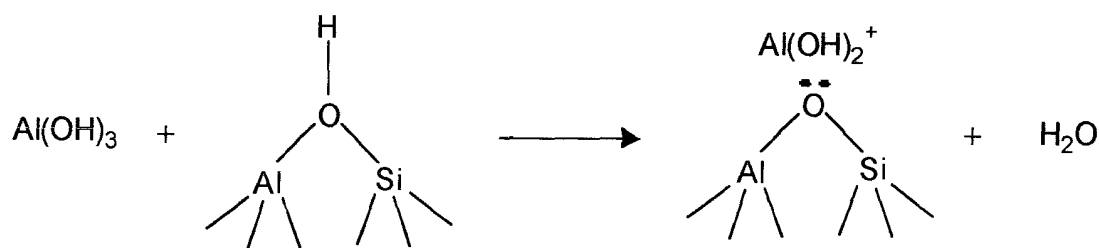


Figura F 7. Formación del catión $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ por Combinación de una molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$, con un sitio ácido de Bronsted.

4.2.3. Porosidad y cristalinidad

El sometimiento de una zeolita a procesos de desaluminación hidrotérmica, conduce frecuentemente, a una disminución de su cristalinidad, como consecuencia del colapso parcial de su estructura microporosa [2,3]. Asimismo, las especies alumínicas extrarreticulares que se generan durante el proceso, cubren la superficie externa de los cristales zeolíticos, taponando las entradas de los microporos, con una significativa reducción de la capacidad de adsorción.

Lutz [18] y colaboradores observaron, que las zeolitas del tipo Y presentan una menor capacidad de adsorción, cuando son tratadas hidrotérmicamente, que cuando son sometidas a vapores de SiCl_4 . No obstante, las zeolitas tratadas con SiCl_4 probaron ser térmicamente menos estables. La estabilidad térmica de las zeolitas tratadas con SiCl_4 fue mejorada con el uso de aluminato de sodio ($\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$), que forma una capa superficial protectora de óxido de aluminio, que reduce el ataque del agua (hidrólisis) a la red cristalina de la zeolita.

El aluminato de sodio, no causa la inserción de aluminio en la red, ni cambia significativamente las propiedades adsorptivas de la zeolita.

4.2.4. Estabilidad hidrotérmica

Cuando una zeolita se somete a la acción del calor en presencia de vapor de agua, su estabilidad térmica aumenta considerablemente, pudiendo retener su cristalinidad a temperaturas del orden de los 1000°C [16].

La presencia del vapor de agua, proveniente del exterior o de la descomposición parcial de la zeolita, es primordial para la estabilidad del material final. Por

ejemplo, la calcinación a 500°C, de una zeolita NH₃-Y, en un lecho poco profundo que permite la remoción rápida de los productos gaseosos, como el agua y el amoníaco, conduce a un material menos cristalino y térmicamente menos estable. Por contraste, la utilización de un lecho profundo, que retarda la salida de los productos gaseosos, puede conducir a un material capaz de retener su cristalinidad, a altas temperaturas [2].

El tratamiento hidrotérmico de una zeolita, a presiones y temperaturas altas, también puede conducir a su conversión en otras especies más estables. Ejemplo de ello es la conversión de las zeolitas A y X en zeolitas P, cuando son tratadas a 220°C y vapor de agua a 20000 psi durante de 24 h [16].

Durante el incremento de la relación Si/Al, por tratamiento hidrotérmico, se deposita en el exterior de los cristales, una importante cantidad de aluminio extrarreticular, que es capaz de proveer protección [16,18], del ataque del agua y de otros agentes químicos, al aluminio que aun forma parte de la red.

Lutz [18] y colaboradores, sugieren que la acción protectora del Al extrarreticular puede incluir el cubrimiento de los grupos -OH terminales y los grupos Si-O-Si, presentes en la superficie de los cristales de las zeolitas desaluminadas.

La remoción del aluminio extrarreticular, con soluciones alcalinas (como NaOH 0,1N [34,35]) o ácidas (como HCl 1N [1,18,19]), puede dejar desprotegidos a los grupos -OH terminales y los Si-O-Si; conduciendo a una disminución de la estabilidad.

4.2.5. Comportamiento catalítico

Se sabe, que un cambio en la proporción entre el número de sitios ácidos de Lewis y Bronsted, como resultado de procesos de desaluminación-realuminación, puede influir significativamente sobre la actividad, la selectividad y demás propiedades catalíticas [8,12].

4.2.5.1 Actividad catalítica

Kosslick [14] y colaboradores, observaron que después de la conversión de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM-20}$ a su forma protónica, por calentamiento a 723 K en corriente de aire, ocurre un incremento de su actividad catalítica, que coincide con la formación de una capa extrarreticular, constituida por especies monoméricas de aluminio hexacoordinado, sospechoso de portar acidez de Lewis. Sin embargo, cuando la forma protonada (HZSM-20) se sometió a desaluminación por tratamiento hidrotérmico, ocurrió la condensación del aluminio extrarreticular en una especie polimérica, donde el aluminio se halla coordinado tetraédricamente y presenta escasa acidez de Lewis. Ello coincidió con una disminución de la actividad catalítica.

La actividad catalítica, puede ser influida también, por cambios en las propiedades texturales:

Lutz [18] y colaboradores, observaron que la severa destrucción de la estructura microporosa de una zeolita del tipo faujasita, resultante de un tratamiento hidrotérmico de desaluminación, puede conducir a una notoria disminución en la capacidad de adsorción de n-hexano.

El aumento de la hidrofobicidad, producto del incremento de la relación Si/Al, puede conducir a un comportamiento diferente al discutido por Kosslick y Lutz:

Agustina [36] y colaboradores, observaron el crecimiento de la actividad de la mordenita, en la conversión del n-hexano, luego de incrementar su relación Si/Al, por desaluminación con HCl acuoso. Estos autores explicaron el hecho, como una consecuencia del incremento de la hidrofobicidad que acompaña la migración del aluminio fuera de la red cristalina.

La distribución de los sitios ácidos durante el proceso de desaluminación puede afectar la actividad del catalizador:

Mishin [37] y colaboradores observaron, luego de incrementar, la relación Si/Al de muestras de mordenita y faujasita, mediante el tratamiento con vapor de SiCl_4 , que en estas dos zeolitas el proceso estuvo acompañado de un incremento en la proporción de sitios ácidos fuertes, si bien su concentración, y la de los sitios menos ácidos, disminuyó. Estos autores también observaron, que la actividad en el craqueo del n-octano e iso-octano y la desproporción del etilbenceno, aumenta con el incremento de la relación Si/Al, hasta alcanzar un máximo. Más allá de este límite, ocurrió una inversión en el comportamiento, consistente en la disminución de la actividad con el incremento de la relación Si/Al. Los autores sostienen, que el aislamiento gradual de los iones tetracoordinados de aluminio, dentro de la estructura de la zeolita conduce a un máximo en la fuerza ácida y la actividad catalítica, que se revierte cuando el efecto de la disminución en la concentración de los sitios ácidos es más importante.

4.2.5.2 Selectividad del catalizador

La selectividad se relaciona con la habilidad del catalizador, de favorecer la conversión del sustrato, en un producto o un conjunto de productos de interés. Numéricamente, se define como el cociente "S" de la división entre la cantidad de un producto en particular y la sumatoria de las cantidades de todos los productos; o el cociente resultante de dividir la velocidad de formación del producto deseado entre la velocidad de conversión del reactante [1,2,38]. Con frecuencia, se usa la relación porcentual entre la masa de un producto y la masa convertida de reactante (ecuación E 1).

$$S = \frac{\text{Masa de producto}}{\text{Masa convertida de reactante}} \times 100 \quad \text{E 1}$$

En zeolitas, actúan al menos dos tipos de selectividad: Selectividad de forma o geométrica y selectividad energética. La selectividad puede ser modificada por los cambios en la acidez y en las propiedades texturales, que resultan de la aplicación de procesos de desaluminación.

4.2.5.2.1 Selectividad geométrica

La selectividad geométrica o de forma, es una consecuencia de la similitud entre los diámetros de poros y canales, y el tamaño de las moléculas que intervienen en la reacción; lo que permite a las zeolitas comportarse como tamices moleculares, impidiendo en algunos casos el acceso y permitiendo en otros, la difusión de moléculas voluminosas, dentro del espacio intracristalino.

Las especies extrarreticulares de aluminio, generadas durante el tratamiento hidrotérmico, cubren la superficie externa de los cristales zeolíticos, con la oclusión parcial de los microporos. Simultáneamente, ocurre el colapso parcial de la estructura microporosa, que conduce a la formación de microporosidades más grandes y eventualmente, a mesoporosidades. Estos son procesos, que junto con la reducción de la celda unidad [1,2,38] pueden afectar sensiblemente la selectividad del catalizador.

Se pueden distinguir tres tipos esenciales de selectividad geométrica [1,2,38,39]:

La selectividad hacia los reactivos: Que ocurre cuando las moléculas de reactivo, poseen diámetros cinéticos muy grandes, respecto a los diámetros de los poros de la zeolita. En consecuencia, el reactivo no difunde, o lo hace muy lentamente, hacia el interior del sistema microporoso y por tanto, no tiene acceso a los sitios catalíticamente activos. Este tipo de selectividad también se conoce como selectividad al tamaño molecular.

Selectividad hacia los productos: Que está relacionada con la dificultad o imposibilidad que encuentran ciertas moléculas de productos, de difundir hacia el exterior del sistema poroso de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de moléculas más pequeñas.

La posibilidad, de que grandes moléculas se formen en el interior de la zeolita, sin que puedan salir al exterior, implica la existencia, dentro del sistema poroso, de cavidades con diámetros superiores a la apertura de los poros.

Selectividad hacia los estados de transición: Que está ligada a la dificultad o imposibilidad, que presentan ciertos estados de transición voluminosos, para

formarse en el interior del sistema poroso zeolítico, debido al limitado espacio existente en las cercanías de los centros activos. Este tipo de selectividad también se denomina estereoselectividad. Un ejemplo de este tipo de selectividad, lo muestra la zeolita ZSM-5 [40], que presenta poco espacio disponible cerca de sus sitios activos, para la formación de los voluminosos estados de transición bimoleculares, necesarios para la dismutación del xileno. En consecuencia, la conversión ocurre casi exclusivamente, por la vía de la isomerización de xilenos, cuyo estado de transición es menos voluminoso. Otro ejemplo, lo constituye la más lenta formación de depósitos carbonosos, en las zeolitas que en las sílica-alúminas amorfas, debido a que en estas últimas, los voluminosos intermediarios resultantes de la conversión de hidrocarburos, pueden formarse sin limitaciones estéricas [2].

4.2.5.2.2 Selectividad energética o electrostática

Es un tipo de selectividad no geométrica, cuyo origen se encuentra en las fuerzas de interacción, que existen entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Ella es la responsable de la adsorción selectiva, de moléculas polares e insaturadas.

La selectividad energética, depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo eléctrico, en las cavidades de las zeolitas; que vienen determinados fundamentalmente, por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.) [2,38].

La composición química de las zeolitas, afecta la polaridad de la superficie interna porosa, siendo menor su naturaleza hidrofílica, cuando la relación Si/Al se incrementa, como resultado de un proceso de desaluminación. A esto se añade, la modificación de las propiedades ácidas de la zeolita.

4.3. Seguimiento del proceso de desaluminación

La modificación de zeolitas, mediante procesos de aluminó-desaluminación, o de cualquier otra índole, debe ser acompañada de una caracterización fisicoquímica, donde interviene una variedad de técnicas, como la difracción de rayos-X, las espectroscopias fotoelectrónica de rayos-X (XPS), IR y RMN-polinuclear; la adsorción física de gases y técnicas basadas en análisis a temperatura programada, entre otras.

En las siguientes secciones se hace una rápida exposición respecto a algunas de las técnicas más utilizadas.

4.3.1. Técnicas espectroscópicas

4.3.1.1 Espectroscopía infrarroja

Los procesos de desaluminación pueden modificar la fuerza ácida y la proporción de los grupos OH reticulares [1,2,23] (Figura F 8) y también producir cambios en la cristalinidad del catalizador [2,3]. La espectroscopía infrarroja es una excelente herramienta para el estudio de tales variables. Por ejemplo, las bandas νOH [1-3] (Figura F 9) de los grupos OH reticulares, se desplazan a menores números de onda, como resultado del aumento de su fuerza ácida, asociado al aumento de la relación Si/Al [1-3].

4.3.1.1.1 Acidez

El uso de bases adsorbidas, es sumamente útil en el seguimiento de la evolución de la acidez de Bronsted y de Lewis.

La interacción de la piridina, que es una base relativamente fuerte, con los sitios ácidos de Bronsted y en especial los grupos OH en puente superficiales (Figura F 8), conduce a la formación de iones piridinio (Figura F 10), mientras que la interacción con sitios ácidos de Lewis, conduce al establecimiento de un enlace covalente coordinado (Figura F 11). Como resultado de estas interacciones, se origina una serie de bandas en el infrarrojo (Figura F 12). Las más utilizadas, aparecen cerca de 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} ; asociadas respectivamente, al ión piridinio y a la piridina covalentemente coordinada. Al mismo tiempo, la banda originada por el alargamiento νOH de los grupos OH en puente (Figura F 9), desaparece o disminuye en intensidad [1-3].

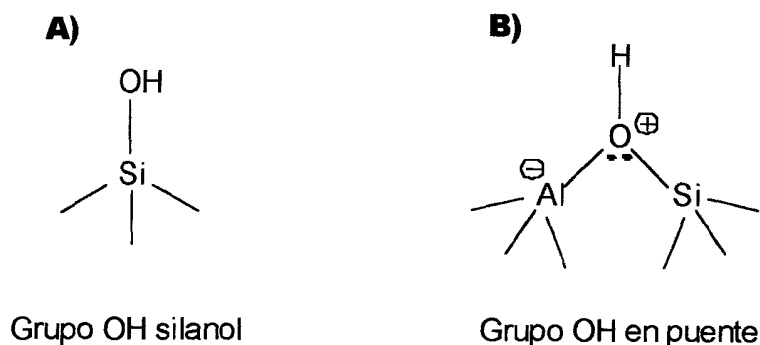


Figura F 8. Representación simplificada de los grupos OH reticulares: A) silanol y B) en puente.

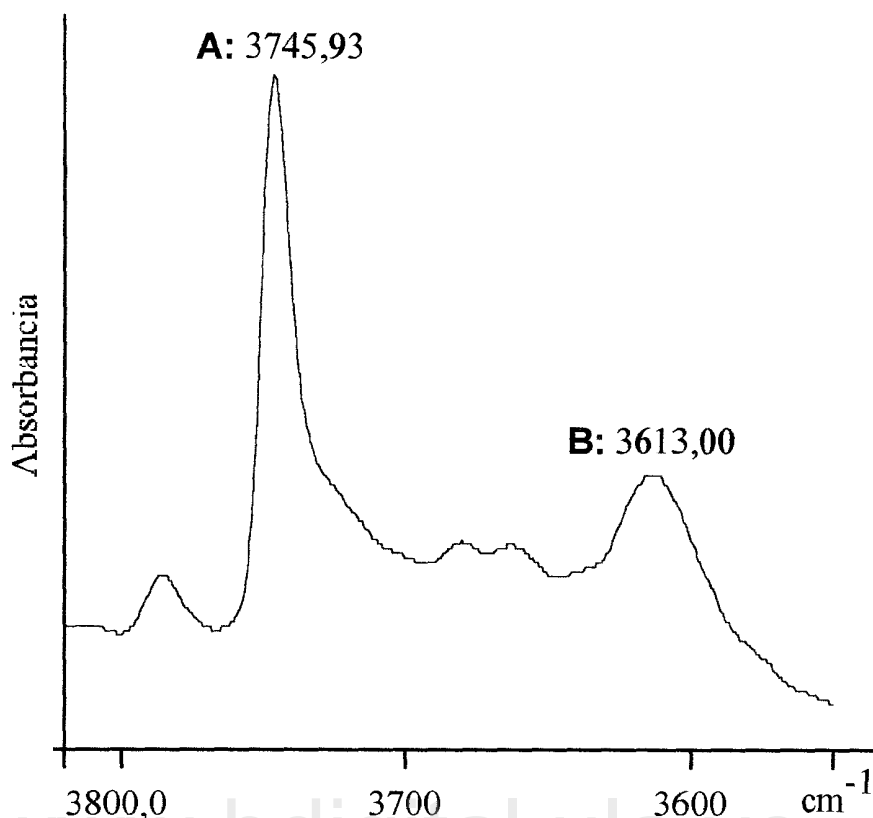


Figura F 9. Región νOH , de una zeolita MFI. A) Grupos silanoles, B) Grupos OH en puente.

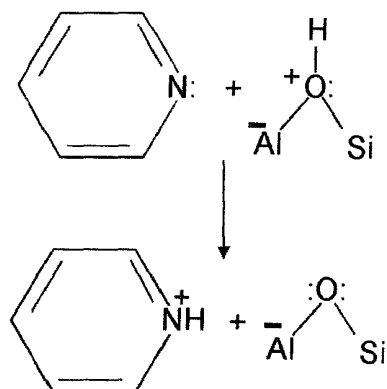


Figura F 10. Ión piridinio resultante de la adsorción de una molécula de piridina sobre un sitio ácido de Bronsted.

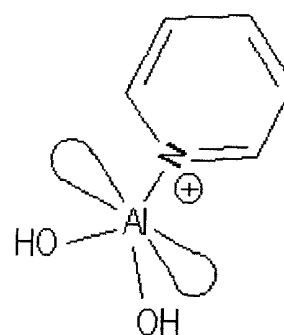


Figura F 11. Posible forma de interacción de una molécula de piridina, con un sitio ácidos de Lewis, mediante el establecimiento de un enlace covalente coordinado.

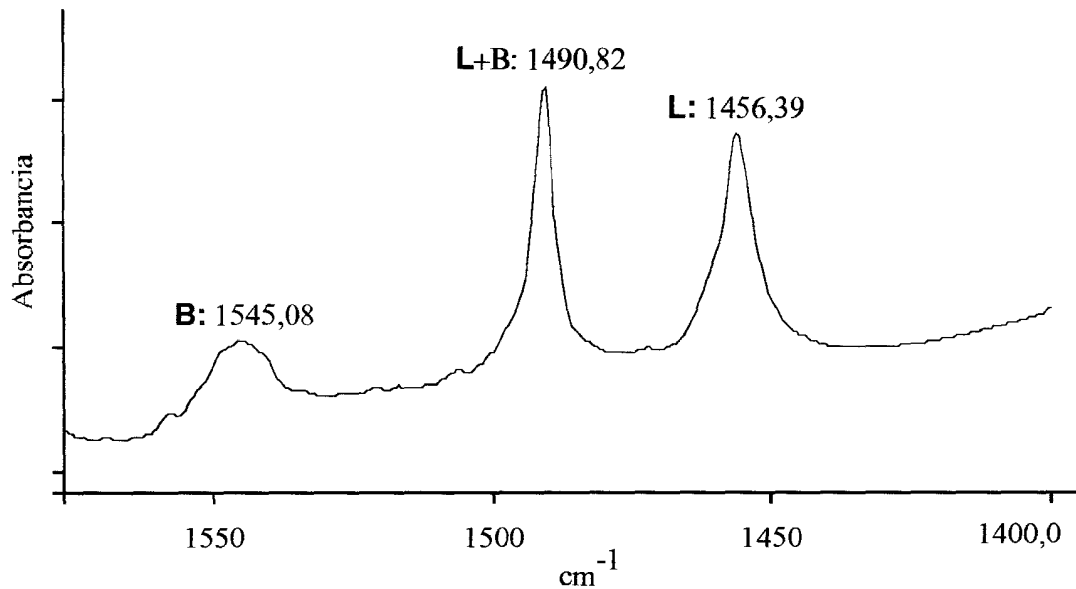


Figura F 12. Espectro, resultante de la adsorción de piridina, sobre los sitios ácidos de una zeolita MFI: B) sitios ácidos de Bronsted, L) sitios ácidos de Lewis.

La ley integrada de Lambert y Beer [54], provee una vía para la determinación del número de sitios ácidos superficiales de Bronsted y de Lewis (C_{sB} y C_{sL}), en meq/cm², a partir de los valores de la absorbancia integrada, expresada en cm⁻¹ (Ecuación E 2).

$$A_{B(L)} = C_{sB(L)} \cdot \epsilon_{IB(L)} \quad E 2$$

Para ello, se requieren valores de los coeficientes de absortividad molar ϵ_{IB} y ϵ_{IL} , de las bandas IR resultantes de la interacción de la piridina (u otra base adecuada) con los sitios ácidos de Bronsted y Lewis, respectivamente.

De acuerdo a la ecuación E 2, se debe esperar, un incremento lineal de las áreas o absorbancias integradas A_{IB} y A_{IL} , correspondientes a los sitios ácidos de

Bronsted y de Lewis, en función de la cantidad de piridina adsorbida sobre estos sitios ácidos.

Con frecuencia se asume que los coeficientes de absorptividad molar ϵ_{IB} y ϵ_{IL} para los sitios Bronsted y los sitios de Lewis, son intrínsecos de la molécula sonda utilizada, y que son independientes del catalizador, de la fracción de superficie externa cubierta y la fuerza de los sitios ácidos.

4.3.1.1.2 Cambios estructurales

Mediante la correlación entre los datos obtenidos por difracción de rayos-X y los espectros infrarrojos de distintas zeolitas, en el rango de 300 a 1300 cm^{-1} , se asignaron varias bandas que aportan información estructural [1-3,29,41]. Dichas bandas se asocian a dos tipos de vibraciones de los tetraedros TO_4 , donde T = Al o Si, en la mayoría de los casos. A saber:

- a) Vibraciones insensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.
- b) Vibraciones sensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.

Las posiciones de estas bandas [3], se resumen en las Tablas T 1 y T 2:

Tabla T 1. Bandas en el infrarrojo, insensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.

Alargamiento asimétrico	1200 a 1000 cm^{-1}
Alargamiento simétrico	850 a 700 cm^{-1}
Flexión del enlace T-O	600 a 400 cm^{-1}

Tabla T 2. Bandas en el infrarrojo, sensibles a modificaciones en la estructura de las zeolitas.

Alargamiento asimétrico	1050 a 1150 cm^{-1}
Alargamiento simétrico	750 a 820 cm^{-1}
Vibraciones de doble anillo	500 a 650 cm^{-1}
Vibraciones de poro abierto	300 a 450 cm^{-1}

Se ha estudiado la relación existente, entre la posición de las bandas asociadas a las vibraciones estructurales y el contenido de aluminio, en varias zeolitas [2,3,42-46]. Campbell [42] y colaboradores, reportaron el desplazamiento a mayores números de onda, de las bandas IR estructurales, pertenecientes a zeolitas MFI (Figura F 13), en especial de las bandas cercanas a 550 y 800 cm^{-1} (asociadas respectivamente a vibraciones de deformación y alargamiento O-T-O); cuando ocurre un descenso en el contenido de Al reticular.

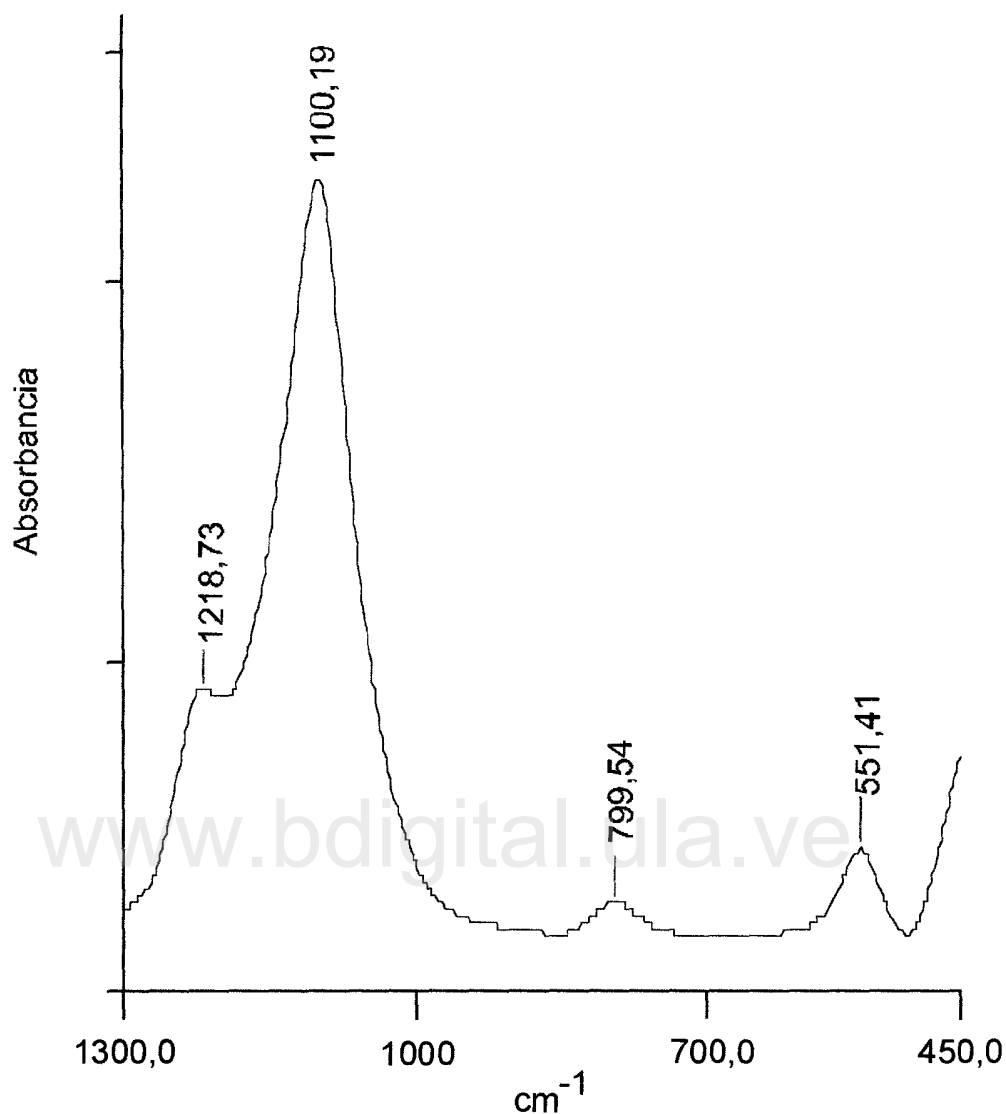


Figura F 13. Espectro IR en KBr, entre 450 y 1300 cm^{-1} , de una zeolita MFI.

La espectroscopía IR, también ofrece una alternativa viable a la determinación de la cristalinidad, a partir de la medida del área superficial y de la data obtenida por difracción de rayos-X.

Ciertamente, la difracción de rayos-X puede conducir a resultados muy alejados de la realidad, debido a su notable sensibilidad al tamaño de partícula y la humedad. A este respecto, se reportaron casos [41] donde los estudios por

difractometría señalan un carácter amorfo de la muestra, cuando la espectroscopía IR señala lo contrario.

A pesar de las evidentes cualidades de la espectroscopía IR, en la determinación de la cristalinidad. El procedimiento puede ser complejo y difícil, debido al desdoblamiento de las bandas. Se requiere de una cuidadosa obtención de los espectros, así como de una muy buena integración de las intensidades. Aun así, existen procedimientos [2,41] que describen el uso de al menos dos bandas, pertenecientes al espectro IR estructural de las zeolitas. En zeolitas del tipo MFI, por ejemplo, el incremento de la proporción entre las absorbancias de las bandas cercanas a 550 y 450 cm⁻¹ indica un incremento del grado de cristalinidad.

4.3.1.2 Espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear [13,54,47] se basa en la inducción de transiciones, entre los niveles resultantes de la aplicación, de un intenso campo magnético, sobre los núcleos atómicos, con espines no nulos, por la absorción de radiación electromagnética, en la zona de las RF, entre 30 y 500 MHz.

Cuando un núcleo con un espín $n/2$ (donde “n” es un entero) se somete a un campo magnético externo B_0 , la principal transición energética ocurre, entre los estados cuánticos $m = +1/2$ y $m = -1/2$. La frecuencia ν_0 de la radiación electromagnética, necesaria para producir la transición, está dada por la ecuación:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

E 3

Donde la constante de proporcionalidad γ es la “relación giromagnética”, cuyo valor es diferente para cada núcleo. De esta última ecuación se deduce, que la frecuencia ν_0 de resonancia de un núcleo, es directamente proporcional al campo magnético externo aplicado B_0 .

Los espectrómetros actuales, emplean imanes con fuerzas que oscilan entre 1,4 y 14 T.

Durante un experimento de RMN, la radiación electromagnética absorbida, se detecta mediante la comparación entre la señal emitida por el transmisor y la detectada por el receptor. La señal de diferencia, se amplifica y registra.

En la figura F 14 se representa el diagrama simplificado de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

El ensanchamiento de línea, debido a la anisotropía del desplazamiento químico [3,54] y a las interacciones dipolares [1,3,54] con otros núcleos activos, presentes en la estructura de la zeolita, se corrige en la mayoría de los casos, mediante la aplicación del “Angulo mágico de espín” [1-3], consistente en la rápida rotación de la muestra, con una frecuencia de varios kilohertz, en un ángulo de $54^{\circ}44'$, respecto a la dirección del campo magnético.

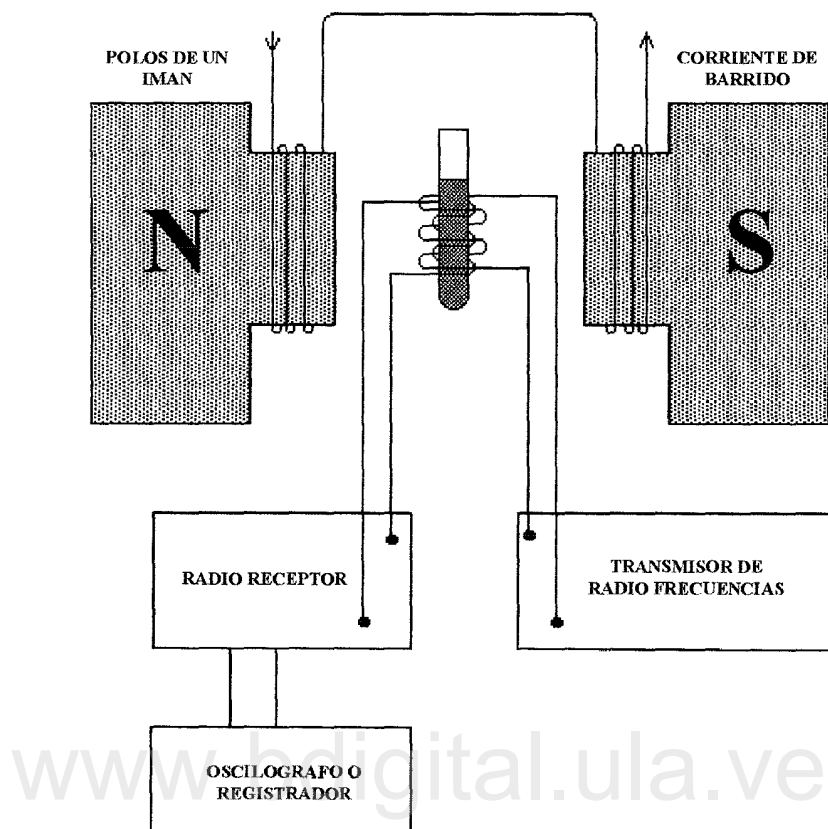


Figura F 14. Diagrama simplificado de un equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

Las resonancias magnéticas, de los núcleos ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H , se usan comúnmente, en la caracterización de las zeolitas [1-3,7,14,48] y la evaluación de los cambios en sus propiedades fisicoquímicas, que resultan de la aplicación de procesos de desaluminación, entre otros.

A continuación se describen brevemente, las resonancias magnéticas de cada uno de estos núcleos.

4.3.1.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

La RMN de ^{29}Si provee información sobre el grado de sustitución del aluminio en la estructura cristalina, relación Si/Al [1,2,23], el ángulo promedio [49] de los enlaces SiOT (T = Si o Al) en cada medioambiente del tipo $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ y el número de sitios cristalográficamente distintos [3].

El conocimiento, a través de la RMN de ^{29}Si , de la sustitución de las uniones -O-Al-O- por uniones -O-Si-O-, permite una determinación cuantitativa de la distribución de las diferentes unidades de construcción $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$, comúnmente denotadas como $\text{Si}(n\text{Al})$ y por ende, de la relación Si/Al intrarreticular [1,2,23].

Se pueden obtener cinco señales con una variación aproximada de 5 ppm (Figuras F 15 y F 16), que dependen de la segunda esfera de coordinación del Si, a saber: $\text{Si}(4\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$, $\text{Si}(0\text{Al})$, con desplazamientos aproximados, usando el tetrametilsilano en calidad de patrón, en -85, -92, -97, -103, -110 ppm, respectivamente.

La relación Si/Al puede calcularse a partir de las intensidades de las diferentes señales $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ mediante la ecuación E 4 [1-3]:

$$(\text{Si/Al})_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad \text{E 4}$$

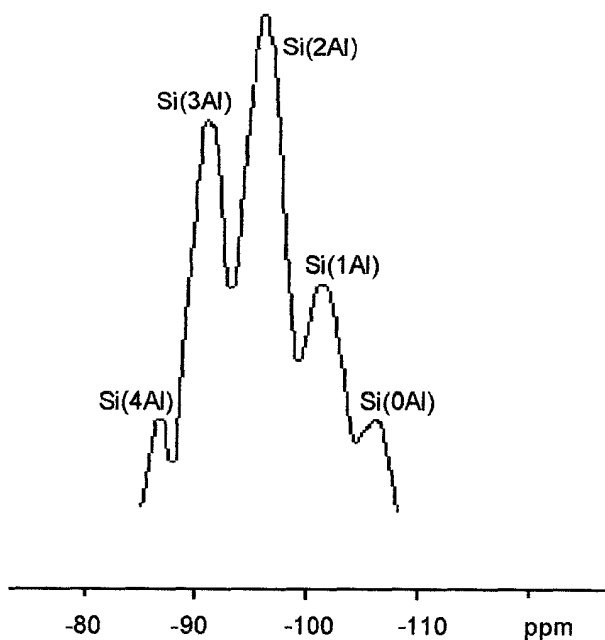


Figura F 15. Representación del espectro ideal RMN-²⁹Si, de un material zeolítico, donde aparecen los picos correspondientes a cada ambiente $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$.

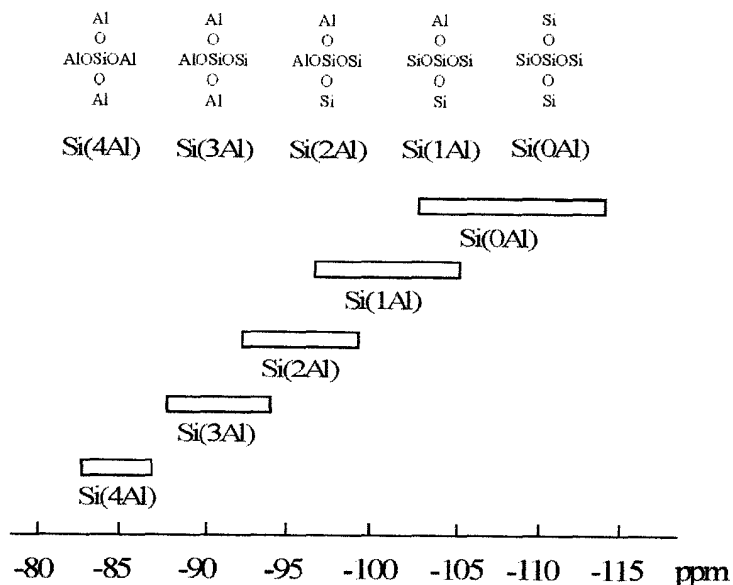


Figura F 16. Desplazamientos de los picos correspondientes a cada uno de los medioambientes $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ en RMN del estado sólido de ²⁹Si.

Comúnmente, durante procesos de desaluminación, ocurre el incremento en la intensidad de los picos correspondientes a las unidades Si(0Al) y Si(1Al) a expensas de los picos asociados a átomos de silicio con mayor contenido de aluminio en su segunda esfera de coordinación.

La discrepancia entre la relación Si/Al obtenida por RMN-²⁹Si y la obtenida por métodos químicos, usualmente indica la presencia de aluminio y silicio fuera de la red cristalina de la zeolita.

4.3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al

La presencia de átomos de aluminio tetracoordinados, dentro de la red cristalina, se reconoce en RMN-²⁷Al [1-3,7,14,48], por la aparición de un pico cercano a los 55 ppm (usando sales de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, como patrón). Un pico en 0 ppm se relaciona con la presencia del aluminio octaédrico extrarreticular (Figura F 17).

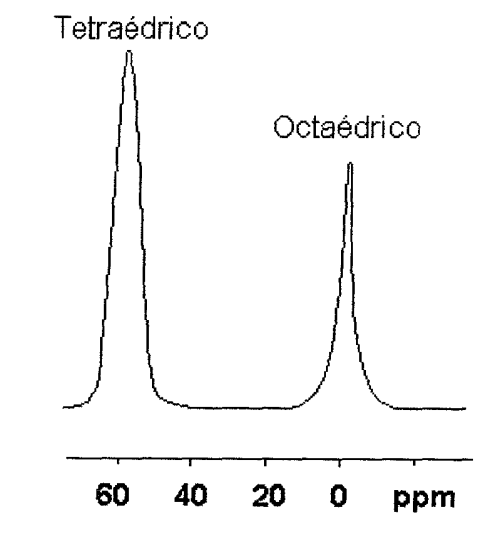


Figura F 17 Representación de un espectro ideal de RMN-²⁷Al donde aparecen los picos correspondientes al aluminio tetracoordinado (tetraédrico) y hexacoordinado (octaédrico).

El ^{27}Al , con un espín nuclear de $5/2$, presenta un momento cuadrupolar capaz de producir fuertes ensanchamientos de línea y desplazamientos indeseables dentro del espectro. Las interacciones cuadrupolares [3] pueden ser reducidas e inclusive eliminadas con el incremento del campo magnético externo y la aplicación del “Angulo mágico de espín” [1-3].

Los tratamientos por desaluminación conducen a la salida del aluminio fuera de la red, principalmente en su forma octaédrica, lo que se traduce en un incremento de la intensidad del pico en 0 ppm en detrimento del pico en 55 ppm.

Las formas descritas del aluminio, aun siendo predominantes, no son las únicas. El hidrotratamiento puede conducir a la remoción parcial del aluminio en tres formas hexacoordinadas extrarreticulares, una de las cuales, la más común, fue ya descrita como una estructura perfectamente octaédrica que origina una señal en 0 ppm. Otras formas [7,50], corresponden a geometrías octaédricas distorsionadas, que generan señales en -4 y -12 ppm.

Varios autores [14,51-53] reportaron la existencia de especies extrarreticulares poliméricas de aluminio, de coordinación tetraédrica, que originan una señal cercana a 30 ppm. Esta señal coincide con la proveniente de especies monoméricas pentacoordinadas de aluminio. La resolución de dichas señales fue posible mediante la aplicación de Nutación Cuadrupolar en 2D [14].

Dado que, la técnica de $\text{RMN-}^{27}\text{Al}$ permite la determinación tanto cualitativa como cuantitativa del aluminio en sus formas tetraédrica y octaédrica, es posible calcular la relación Si/Al reticular, a partir de la proporción Si/Al total, por medio de la ecuación E 5 [1,2,23].

$$\text{Si/Al} = (\text{Si/Al})_{\text{tot}} (r + 1)/r \quad \text{E 5}$$

donde r es la relación entre las intensidades de los aluminios tetraédricos y octaédricos.

4.3.2. Difracción de rayos-X

Las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos y las longitudes de onda de la radiación-X (entre 0,1 y 100 Å) comparten el mismo orden de magnitud, permitiendo que la radiación-X pueda ser dispersada por el entorno ordenado de los cristales, generando interferencias destructivas y constructivas, que constituyen en conjunto, un “patrón de difracción característico” [54-56].

En 1912 W.L. Bragg, trató la difracción de rayos-X, de acuerdo al esquema que se muestra en la figura F 18. Según dicho esquema, el patrón de difracción resulta del choque de un haz estrecho de radiación monocromática, contra las partículas (átomos o moléculas) del cristal.

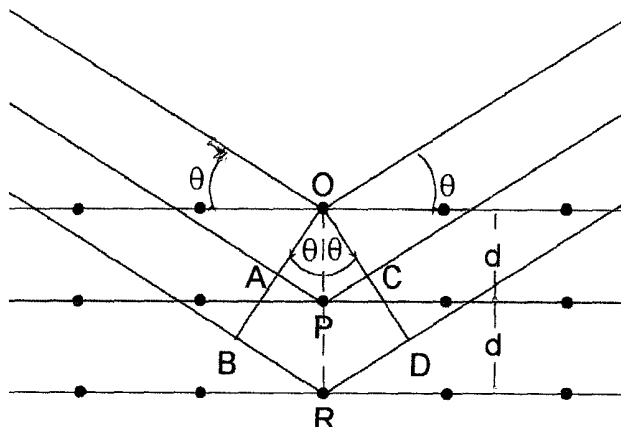


Figura F 18. Representación simplificada de la difracción de un haz de rayos-X por un cristal.

La condición indispensable, para que se verifique una interferencia constructiva de la radiación, evidenciada por la aparición de picos o máximos de difracción, consiste en el cumplimiento de la ecuación de Bragg [54,55]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad E 6$$

Donde, “d” es la distancia interplanar, “n” es un entero, θ es el ángulo que forma el haz con la superficie y λ es la longitud de onda de la radiación-X.

La difracción de rayos-X permite identificar, el tipo de zeolita [57], su grado de cristalinidad, parámetros de la celda unitaria [55,56] y el contenido de aluminio reticular [58,59], entre otras propiedades.

4.3.2.1 Cristalinidad

Los procesos de desaluminación de una zeolita, conducen con frecuencia a la modificación [2,3] de la cristalinidad y reducción del volumen de la celda unidad (que coincide con el desplazamiento a mayores valores de 2θ , de las reflexiones del patrón de difracción) debido a salida del aluminio fuera de la red cristalina.

La determinación de los parámetros reticulares y el volumen de la celda unidad, exige una indexación preliminar de la data difractométrica y su posterior refinamiento [55,56].

La determinación del porcentaje de cristalinidad es muy similar en todas las zeolitas. El procedimiento se basa en la comparación de los difractogramas de zeolitas del mismo tipo (una de las cuales hace el papel de referencia), tomando en consideración las alturas o las áreas de algunos picos clave.

Existen metodologías específicas para algunos tipos de zeolitas. Por ejemplo, en faujasitas, la cristalinidad y el parámetro reticular, pueden ser determinados, respectivamente, mediante los métodos D 3906-80 y D 3942-80 propuestos por la ASTM. La ASTM también propone el método D 5758-95, para la determinación de la cristalinidad relativa, en zeolitas del tipo ZSM-5. Dicho método considera los procedimientos A y B, basados respectivamente, en la suma de las áreas de los picos entre $22,5$ y $25,0^\circ 2\theta$, por una parte, y en la altura del pico, cercano a $24,3^\circ 2\theta$, por la otra. Para la aplicación de estos procedimientos, la muestra y la referencia, en sus formas protónicas (con $d_p < 10 \mu\text{m}$), se secan a 105°C por 2 H y se les deja enfriar, a una humedad relativa de 58%, durante 16 H. Posteriormente se obtienen los patrones de difracción, con una velocidad de barrido no mayor de $1,0^\circ 2\theta/\text{min}$.

La ecuación E 7 permite el cálculo de la cristalinidad cuando aplica el procedimiento A:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{S_x}{S_r} \times 100 \quad \text{E 7}$$

Donde S_x es la sumatoria de las áreas de los picos en la muestra y S_r es la sumatoria de las áreas de los picos en la referencia. Cuando se aplica el procedimiento B, se utiliza la ecuación E 8:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{H_s}{H_r} \times 100 \quad \text{E 8}$$

Donde H_s es la altura de pico en la muestra y H_r es la altura de pico en la referencia.

4.3.2.2 Contenido de aluminio reticular

La espectroscopía de rayos-X, también es útil en la cuantificación del contenido de aluminio reticular. Ejemplo de ello es la determinación [58,59] del aluminio reticular en zeolitas del tipo MFI, mediante el seguimiento de la reducción del espaciamiento Δ entre los picos en $45,0^\circ$ y $45,5^\circ 2\theta$ (radiación Cu K_α) que ocurre con el incremento del contenido de Al (ver Figura F 19).

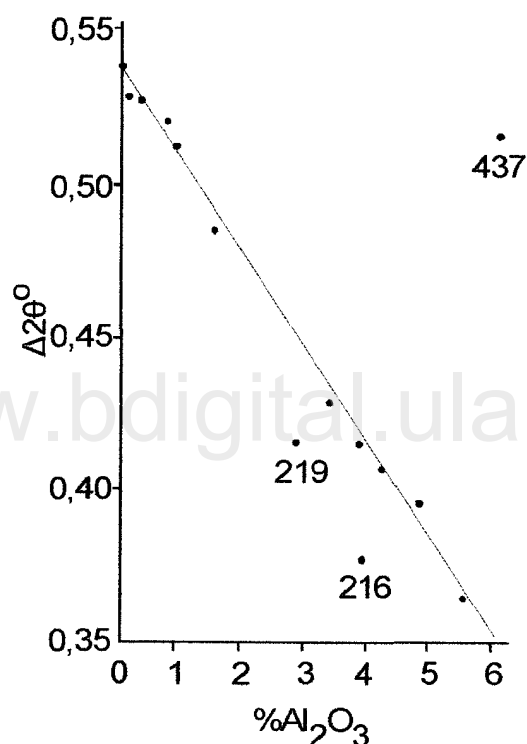


Figura F 19. Espaciamiento Δ entre los picos en 45° y $45,5^\circ 2\theta$, versus $\%Al_2O_3$, en zeolitas del tipo H-MFI, con 75% de humedad relativa [58,59].

En dicho ejemplo, la zeolita, en su forma protónica, es hidratada a una humedad relativa del 75%, antes de la obtención del difractograma. La relación entre el porcentaje de aluminio y la separación Δ sigue la función lineal descrita por la ecuación E 9:

$$\%Al_2O_3 = -30,8\Delta + 16,5$$

E 9

4.3.3. Porosidad

Cuando una zeolita se somete a procesos de desaluminación, frecuentemente pierde parte de su cristalinidad, como consecuencia del colapso parcial de su estructura microporosa, que se traduce en la disminución de su capacidad de adsorción.

A pesar de su carácter microporoso [60] (diámetros de poro inferiores a 20 Å), las zeolitas describen con frecuencia, isothermas de fisisorción, que son una combinación de las isothermas I y IV de Brunauer , Deming, Deming y Teller (BDDT) [61] (Figura F 20), debido a la presencia de mesoporosidades [2,3,60] (con diámetros entre 20 y 500 Å), resultantes de tratamientos previos.

Las propiedades texturales más importantes, en sólidos microporosos, son: La energía de adsorción característica del sistema adsorbato-adsorbente, área superficial total, volumen de monocapa, volumen de microporo y distribución por tamaño de poro. La determinación de dichas propiedades, exige la aplicación de varios modelos basados en la adsorción física de gases sobre sólidos.

En las próximas secciones se describe la aplicación de los modelos más comunes y la información provista por cada uno de ellos.

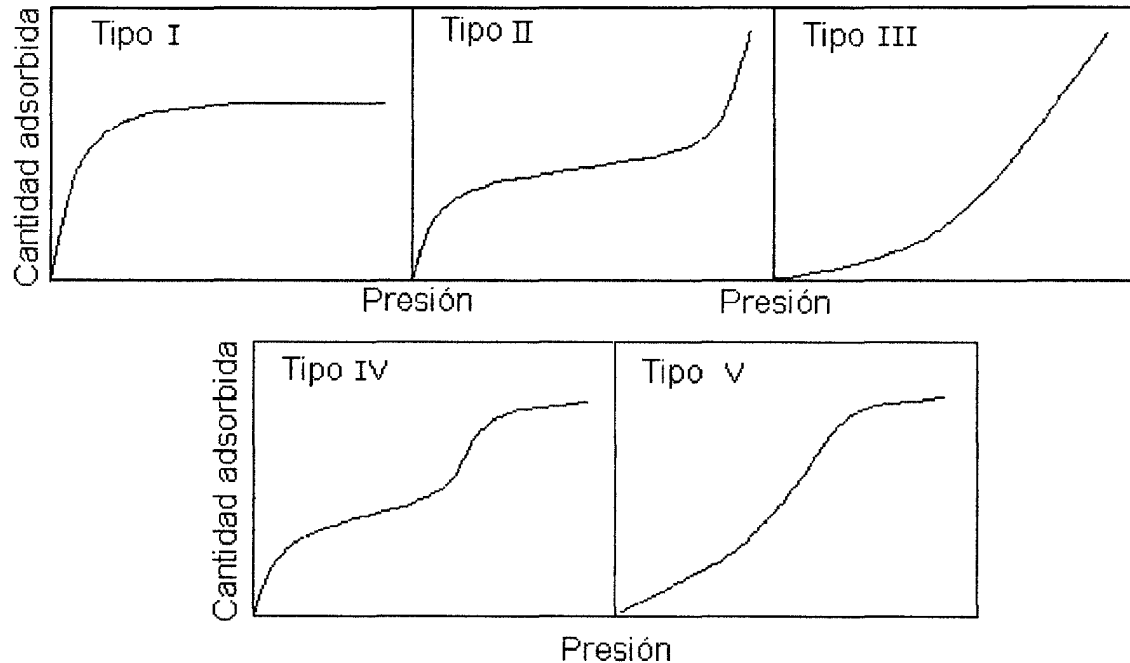


Figura F 20. Isothermas características de Brunauer, Deming, Deming y Teller [61]: I) frecuente en quimisorción y fisisorción sobre sólidos microporosos, II) común en sólidos macro y no porosos, III y V) surgen cuando las moléculas de adsorbato tienen mayor afinidad entre sí que con el adsorbente, IV) común en sólidos mesoporosos.

4.3.3.1 Area superficial, volúmenes de monocapa, de microporo, y energía de adsorción

Se entiende por volumen de monocapa " V_m ", el volumen de adsorbato, en CNTP, necesario para cubrir la superficie del adsorbente, con una capa molecular [16,54,62].

El área superficial específica " S ", es el área superficial total, por gramo de adsorbente [16,54,62].

La disminución de la capacidad de adsorción, que resulta de un tratamiento por desaluminación de una zeolita, se relaciona directamente con la disminución del volumen de monocapa y el área superficial específica.

Las vías más comunes para la determinación del volumen del monocapa y el área superficial específica, se basan en la aplicación de las ecuaciones de BET [61] y de Langmuir [63].

Además existen otras vías, que permiten seguir, la evolución del volumen asociado al sistema microporoso (volumen de microporo “ V_o ”), como aquellas basadas en la evaluación del espesor “ t ” de la capa adsorbida [64-66] y en la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich [62].

4.3.3.1.1 Ecuación de BET

Brunauer, Emmet y Teller [67] (BET) asumieron, durante la elaboración de su modelo, que la adsorción física sobre sólidos, ocurre en la forma de multicapas.

La ecuación E 10 es la representación matemática del modelo de BET extendido (BET3P), de tres parámetros [68-70]:

$$\frac{\Phi(n, X)}{V} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{\theta(n, X)}{V_m} \quad \text{E 10}$$

Donde “ n ” es el número promedio de capas adsorbidas; “ C ” es una función del calor de adsorción de la primera capa [62,71] (que para fines prácticos es constante durante la obtención de la isoterma); “ V ” y “ V_m ” son respectivamente, el volumen de adsorbato y el volumen de monocapa en C.N.T.P; X es la presión relativa P/P_o ; $\phi(n, X)$ y $\theta(n, X)$ son:

$$\Phi(n, X) = \frac{X[1 - X^n(1 + n - nX)]}{(1 - X)^2} \quad \text{E 11}$$

Y

$$\theta(n, X) = \frac{X(1 - X^n)}{1 - X} \quad \text{E 12}$$

El modelo clásico de dos parámetros (BET2P), representado por la ecuación E 13, es una simplificación del BET3P:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad \text{E 13}$$

El trazado de la gráfica de $P/V(P_0 - P)$ en función de P/P_0 , es una línea recta, con pendiente igual a $(C - 1)/(V_m C)$ y ordenada en el origen $1/(V_m C)$. A partir de estas relaciones es posible hallar “ V_m ” y “ C ”. Mientras que el área superficial específica “ S ” en $\text{\AA}^2/\text{g}$, se puede calcular, a través de la ecuación:

$$S = \frac{P_0 V_m}{RT_0} N_0 S_a \quad \text{E 14}$$

Donde $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273,2 \text{ K}$, R es la constante de los gases, N_0 el número de Abogadro y “ S_a ” el área ocupada sobre la superficie por una sola molécula de gas (Cuando se utiliza N_2 como adsorbato, $S_a = 16,2 \text{ \AA}^2$).

Un valor especialmente alto de la constante “C” (>300), es un indicador del carácter microporoso de un sólido.

A diferencia de la forma extendida de tres parámetros (BET3P), el modelo de BET clásico (BET2P), con frecuencia, no se ajusta adecuadamente a las isothermas donde intervienen sólidos microporosos, razón por la cual, muchas veces sus resultados se toman como indicadores cualitativos de la porosidad en zeolitas.

4.3.3.1.2 Ecuación de Langmuir

Las isothermas de fisisorción, pertenecientes a sólidos microporosos, coinciden bien con el modelo propuesto por Langmuir [63] en 1918, para procesos de quimisorción.

Este modelo asume, que la adsorción ocurre en la forma de monocapas.

La ecuación E 15, es una expresión matemática del modelo de Langmuir:

$$\frac{P}{V \cdot P_0} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{P}{P_0 \cdot V_m} \quad \text{E 15}$$

Cuyas variables tienen los mismos significados ya descritos.

Si se gráfica “(P/P₀)/V” en función de “P/P₀” se obtiene una línea recta cuya pendiente es “1/V_m”, y cuya ordenada en el origen es “1/(C·V_m)”.

El área superficial específica “S”, se calcula mediante la ecuación E 14.

4.3.3.1.3 La constante C

La constante "C" está asociada al equilibrio de desorción. Como cualquier constante de equilibrio, su logaritmo es proporcional a la entalpía del proceso. Un análisis riguroso indica que [62,71]:

$$C = \exp[(\Delta H_1 - \Delta H_c)/RT] \quad E 16$$

Donde ΔH_1 es el calor de adsorción de la primera capa y ΔH_c es el calor de condensación.

Cuando ambos calores son parecidos ($C < 2$), la isoterma sigue un comportamiento monótono, como por ejemplo una isoterma del tipo III. Por el contrario, cuando la diferencia es grande ($C \gg 2$), la adsorción es fuerte, y aparece un punto de inflexión, como si la adsorción de la primera capa fuese más fuerte que la adsorción de las capas restantes.

4.3.3.1.4 Método t

Este método permite la determinación del volumen y área superficial, asociados al sistema microporoso [62] (" V_o " y " S_o ", respectivamente), así como también del área superficial total y externa.

La adsorción en los poros, ocurre en orden creciente de su diámetro " d_p "; razón por la cual, las moléculas de adsorbato ocupan primeramente, a presiones muy bajas, los microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$); luego los mesoporos ($20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$) y finalmente los macroporos ($d_p > 500 \text{ \AA}$).

Si se gráfica el volumen gaseoso de N_2 , adsorbido " V ", por una muestra no-porosa o macroporosa, en función del espesor estadístico " t " [65], de referencia de la

capa de adsorbato, se obtiene una línea recta (Figura F 21A), cuando la adsorción ocurre, sin impedimentos estéricos ni condensación capilar, con la formación de multicapas. Esta línea recta pasa a través del origen, y su pendiente es una medida del área superficial "S" del sólido.

Sin embargo, existen variantes [66] respecto a este comportamiento ideal:

- I. En sólidos microporosos, la gráfica V-t exhibe inicialmente (Figura F 21B), una línea recta de pendiente positiva (que es una medida del área superficial total "S"), la cual, a un determinado valor de "t", se desvía en forma horizontal. La pendiente de esta nueva porción lineal es una medida del área superficial externa " S_{ex} ", al tiempo que su extrapolación con el eje de las ordenadas, permite conocer el volumen microporoso " V_o " [62,65,66].
- II. En sólidos mesoporosos (Figura F 21C) ocurre una desviación vertical, respecto a la línea original, en el punto donde se inicia la condensación capilar.
- III. También existe la posibilidad de identificar sólidos micro y mesoporosos por combinación de los casos I y II (Figura F 21D).

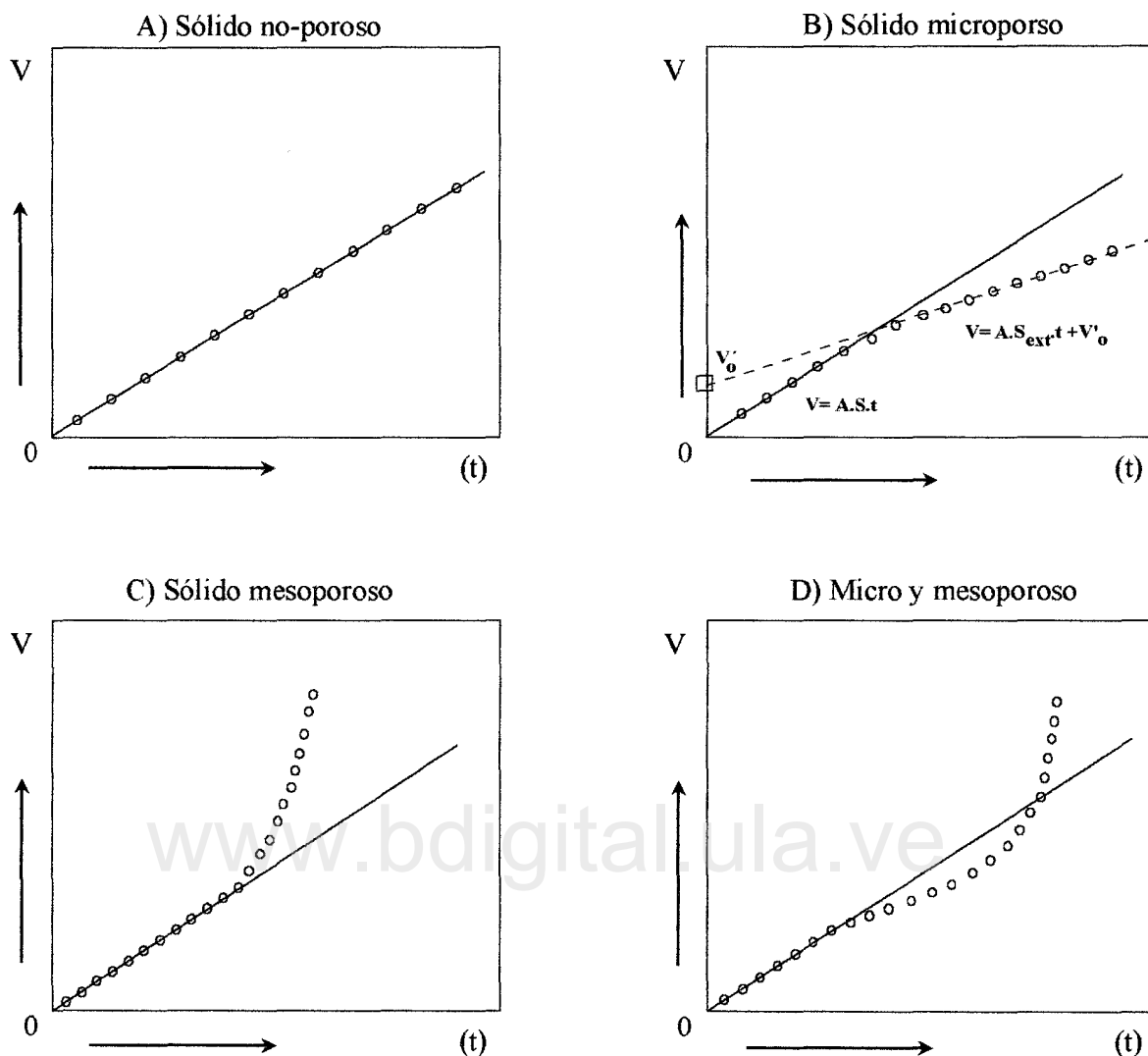


Figura F 21. Tipos de comportamiento de la gráfica V-t: A) Sólidos no-porosos, B) Sólidos microporosos, C) Sólidos mesoporosos, D) Sólidos micro y mesoporosos. $A = 0,06464$, cuando N_2 es el adsorbato, "S" se expresa en m^2/g y "t" en Å. $V_0 = V'_0.A.10^4$.

Con el objeto de describir el espesor de la capa adsorbida, se han desarrollado numerosas expresiones explícitas, de acuerdo a los variados tipos de material. Las vías con mayor aplicabilidad en la generalidad de los casos y por tanto las más empleadas, son las ecuaciones de Harkins-Jura [72] y Halsey [73]; y la curva patrón ("t" vs P/P_0) de Lippens [65] y Boer "LB" (Figura F 22).

Harkins y Jura propusieron la ecuación:

$$t = \left(\frac{A}{B - \log(P/P_o)} \right)^{1/2} \text{ \AA} \quad \text{E 17}$$

Que permite calcular el espesor estadístico de la película gaseosa adsorbida, correspondiente a un valor “P/P_o” experimental. Donde generalmente “A” y “B” toman valores de 13,99 y 0,034; respectivamente.

La ecuación de Halsey tiene la forma:

$$t = 3,54 \left(\frac{-5,00}{\ln(P/P_o)} \right)^{1/3} \text{ \AA} \quad \text{E 18}$$

Donde los valores 3,54 y -5,00 son empíricos. Esta ecuación asume que la monocapa adsorbida tiene la misma densidad y empaquetamiento del estado líquido.

La figura F 22 representa la curva patrón (“t” vs P/P_o) de Lippens y Boer “LB”:

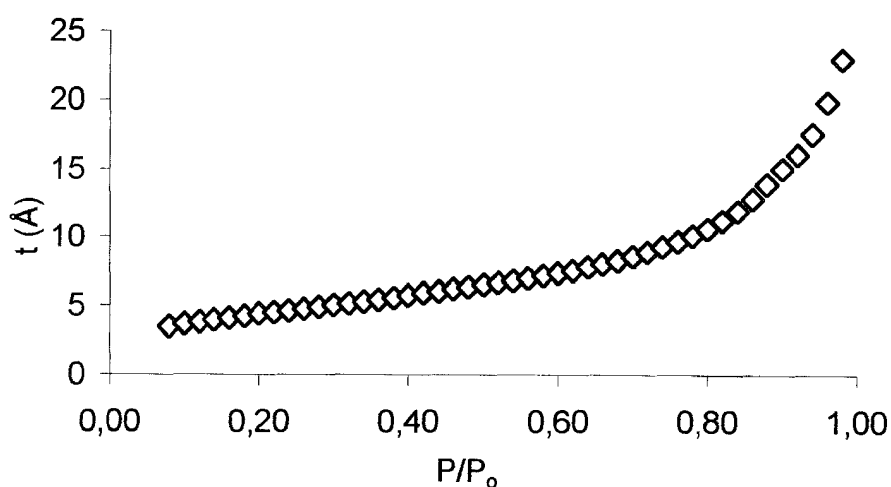


Figura F 22. Curva patrón (“t” vs P/P_o) de Lippens [65] y Boer, obtenida a partir de la adsorción de N₂, sobre hidróxido de aluminio a 77 K.

La utilidad de esta curva, se basa en la idea, de que el espesor estadístico “t” que corresponde a un valor particular de la presión relativa P/P_0 es, en principio, independiente del carácter poroso del sólido; a diferencia de lo que ocurre con el volumen “V” adsorbido, el cual presenta desviaciones, que son útiles en la caracterización de la porosidad, de sólidos micro y/o mesoporosos.

4.3.3.1.5 La ecuación de Dubinin-Radushkevich

Un método alternativo al uso de la gráfica V-t, descrita en la sección anterior, se basa en la ecuación de Dubinin-Radushkevich [62,74], que permite la determinación del volumen de microporo y la energía característica de adsorción “E” para un sistema adsorbato-adsorbente, a partir de la información obtenida de la región de baja y media presión, de la isoterma de adsorción. La ecuación de Dubinin-Radushkevich tiene la forma:

$$\ln(V) = \ln(V'_0) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \cdot [\ln(P_0/P)]^2 \quad \text{E 19}$$

Donde T es la temperatura absoluta y V'_0 es el volumen en CNTP de las moléculas de adsorbato, que pueden ocupar el sistema microporoso, en empaquetamiento compacto. Las demás constantes y variables tienen los significados ya descritos.

Cuando la ecuación E 19 se ajusta a una línea recta (Figura F 23), su pendiente tiene el valor $-[(RT)/(E)]^2$ y la intersección con el eje de las ordenadas es $\ln(V'_0)$.

Para estimar el verdadero valor de V_0 , V'_0 debe convertirse de unidades de volumen gaseoso en CNTP, a unidades de volumen líquido a la temperatura de la isoterma (77 K, cuando el adsorbato es N_2).

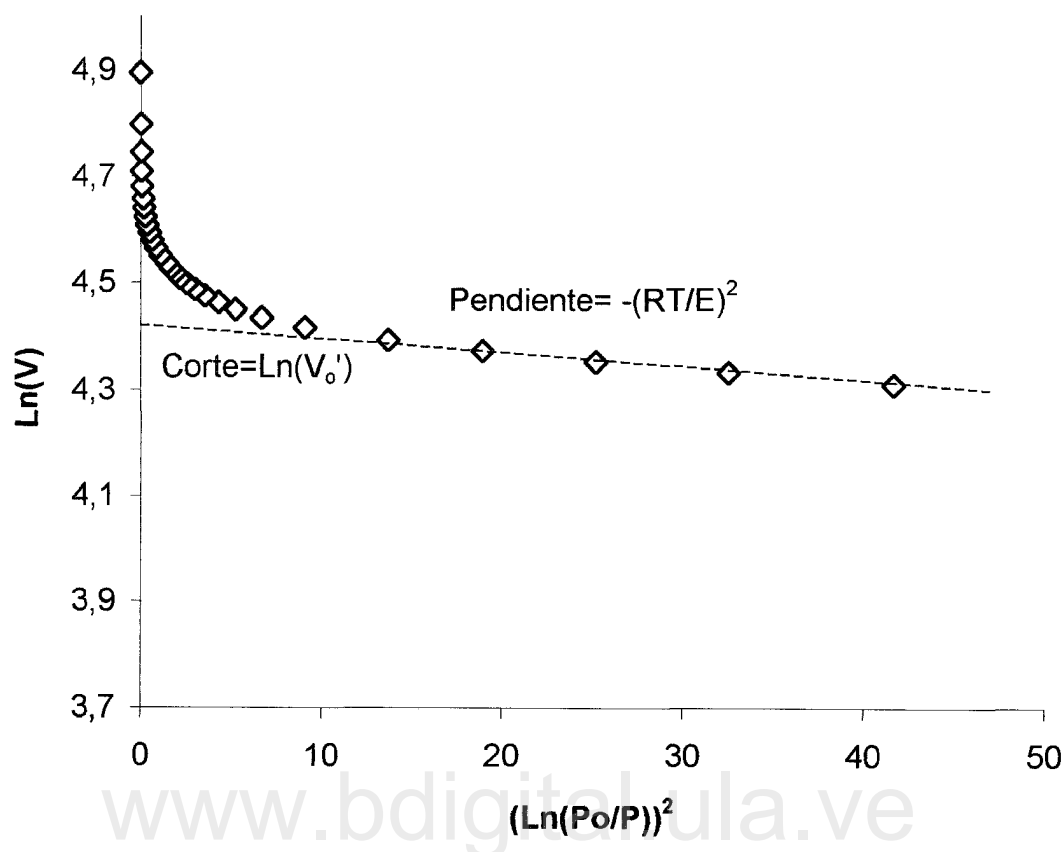


Figura F 23. Tratamiento Dubinin-Radushkevich sobre una zeolita MFI.

La ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) [75]:

$$\ln(V) = \ln(V_o') - \left(\frac{RT}{E}\right)^m \cdot [\ln(P_o/P)]^m \quad E 20$$

es una forma general de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR). Su aplicación es similar a la del modelo de DR. Sin embargo, en la ecuación de DA, se ensayan distintos valores del exponente "m", haciéndolo variar entre 1 y 3 (frecuentemente 2), hasta obtener el mejor ajuste.

4.3.3.2 Distribución por tamaño de poros

Los cambios en la distribución por tamaño de poro en zeolitas, debidos a la formación de mesoporosidades, luego de aplicar tratamientos de desaluminación, se pueden observar mediante las metodologías de BJH y HK.

4.3.3.2.1 Método BJH

Durante la adsorción de especies gaseosas, sobre sólidos mesoporosos, es común la condensación capilar de sus moléculas. El fenómeno de la condensación capilar es descrito por la ecuación de Kelvin [71], una de cuyas formas, para el caso de poros cilíndricos es:

$$r_p = t + \frac{2 \cdot \gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}} \quad \text{E 21}$$

Donde “M” es el peso molecular del adsorbato, “ γ ” es la tensión superficial del adsorbato líquido, “ r_p ” es el radio de poro y las demás variables tienen los significados descritos con anterioridad.

El método BJH fue creado por Barret, Joyner y Halenda [76]; y hace uso de la ecuación de Kelvin para determinar la distribución del tamaño de poros, en el rango de 20 a 500 Å. En este método se imagina el vaciado paso a paso, del adsorbato condensado desde el interior de los mesoporos, conforme se reduce la presión relativa.

Debido a que la curvatura del menisco del condensado dentro de los poros depende del tamaño y forma de los mismos, ocurre primero el vaciado de los poros más anchos.

4.3.3.2.2 Ecuación de Horvath y Kawazoe

La ecuación de Kelvin [71] sólo es confiable para radios de poro iguales o mayores a 20 Å, lo cual excluye a los microporos.

Una Información confiable sobre la distribución de tamaño de microporo, se puede derivar de la aplicación de la ecuación de Horvath y Kawazoe [77] (HK). Cuya forma original se representa abajo:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0} = N \cdot \left[\frac{IP \cdot 10^{32}}{\sigma^4 (L-d)} \right] \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3(L-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right]$$

E 22

Donde $R = 8,3144 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \cdot 10^{32}$ es un factor que permite la conversión cm^4 a $\text{\AA}^4$; "T" es la temperatura absoluta (con frecuencia, cuando se usa el N_2 como adsorbato $T = 77 \text{ K}$); " σ " es la distancia entre el centro de una molécula gaseosa de adsorbato y el núcleo de los átomos de la superficie del adsorbente, en interacción cero (cuando se utiliza N_2 como adsorbato, $\sigma = 2,5915 \text{ \AA}$); " d " es el diámetro de la molécula de adsorbato (en caso de que se use el N_2 como adsorbato, $d \approx 3,5 \text{ \AA}$); " L " es el diámetro de poro en $\text{\AA}$; e " IP " es el parámetro de interacción, que puede tomar los valores señalados en la tabla T 3.

En la figura F 24 se muestra un perfil típico [70] de distribución de microporo, obtenido mediante la aplicación de la ecuación E 22:

Tabla T 3. Valores del parámetro de interacción (IP) [78], cuando N₂ es el adsorbato y T = 77 K.

Tipo de muestra	IP (erg.cm ⁴)
Carbón activado (Ross/Olivier)	2,84.10 ⁻⁴³
Carbón activado (Horvath y Kawazoe)	6,53.10 ⁻⁴³
Zeolita	3,49.10 ⁻⁴³

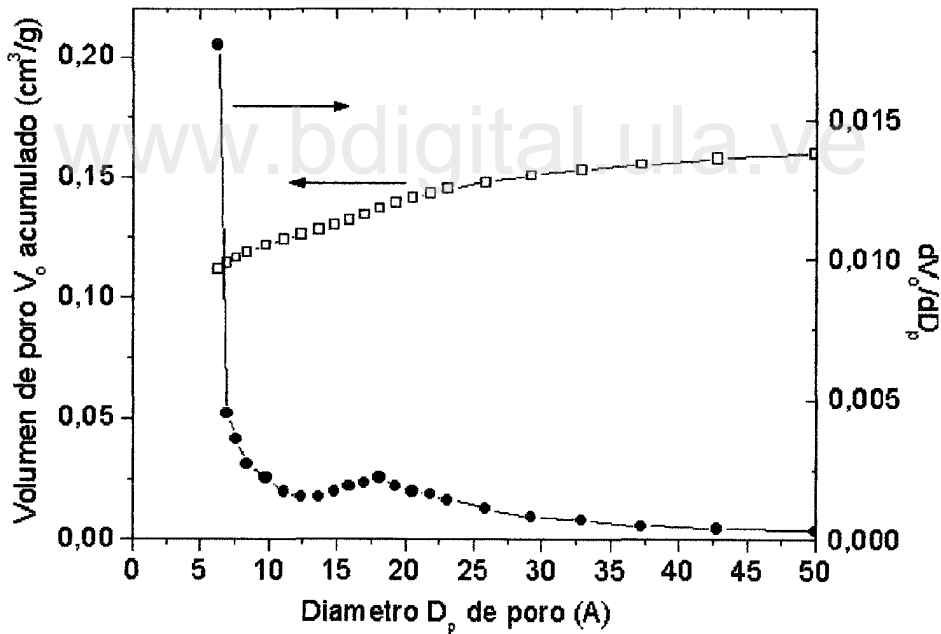


Figura F 24. Distribución de tamaño de microporo de una zeolita MFI, de acuerdo al método de Horvath y Kawazoe.

Saito y Foley [79], propusieron la ecuación E 23, como una variante del método de HK para su aplicación en sólidos con poros cilíndricos, como las zeolitas:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0} = \frac{3}{4} \cdot N \cdot \pi \cdot \left[\frac{IP \cdot 1 \cdot 10^{32}}{d^4} \right] \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2k+1} \left(1 - \frac{d}{r} \right)^{2k} - \left(\frac{21}{32} \alpha_k \left\{ \frac{d}{r} \right\}^{10} - \beta_k \left\{ \frac{d}{r} \right\}^4 \right) \right]$$

E 23

donde “k” es el índice de la sumatoria, “r” es el radio de poro y los factores “ α_k ” y “ β_k ” son calculados respectivamente por medio de las ecuaciones:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k} \right)^2; \alpha_{k-1}, \alpha_0 = 1,0$$

E 24

Y

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k} \right)^2; \beta_{k-1}, \beta_0 = 1,0$$

E 25

Las demás constantes tienen los mismos significados de la ecuación E 22.

4.3.3.3 Cristalinidad

La adsorción física sobre una superficie zeolítica, puede ser utilizada como criterio para el seguimiento de los cambios en su cristalinidad, que resultan de la aplicación de procesos de desaluminación.

Se puede calcular la cristalinidad relativa de una zeolita, por comparación de sus valores del volumen de monocapa “ V_m ” o el área superficial “S”, con las de otra zeolita de referencia del mismo tipo, cuya cristalinidad se asume como del 100%, mediante la ecuación E 26:

$$\%C_{\text{ADS}} = \frac{S_{\text{muestra}}}{S_{\text{patrón}}} \times 100 \quad \text{E 26}$$

4.3.4. Desorción a temperatura programada de bases adsorbidas

La incorporación o salida de átomos aluminio, respecto a la red zeolítica, debido a tratamientos de aluminación-desaluminación, puede modificar el número y la fuerza de los sitios ácidos presentes [1,2,23]. Una técnica de uso frecuente, en el seguimiento de dichas variables, es la Desorción a Temperatura Programada (TPD) de bases adsorbidas.

La Desorción a Temperatura Programada de bases adsorbidas, consiste en el uso de temperaturas crecientes, con el fin de desorber especies moleculares alcalinas, en orden creciente de la fuerza ácida, de los sitios sobre los cuales se hayan quimisorbidas.

Existe una variedad de especies básicas utilizables, entre las cuales el NH_3 y la piridina, son de uso común.

En un experimento de TPD, la zeolita se pone en contacto con una base, en estado gaseoso, cuyas moléculas se adsorben sobre los sitios ácidos del catalizador. Luego, la temperatura se incrementa con una rapidez conocida y la cantidad de base desorbida se registra mediante el uso de un sistema de detección adecuado (con frecuencia conductividad térmica). De esta forma se obtiene un perfil de desorción similar al que se muestra en la figura F 25.

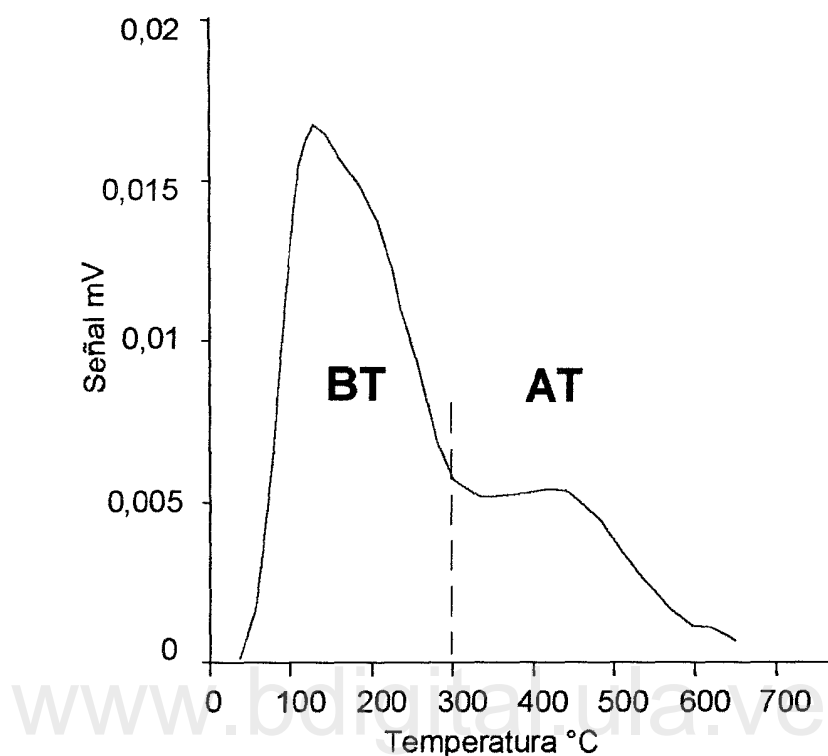


Figura F 25. Perfil de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃) de una zeolita H-MFI.

En este perfil, se pueden distinguir dos máximos: Uno a baja temperatura BT, que corresponde al NH₃ desorbido de los sitios ácidos más débiles y otro a altas temperaturas AT, que corresponde a los sitios ácidos más fuertes.

El número y la posición de los máximos dependen de la fuerza y distribución de los sitios ácidos. El área de estos máximos es proporcional a la cantidad de sitios ácidos, que pueden ser detectados por la base, mientras que la temperatura del máximo de cada pico, informa sobre su fuerza ácida.

Amenomiya y Ketanovic [80], desarrollaron la ecuación E 27, que permite la obtención del calor de adsorción, de los sitios con una determinada fuerza ácida:

$$\log\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{2,303RT_p} + \log\left(\frac{E_d A}{RC}\right) \quad \text{E 27}$$

Donde “ β ” es la rapidez o gradiente de calentamiento; “ T_p ” la temperatura absoluta, a la que se observa el pico de desorción; “ E_d ” la energía de desorción; “ A ” la cantidad adsorbida en equilibrio; “ C ” es una constante relacionada con la rapidez de desorción y “ R ” es la constante universal de los gases.

La principal ventaja que ofrece la técnica de TPD, es la posibilidad de obtener valores absolutos de la acidez superficial, a través de la determinación directa del número de sitios ácidos; después de una calibración simple a partir de las áreas de los picos de desorción.

A pesar de su excepcional utilidad, la técnica de TPD de bases adsorbidas no está exenta de limitaciones, como la dependencia respecto a la accesibilidad de la sonda utilizada a los sitios de interés, e incapacidad de diferenciar entre sitios ácidos de Bronsted y de Lewis.

4.3.5. Pruebas catalíticas

Los cambios en las propiedades texturales y químicas de una zeolita, influyen significativamente sobre su desempeño catalítico (ver sección 4.2.5.).

Una prueba catalítica, es una reacción que se efectúa en condiciones controladas, al tiempo que se mide un conjunto de variables, que permiten evaluar el desempeño del catalizador.

Existe una variedad de reacciones utilizables para este fin. Una de las reacciones de uso más extendido, es el craqueo de parafinas; debido a su simplicidad relativa, importancia industrial y económica. En la sección 4.4. se hace una descripción más detallada de esta reacción.

Las variables [1,5,6] utilizadas comúnmente en la evaluación del catalizador son: la conversión, la selectividad y las relaciones entre productos.

La conversión "X", permite estimar el progreso de la reacción, y se define como la relación existente entre la cantidad transformada de reactante y la cantidad inicial del mismo (Ecuación E 28).

$$X = \frac{\text{Cantidad de reactivo inicial} - \text{Cantidad de reactivo final}}{\text{Cantidad de reactivo inicial}} \times 100 \quad \text{E 28}$$

www.bdigital.ula.ve

La selectividad, (definida en la sección 4.2.5.2) se puede referir tanto a un producto, como a un grupo particular de productos. Por ejemplo: si son isómeros del reactante, la selectividad se denomina isomerización; si son los productos alifáticos, con un número de átomos de carbono inferior al del reactivo inicial, la selectividad se denomina craqueo; cuando se trata del total de aromáticos, se denomina aromatización.

Las relaciones entre productos, permite comparar la selectividad relativa entre dos o más productos. Los productos referidos en dichas relaciones, dependen del tipo de reacción. Por ejemplo: en las reacciones de craqueo, es común el seguimiento de la proporción entre olefinas y parafinas, y la proporción entre parafinas lineales y ramificadas, entre otras. Una de las relaciones entre productos de mayor utilidad,

es la “Relación de mecanismos de craqueo” (CMR), definida mediante la ecuación [8]:

$$CMR = \frac{\sum \text{moles de hidrocarburos C1 y C2}}{\sum \text{moles de isobutano}} \quad E 29$$

Esta relación se describe con mayor detalle en la sección 4.4. .

En reactores de flujo [38,81], que son los que se usan con mayor frecuencia en el laboratorio, el control de las condiciones de una prueba catalítica, se logra ajustando un conjunto de variables operativas [81], como: el tiempo espacial “ τ ” (o su equivalente, el tiempo de contacto “ t_c ”), la velocidad espacial “ V_e ”, la temperatura de reacción “ T ” y tiempo de reacción “TOS”.

El tiempo espacial “ τ ”, se refiere al tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor (ecuación E 30).

$$\tau = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Flujo volum. del reactante}} \quad E 30$$

El tiempo de contacto “ t_c ” es la masa del catalizador, dividida entre el flujo del reactivo y su significado es similar al de “ τ ”.

La velocidad espacial “ V_e ” ($V_e=1/\tau$), se refiere al volumen de la alimentación, que se puede tratar por unidad de tiempo y de volumen del reactor. Cuando “ V_e ” se expresa en horas^{-1} , se denomina “velocidad espacial horaria” (WSHV).

El tiempo de reacción “TOS”, es el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción sobre la superficie del catalizador.

4.4. El craqueo de hidrocarburos

El craqueo de hidrocarburos, consiste en la escisión de moléculas hidrocarbonadas, en unidades más pequeñas. El craqueo puede ocurrir tanto por efecto del calor, en cuyo caso recibe el nombre de craqueo térmico, como mediante la intervención de un catalizador, recibiendo el nombre de craqueo catalítico.

El craqueo térmico procede, a través de un mecanismo de radicales libres [82], mientras que el craqueo catalítico, procede mediante la Intervención de carbocationes [44] adsorbidos sobre la superficie del catalizador.

Se reconocen al menos dos mecanismos a través de los cuales ocurren los procesos de craqueo catalítico. Ellos son, el craqueo bimolecular, también conocido como mecanismo " β " y el mecanismo protolítico, también conocido como mecanismo " α " o monomolecular.

El CMR (Ecuación E 29) es un parámetro cualitativo: Mientras mayor es su valor, mayor es la contribución del mecanismo protolítico a expensas del bimolecular. Sin embargo, un valor igual a la unidad, no implica necesariamente, que los dos mecanismos tengan igual participación.

Los procesos de desaluminación, pueden cambiar la porosidad y la distribución de los sitios ácidos, afectando la proporción entre mecanismos por los cuales ocurre el craqueo catalítico. Por ejemplo, el incremento en la proporción de sitios Lewis, puede favorecer la participación del mecanismo bimolecular. Un efecto similar, resulta del colapso de la microporosidad, que frecuentemente acompaña a los procesos de desaluminación.

4.4.1. Craqueo Vía Mecanismo Bimolecular

Greenfelder y colaboradores [83] hicieron una primera aproximación para la resolución del patrón del craqueo catalítico hace más de cincuenta años. De acuerdo a su modelo, un ion carbenio inicial [84] es formado a partir de un alcano, por abstracción de un hidruro, o por protonación de un alqueno, presente como impureza, en la alimentación. El ion carbenio, puede continuar el proceso, al abstraer un hidruro de un alcano, en un mecanismo, donde la transferencia bimolecular es la etapa limitante, dando lugar a un nuevo alcano y un nuevo ion carbenio. Estos iones carbenios craquean por escisión "β" (ruptura del enlace C-C en la posición "β" respecto al átomo de carbono cargado positivamente) produciendo alquenos e iones carbenios más pequeños (Figura F 26).

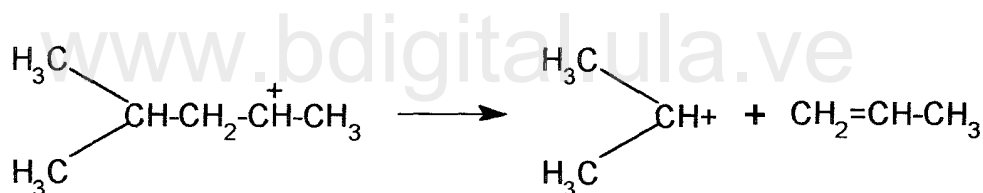


Figura F 26. Escisión β de una molécula de 2-metilpentano.

Un ion carbenio primario es altamente inestable. Por tal razón, la escisión "β" sólo es posible a partir de iones carbenios ramificados que tengan al menos seis átomos de carbono (Figura F 26), siendo una molécula de 3 carbonos el producto más pequeño.

Es posible reconocer el mecanismo bimolecular a través de las siguientes propiedades características:

- La reacción procede autocatalíticamente; lo que significa, que con el craqueo de cada molécula de alcano, se genera un nuevo ión carbenio, que permite la repetición indefinida del proceso.
- El craqueo se acompaña de isomerización estructural. En consecuencia, la conversión de alcanos lineales y ramificados con más de cinco átomos de carbono, conduce prácticamente a los mismos productos.
- Debido a que el mecanismo bimolecular implica estados de transición relativamente voluminosos, las dimensiones de los poros y cavidades del catalizador, influyen sobre la reacción. En otras palabras, el mecanismo bimolecular tiene mayor posibilidad de participación en zeolitas de poros anchos como las faujasitas, la mordenita y la zeolita beta.
- La adición de pequeñas cantidades de olefinas a la alimentación, produce una aceleración en el craqueo de parafinas.
- Las condiciones relativas, de temperaturas bajas ($<550^{\circ}\text{C}$) y conversiones altas, favorecen la participación del mecanismo bimolecular.

4.4.2. Craqueo Protolítico

Haag y Dessau [10] Observaron, a conversiones próximas a cero, que las cantidades de H_2 , CH_4 y C_2H_6 resultantes del craqueo del 3-metilpentano, son aproximadamente equimolares. Para explicar este comportamiento, postularon un mecanismo monomolecular, que implica la participación de un ión carbonio [84] (Figura F 27) como estado de transición, cuya formación es la etapa limitante del proceso. Inferieron, que el craqueo resulta del colapso del ión carbonio, formado

por la protonación, sobre el átomo de carbono más sustituido, de la molécula de reactante.

El mecanismo protolítico, es apenas afectado por las dimensiones de los poros y cavidades del catalizador, debido a que no existen estados de transición voluminosos.

Una característica distintiva, de los mecanismos bimolecular y protolítico, es su orden cinético de reacción: Krannila [9] y colaboradores observaron que el orden de formación de H_2 , CH_4 y C_2H_6 , que son productos típicos del mecanismo monomolecular, es cercano a la unidad. Esto es distinto de lo que ocurre con el propano y el isobutano, que son productos típicos del mecanismo bimolecular, y cuya formación presenta un orden de reacción cercano a dos.

Con todo, Krannila y colaboradores, también observaron que el mecanismo bimolecular predomina frecuentemente sobre el protolítico.

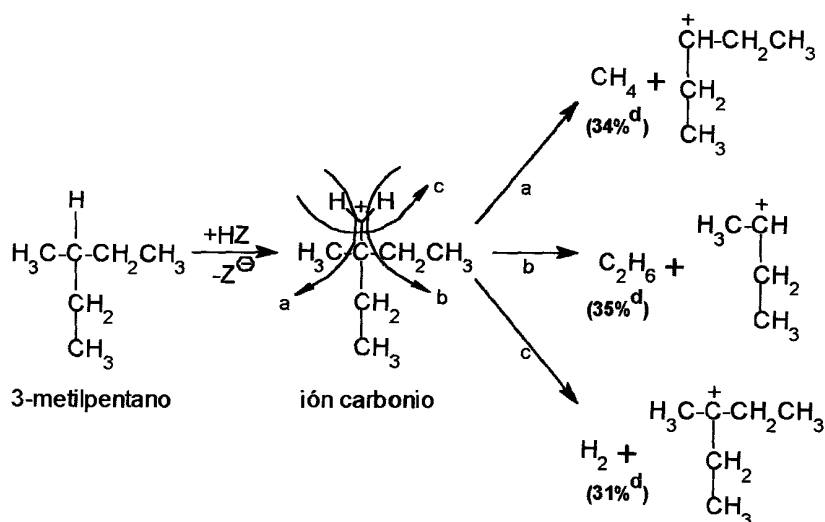


Figura F 27. Craqueo de una molécula de 3-metilpentano según el mecanismo de craqueo protolítico de Haag y Dessau. d: moles de producto por 100 moles de 3-metilpentano, craqueo a conversión próxima a cero.

5. Parte experimental

5.1. Hidrotratamiento

Porciones de una zeolita MFI, facilitada por INTEVEP, fueron sometidas a procesos de hidrotratamiento, de acuerdo a las condiciones que se señalan en la tabla T 4, utilizando el montaje representado en la figura F 28. La zeolita original sin hidrotratar, fue rotulada como NHT.

El hidrotratamiento, consistió en la aplicación de un flujo constante de aire humedecido (mediante burbujeo en agua hirviendo) sobre una porción de la zeolita NHT, contenida en un reactor de cuarzo, dentro de un horno tubular (calentado a 560, 760 y 960°C).

A fin de evitar la condensación de agua a la entrada del reactor, se colocó una cinta calefactora, que se mantuvo a una temperatura cercana a 150°C.

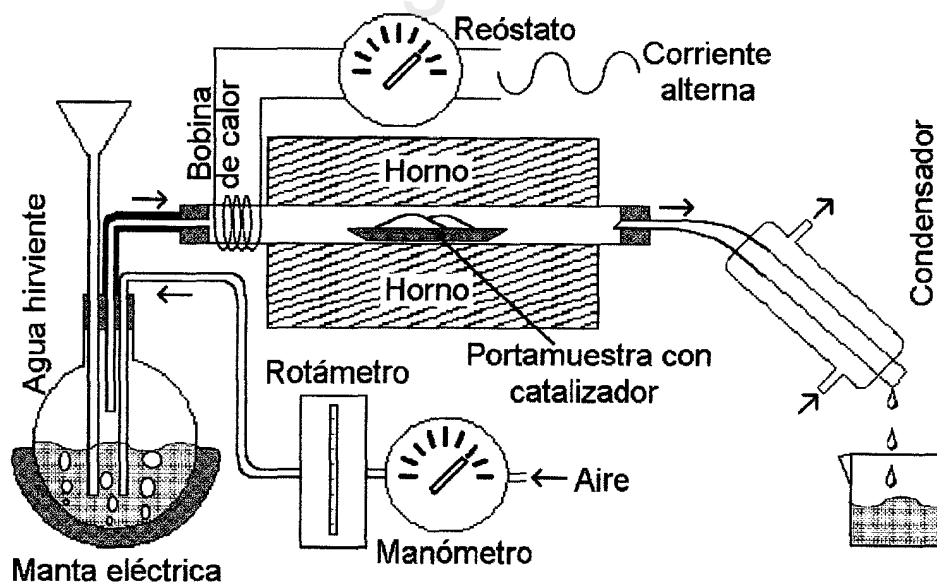


Figura F 28. Montaje para el hidrotratamiento del catalizador.

Cumplidos 120 min., se suspendió el calentamiento, al tiempo que se introdujo aire seco al reactor con la porción de zeolita, en su interior.

De acuerdo a la temperatura de hidrotratamiento, se obtuvieron tres baterías de sólidos, rotuladas HT560, HT760 y HT960.

Tabla T 4. Condiciones de hidrotratamiento.

Temperaturas	560°C, 760°C y 960°C
Rampa de calentamiento	5°C/min.
Flujo de aire	100 mL/min
Masa del catalizador	0,7g a 0,8g
Tiempo de tratamiento	2 Horas.
Temperatura del agua	La de ebullición.
Presión total	Atmosférica.

5.2. Estudio de comportamiento catalítico

Las pruebas catalíticas, consistieron en inyectar n-hexano, en pulsos de 30, 60, 90, 120, 150 y 180 segundos, sobre el catalizador contenido en el interior de un reactor tubular de lecho fijo; fabricado en cuarzo (Figura F 29) calentado a la temperatura de reacción. Dichas pruebas, se realizaron de acuerdo a las condiciones que se señalan en la tabla T 5.

Tabla T 5. Condiciones de las pruebas catalíticas

Gas portador	He
Reactante	n-hexano
Flujo del gas portador	24 mL/min ^a
Flujo del reactante	2 mL/h ^b
Presión total	1 Kg/cm ²
Presión del reactante	0,2 Kg/cm ²
Masa del catalizador	0,2 g
Tiempo de contacto	13,77 g.h/mol
Temp. Reacción	500°C

a: medido a 25°C, b: estado liquido a 25°C.

CALIBRE EXTERNO = 0,6 cm

CALIBRE INTERNO = 0,4 cm

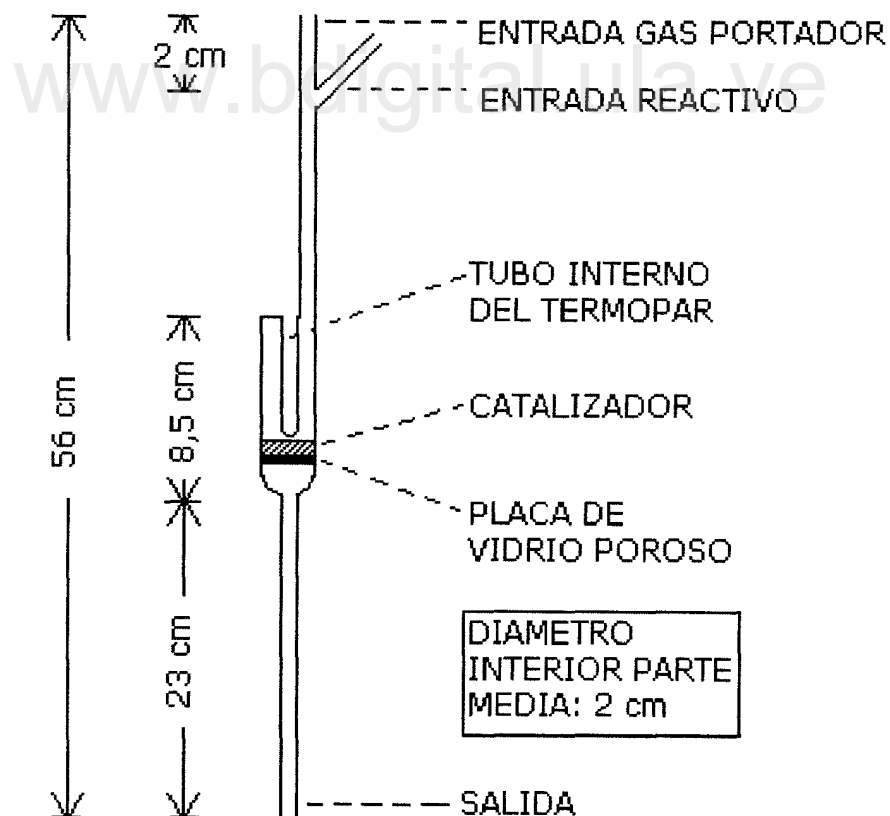


Figura F 29. Reactor de pruebas catalíticas.

En la figura F 30 se representa el sistema para pruebas catalíticas: Una porción representativa de los gases salientes del reactor tubular, con 0,2 g de catalizador, se atrapa, en un “loop” conectado a la válvula de inyección de 10 puertos (marca VALCO) para altas temperaturas (TP o T) (Figura F 31) y luego se introduce, para su análisis, en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890, provisto de un integrador Hewlett Packard modelo 3392A, un detector de ionización a la llama y una columna capilar PLOT FUSED SILICA, marca CHROMPACK, de 50 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,45 mm de diámetro externo, con una fase estacionaria $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. El análisis cromatográfico se llevó a cabo de acuerdo a las condiciones que se señalan en la tabla T 6 (Página 67).

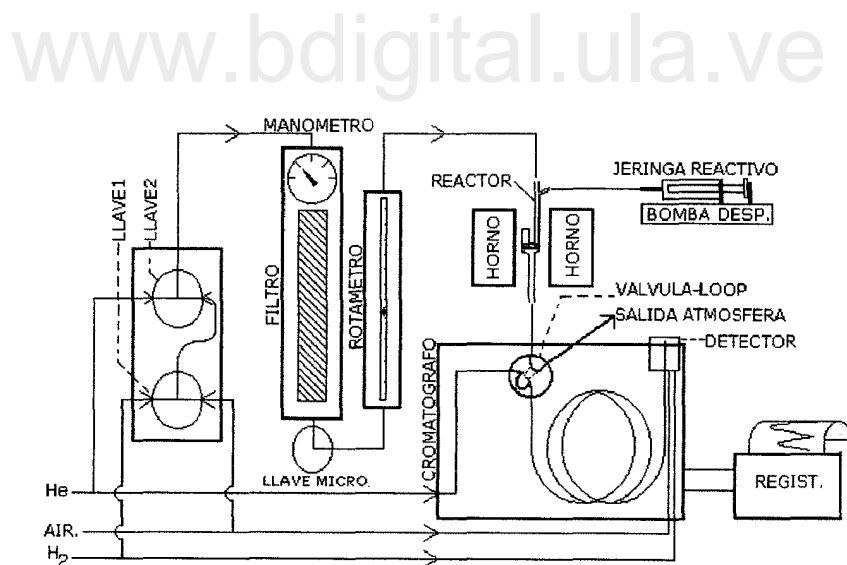


Figura F 30. Sistema de reacción para pruebas catalíticas

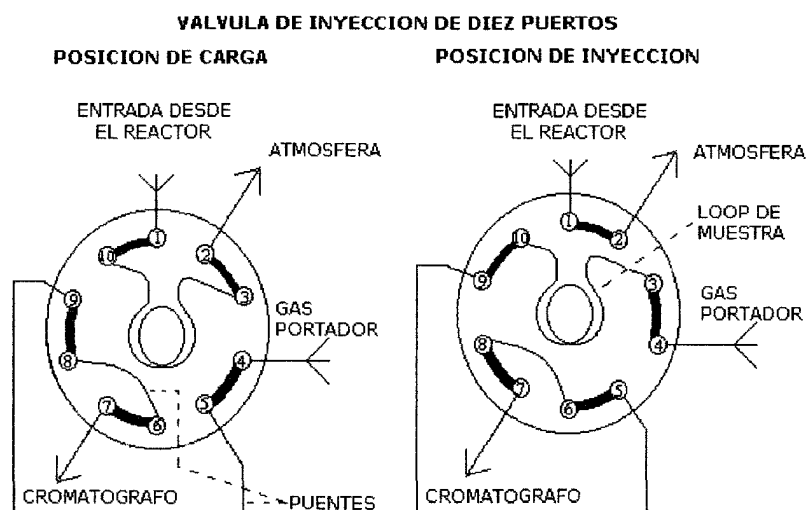


Figura F 31. Válvula de inyección de diez puertos.

El calentamiento del reactor, se obtuvo por medio de un horno tubular LINDBERG/BLUE 95035A, al tiempo que el reactante fue inyectado en el reactor, a través de una jeringa para líquidos, montada en una bomba de desplazamiento marca KD SCIENTIFIC modelo 100, que es capaz de controlar el flujo y el tiempo de inyección.

La combinación de una llave micrométrica y un rotámetro permitirá el control flujométrico del gas de arrastre.

Tabla T 6. Condiciones del análisis cromatográfico.

Gas Portador	Helio.
Oxidante	Aire.
Temperatura inicial	70° (mantenida durante 10 minutos)
Rampa	10°C / minuto.
Temperatura final	200°C durante 60 minutos.
Presión en la cabeza de la columna	16 psi.
Flujo de split	50 mL/min
Flujo de purga	10 mL/min
Flujo de la columna	1,7 mL/min
Flujo Auxiliar	30 mL/min
Flujo H₂	30 mL/min
Flujo aire	300 mL/min

Se identificaron los picos cromatográficos, a través del registro de sus tiempos de retención y su comparación con los tiempos de retención observados en los cromatogramas de patrones conocidos, obtenidos bajo idénticas condiciones.

Para la calibración de las áreas cromatográficas, se inyectaron, dentro del reactor (Figura F 30) sin catalizador, varios pulsos de n-hexano y He, mezclados en proporciones conocidas.

En sistemas equipados con un detector de ionización a la llama (FID), el área del pico cromatográfico, es con buena aproximación, una función directa del porcentaje en peso del hidrocarburo en la mezcla.

La operación de inyección se repitió varias veces con el fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados.

5.3. Estudio del efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las características fisicoquímicas de la zeolita MFI.

Con el fin de evaluar los efectos del proceso de hidrotratamiento, sobre las características fisicoquímicas de la zeolita en estudio, se aplicó una variedad de técnicas de caracterización. Entre estas técnicas se encuentran: la difracción de rayos-X, las espectroscopias fotoelectrónica de rayos-X (XPS), IR y RMN-polinuclear, la adsorción física de gases y técnicas basadas en análisis a temperatura programada. A continuación se describen los detalles relativos a la aplicación de dichas técnicas.

5.3.1. Análisis textural

Para la obtención de las isothermas se utilizó un equipo volumétrico estático ASAP 2000 de Micromeritics, equipado con dos portamuestras y un baño criogénico de N₂ líquido. Un sistema de válvulas, (en ingles "manifold"), permitió introducir a la muestra cantidades crecientes del adsorbato; asociadas a valores crecientes de la presión.

Cada isoterma de adsorción se construyó punto por punto mediante la introducción de cargas sucesivas de aproximadamente $6,7 \cdot 10^{-5}$ moles, de N₂ a 77 K, sobre una masa aproximada de 0,1 g de adsorbente; permitiendo un tiempo de equilibrio de cinco segundos entre carga y carga.

El proceso se representa de forma esquemática en la figura F 32.

La cantidad adsorbida, se calculó por la diferencia entre el número de moles iniciales n_i y el número de moles finales n_f luego de establecer el equilibrio; menos los moles n_g , de adsorbato que quedan en el interior del portamuestra, después que ha ocurrido la adsorción, según la relación: $n_{ad} = n_i - n_f - n_g$. La cantidad n_g se obtiene tanto por precalibración del volumen del portamuestra y substracción del volumen del adsorbato.

Previa a la determinación experimental de la isoterma, las especies adsorbidas fueron removidas de la superficie del adsorbente, por desgasado a $350^\circ\text{C}/1.10^{-6}$ Torr (Figura F 32, parte 1).

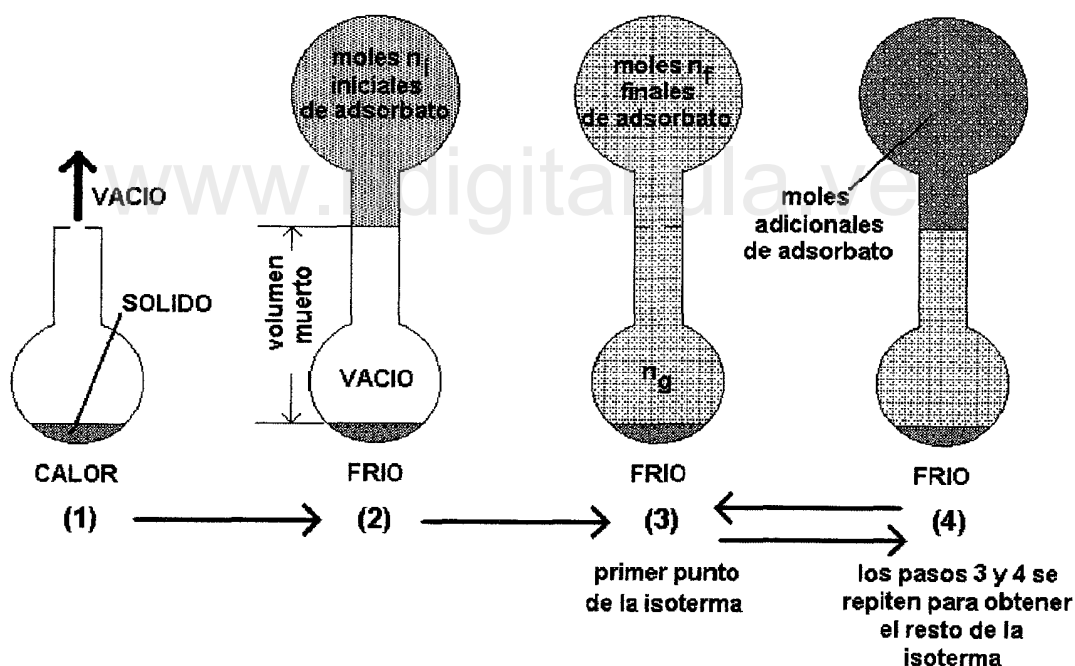


Figura F 32. Esquema simplificado de la determinación de la isoterma de adsorción por el método estático.

5.3.2. Rayos-X

Todas las muestras fueron sometidas a análisis por difracción por Rayos-X de acuerdo a las condiciones que se señalan en la tabla T 7.

Tabla T 7. Condiciones de operación del instrumental utilizado en la toma de datos difractométricos.

Difractómetro	Siemens D5005
Geometría	θ/θ en modo de reflexión
Monocromador	Secundario de grafito
Rango de barrido	5°-60°
Tamaño de paso	0,02°
Tiempo de conteo	1,5 seg.
Radiación Cu Kα	$\lambda=1,54056\text{\AA}$
Condiciones del tubo de rayos-X	40Kv, 30mA.

5.3.3. Resonancia magnética nuclear ^{29}Si y ^{27}Al .

Se utilizó un equipo Bruker Avance DRX-400, equipado con un software XWIN-NMR 3.0.

Se estudiaron los isótopos ^{29}Si (79,485 MHz), ^{27}Al (104,274 MHz) y ^1H (400,132 MHz); todos observados frente a un campo de 9,4 T.

Para la obtención de los espectros de ^{27}Al , se utilizó una solución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como referencia; mientras que para la obtención de los espectros ^{29}Si y ^1H , se utilizó TMS como referencia.

Con el objeto de remover el ensanchamiento de las bandas, resultantes de las interacciones dipolares y la anisotropía del desplazamiento químico, se aplicó una rápida rotación de la muestra, a una frecuencia aproximada de 11 KHz., en un ángulo de $54^\circ 44'$ (Angulo Mágico de Espín -MAS-), respecto a la dirección del campo magnético externo.

Entre 300 y 200 mg de muestra, fueron colocadas en rotores de zirconio, de aproximadamente 0,7 y 1, centímetros de diámetro y altura, respectivamente.

5.3.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3)

Para la obtención de los perfiles de TPD de amoníaco, se utilizó un equipo TPD/TPR 2900 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un software propio.

Cada una de las muestras, de aproximadamente 150 mg, fue previamente pulverizada en un mortero de ágata, introducida en un reactor de cuarzo y activada, bajo un flujo de 50 mL/min de aire seco (15 psi), en el interior del equipo de medición. Durante la activación, se incrementó la temperatura con una rampa calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar los 500°C durante 1 h. Luego se procedió a la saturación con NH_3 a temperatura ambiente, mediante un flujo continuo de este gas, a 50 mL/min (15 psi), durante aproximadamente 15 min. El excedente de NH_3 se eliminó, con un flujo de 50 mL/min de He durante 15 min.

(30–40 psi). La completa desorción del NH_3 se confirmó cuando la señal del detector regresó al cero de la escala.

Durante el experimento de TPD, se administró un flujo continuo de He (gas de arrastre) a 50 mL/min (30–40 psi), mientras se incremento la temperatura en 10°C por minuto, hasta alcanzar los 600°C por 1 h. Al mismo tiempo, se registraron los cambios en la señal del detector, que resultaron de la desorción del NH_3 a temperaturas crecientes.

5.3.5. Espectroscopía Infrarroja

El estudio por espectroscopía IR, fue abordado a través de dos vías distintas. Una de ellas, requirió la preparación de pastillas autosoportadas de cada una de las muestras y el uso de una celda especial de alta temperatura; con el objeto de estudiar la presencia de los grupos OH reticulares, y de la acidez de Bronsted y de Lewis. La otra vía, dirigida al estudio del orden estructural y del coque depositado durante la conversión catalítica; requirió de la preparación de pastillas, mediante de la mezcla de KBr con una pequeña porción de muestra.

5.3.5.1 Estudio de los grupos OH reticulares y de la acidez

Mediante la aplicación de una presión de 30000 psi, se prepararon pastillas autosoportadas de aproximadamente 15 mg, de la muestra NHT y de las muestras HT560 a HT960. Dichas pastillas, con diámetros cercanos a 1,3 cm, se colocaron en un portamuestra, que se introdujo en el interior de una “celda infrarroja, de alta temperatura”, cuyo esquema se muestra en la figura F 33.

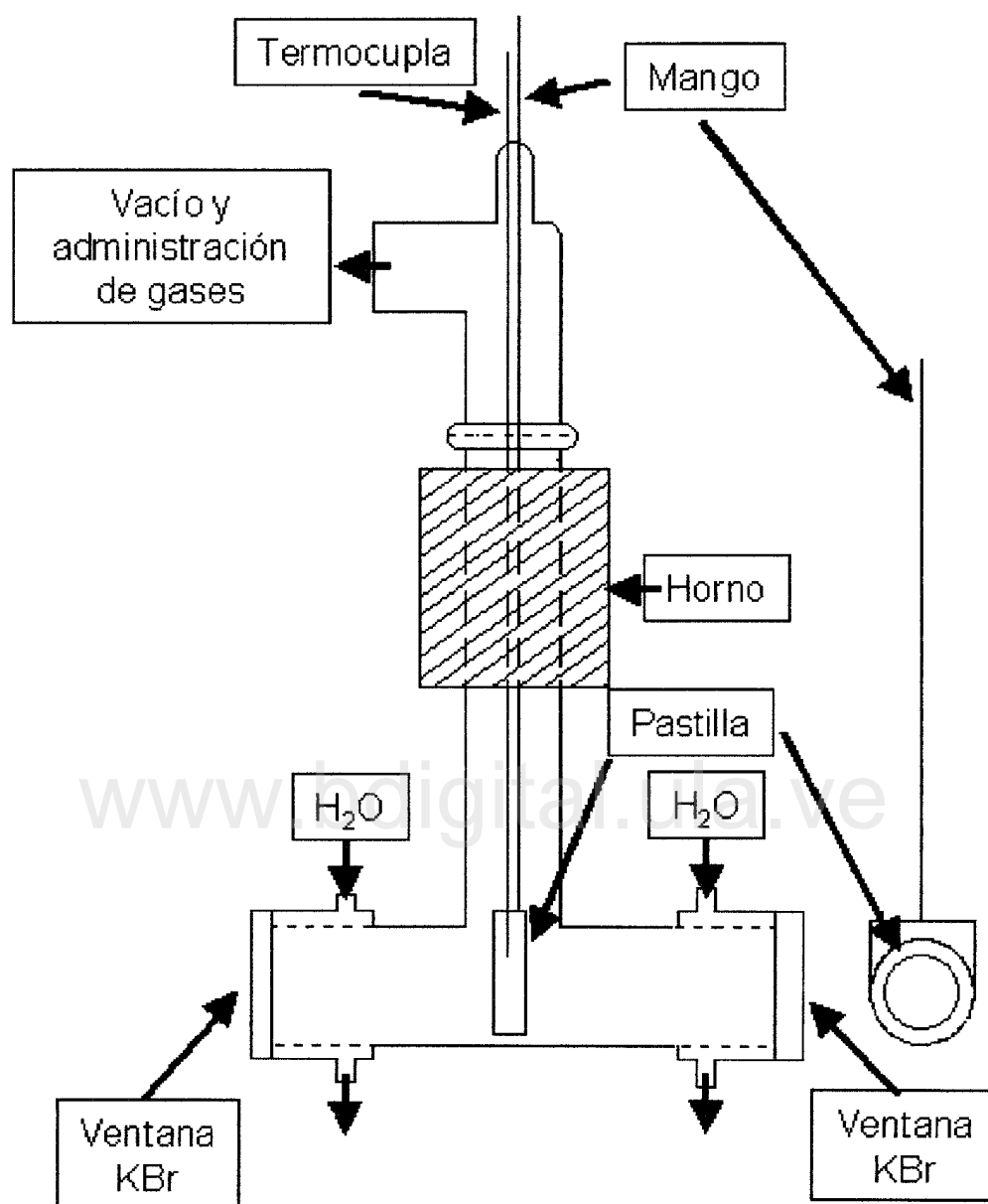


Figura F 33. Esquema de una celda infrarroja, de alta temperatura.

Cada muestra, fue sometida a una presión de $1 \cdot 10^{-5}$ Torr, y se le aplicó una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar los 500°C por una hora.

Luego, se permitió el enfriamiento de la pastilla, a temperatura ambiente; para obtener un espectro IR de la pastilla libre de adsorbato.

A continuación, se inyectó piridina gaseosa, aplicando presiones crecientes de 1 Torr, hasta alcanzar aproximadamente 5 Torr; punto en el cual se alcanzó la saturación. Luego, se procedió a la evacuación del gas excedente, mediante la aplicación de vacío, hasta regresar la presión original de $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Posteriormente, se incrementó la temperatura a 100°C, con el objeto de obtener un espectro IR a esta temperatura. De igual forma se obtuvieron espectros a intervalos crecientes de 100°C, hasta llegar a los 500°C.

Los espectros IR, se obtuvieron en un equipo "Perkin Elmer FTIR System Spectrum GX", aplicando barridos, entre 400 y 5000 cm^{-1} .

5.3.5.2 Estudio del orden estructural

El estudio del orden estructural (cristalinidad), requirió de la preparación de pastillas, mediante la mezcla de KBr, con una pequeña porción de muestra. Para estudiar la evolución del orden estructural por efecto del tratamiento hidrotérmico, se mezcló finamente cada porción de 2 mg de catalizador no usado en las pruebas catalíticas, con 50 mg de KBr, en un mortero de ágata. De esta mezcla se tomaron 2 mg, que fueron mezclados con 100 mg más de KBr. El polvo resultante, se introdujo en una prensa para pastillas y se sometió a una presión de 15000 psi.

Las pastillas con los catalizadores usados en pruebas catalíticas, se prepararon mediante la misma técnica, utilizando una mayor concentración de muestra: 2 mg de catalizador en 100 mg de KBr.

Los espectros IR, se obtuvieron en un equipo FTIR Perkin Elmer 1600, equipado con un software IRDM; con un rango de barrido, entre 450 y 4400 cm^{-1} .

5.3.6. Análisis elemental por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX).

El análisis elemental, se realizó mediante la aplicación de las técnicas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) [54] y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) [54].

El procedimiento de preparación de las soluciones de la muestra NHT (original sin hidrotratar) y de las muestras resultantes de su hidrotratamiento (HT560, HT760 y HT960), para su estudio por ICP, fue el siguiente:

En cada oportunidad, se introdujeron aproximadamente 4,0 mg de muestra, en un crisol de platino de dimensiones adecuadas. Sobre la porción de muestra, se agregaron 4 perlas de NaOH (Aldrich, grado analítico). De inmediato se aplicó un calentamiento suave con la llama de un mechero Bunsen, hasta la fundición del NaOH y la disolución de la muestra en el mismo. Posteriormente, se aplicó un fuerte calentamiento al rojo (calcinación) por un tiempo aproximado de 30 minutos. Luego, la mezcla se dejó enfriar y se disolvió con 1 mL de agua desionizada tibia (60°C). Antes de transferir dicha solución a un crisol de porcelana, esta se acidificó con algunas gotas de HCl 1:1.

El crisol de platino se lavó con 20 mL de HCl 1:1. Los lavados fueron reunidos cuidadosamente con el contenido del crisol de porcelana. La solución resultante, se transfirió a un matraz aforado de 50 mL, enrazando el volumen con suficiente agua desionizada.

Para la realización de las medidas de plasma acoplado inductivamente, se utilizó un equipo (ICP-AES), Varian-AX Secuencial, equipado con una bomba peristáltica y cámara de nebulización.

Se analizaron los elementos Al (396,1 nm) y Si (251,6 nm); y las medidas fueron calibradas mediante el uso de patrones de cada uno de los elementos analizados.

Los análisis por EDX, se realizaron bajo las condiciones que se señalan en la tabla T 8.

Tabla T 8. Condiciones de los análisis por EDX.

Voltaje de aceleración	25,0 kV
Angulo de incidencia del haz	90,0°
Angulo de emergencia del haz	35,0°

5.3.7. Desaluminación superficial de la zeolita NHT original sin hidrot ratar.

Con el objeto observar el efecto de una desaluminación superficial, sobre la zeolita original no hidrot ratada NHT, se procedió a su desaluminación con HCl 1 N.

El procedimiento de desaluminación superficial de la zeolita NHT fue el siguiente:

Una porción de 1 g de zeolita fue mezclada con 100 mL de HCl 1 N. Dicha mezcla se sometió a agitación a 80°C durante 1 h; después de lo cual se permitió su enfriamiento a temperatura ambiente y la precipitación del sólido durante la noche.

Las aguas de tratamiento, fueron separadas por decantación y el sólido remanente fue sometido similares tratamientos con HCl 1 N, en 3 oportunidades más.

Finalmente, el sólido se filtró y lavó con 75 mL de agua desionizada. Las aguas de

tratamiento, más los 75 mL de agua de lavado, fueron reunidas en un matraz aforado de 500 mL, cuyo volumen fue enraizado con suficiente agua desionizada.

El sólido remanente fue sometido a lavados adicionales, por filtración con agua desionizada hasta observar una reacción negativa frente al AgNO_3 . Al final, se permitió el secado del sólido, a 105°C , durante 24 h.

El sólido resultante fue estudiado por TPD de amoníaco, mientras que las aguas de tratamiento fueron analizadas por ICP, de los elementos Al (396,1 nm), Si (251,6 nm) y Na (330,2 nm).

6. Resultados

6.1. Comportamiento catalítico

Los resultados de las pruebas catalíticas indican, que el catalizador no tratado es altamente activo y estable. Asimismo, también indican que la actividad y la estabilidad catalítica, del aditivo MFI, tratado en las condiciones del presente estudio, disminuyen respecto al catalizador no tratado; como lo ilustra la figura F 34, donde se representa la conversión en función del tiempo en corriente (TOS), de la muestra no tratada, y las tratadas a 560, 760 y 960°C (rotuladas NHT, HT560, HT760 y HT960, respectivamente). Este comportamiento se reportó con anterioridad [85-87].

La excepcional estabilidad del catalizador, probablemente está asociada a las limitaciones de espacio, que existen alrededor de los sitios activos; inhibiendo o restringiendo las reacciones bimoleculares que involucran estados de transición voluminosos, como la formación de coque.

A medida que la temperatura de hidrotratamiento aumenta, la actividad disminuye, debido a la rápida desaluminación de la zeolita. Al someter la zeolita a tratamientos con vapor de agua, a altas temperaturas, ocurre una degradación parcial de su estructura, que conduce a la formación de mesoporos, capaces de alojar los voluminosos estados de transición, que originan la formación del coque y la pérdida de la estabilidad catalítica. Estos resultados coinciden cualitativamente con los reportados por Masuda y colaboradores [7]; sin embargo, no concuerdan con los de Lago y colaboradores [88], debido a que estos últimos emplearon condiciones más suaves de hidrotratamiento, en las cuales se generan sitios mucho más activos (alrededor de 50 veces más activos que los sitios Bronsted normales).

Se analizó el efecto de la desactivación del catalizador sobre la selectividad, tanto a productos de craqueo ($Crac (\%) = \Sigma(C_1-C_5)$) como a productos de la isomerización de n-hexano ($Isom, \% = \Sigma(i-C_6)$). Se observó que mientras que el porcentaje de craqueo ($Crac, (\%)$) aumenta con la conversión, el de isómeros del C6 ($Isom, \%$) disminuye; particularmente cuando el catalizador se somete a altas temperaturas de hidrotratamiento (760 -960°C) (Figura F 35). Esto indica que en el proceso de craqueo de n-hexano, la isomerización es una reacción primaria y que los isómeros producidos se consumen en un craqueo secundario.

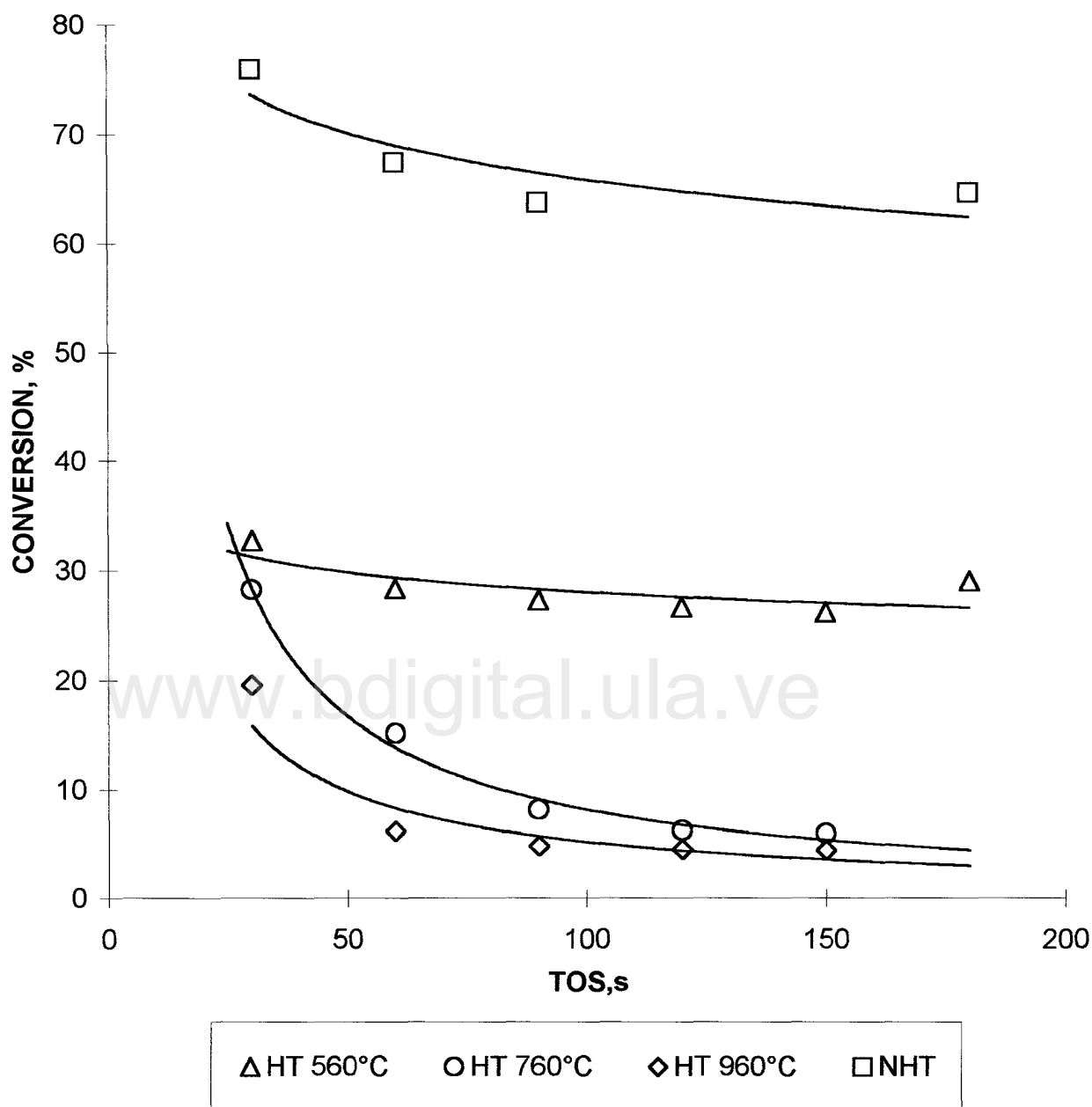


Figura F 34. Comparación de la conversión del aditivo no tratado con el tratado a 560, 760 y 960°C en función del tiempo en corriente (TOS).

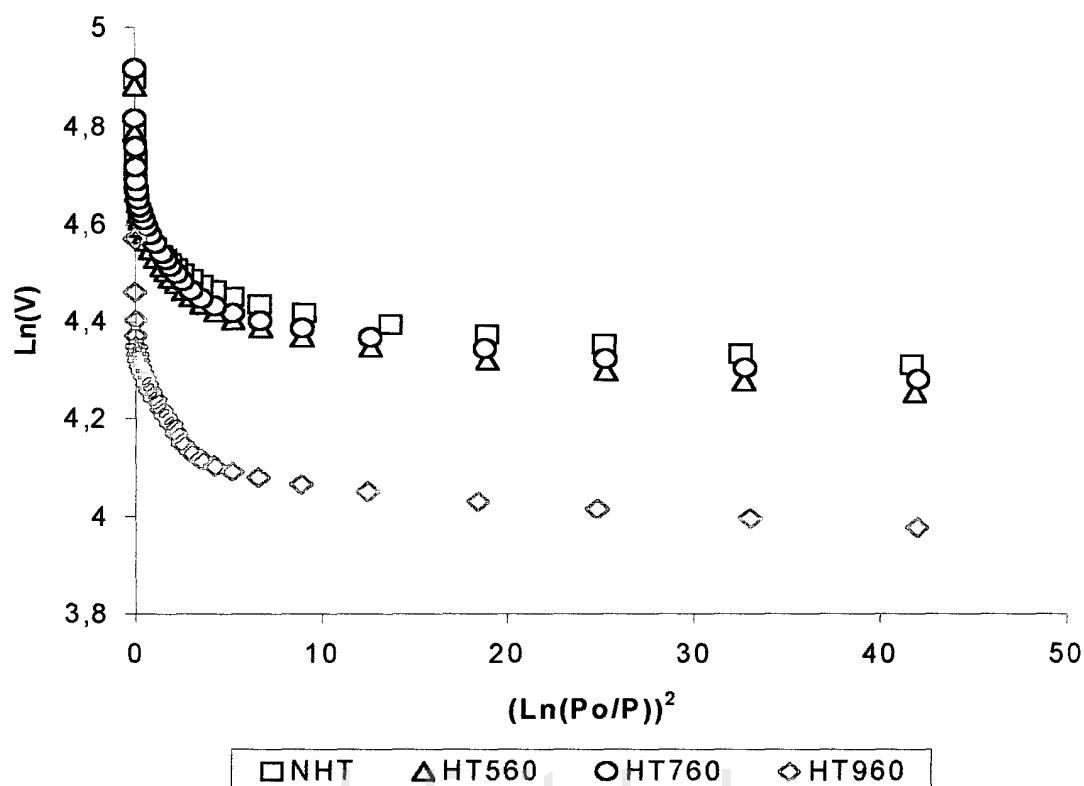


Figura F 35. Efecto de la desactivación sobre la selectividad a productos de craqueo e isomerización, para el catalizador sin tratar (NHT) y los hidrotratados entre 560°C y 960°C (HT560-HT960).

Aunque no se analizó hidrógeno, la presencia de hexenos indica que probablemente se formó hidrógeno molecular. En la tabla T 9 se presenta la distribución de productos y la razón del mecanismo de craqueo CMR (Ecuación E 31) en función de la conversión inicial, a tiempos de contacto crecientes, para la muestra no tratada.

$$CMR = (C1 + \sum C2) / i - C4$$

E 31

Tabla T 9. Distribución de los productos de reacción a 500°C en función de la conversión inicial extrapolada a TOS=0s, a tiempos de contacto crecientes, para la muestra no tratada.

Compuesto	Conversión*, %			
	13,2	17,7	28,0	68,93
metano	0,93	1,32	1,42	3,69
etano	5,51	6,01	5,77	4,57
etileno	7,36	8,96	10,47	8,60
propano	17,65	20,37	23,17	26,01
propileno	26,21	26,18	24,44	12,87
iso-butano	1,70	2,23	2,95	9,05
n-butano	4,68	5,16	5,98	6,13
t-2-buteno	3,11	2,97	3,01	1,66
1-buteno	2,17	2,08	1,93	1,14
iso-buteno	4,93	4,82	4,56	2,85
cis-2-buteno	2,30	2,18	2,06	1,23
iso-pentano	0,22	0,14	0,20	0,30
n-pentano	0,33	0,37	0,51	1,78
1,3-butadieno	0,39	0,42	0,61	0,74
3-metil-1-buteno	0,13	0,08	0,09	0,09
Trans-2-penteno	0,35	0,34	0,39	0,30
2-metil-2-buteno	0,92	0,88	1,01	0,78
1-penteno	0,22	0,14	0,15	0,12
2-metil-1-buteno	0,46	0,44	0,50	0,39
Cis-2-penteno	0,19	0,18	0,21	0,16
2,2-dimetil-butano	6,09	3,97	2,31	0,45
2,3-dimetil-butano	0,15	0,00	0,00	0,00
2-metil-pentano	3,15	2,34	1,34	0,33
3-metil-pentano	8,35	6,06	3,31	0,64
hexenos	1,31	1,59	0,68	0,79
aromáticos	1,42	0,77	2,95	15,30
CMR	8.14	7.31	5,98	1,86

*De izquierda a derecha las conversiones corresponden a los tiempos de contacto 1,98; 2,75; 4,59 y 13,77 g.h/mol.

En las condiciones del presente trabajo, el craqueo de n-hexano esta acompañado por isomerización, deshidrogenación y aromatización; siendo el craqueo y la isomerización las reacciones principales (Figura F 35). No se observaron productos alifáticos con un número de carbonos superior a 6, por lo que no hay evidencia de dimerización de n- hexano.

La distribución de productos indica que los mecanismos clásico (bimolecular) y protolítico (monomolecular), ocurren simultáneamente, con predominio de éste último. Sin embargo, la disminución de CMR con el aumento de la conversión indica que la contribución relativa del mecanismo bimolecular aumenta.

La concentración de las olefinas, principalmente C3, C4 y C6, disminuye a medida que la conversión aumenta, debido a que participan en múltiples reacciones secundarias.

La temperatura de hidrotratamiento tiene un efecto pronunciado en la distribución de los productos; así, se observa que las fracciones C3 y C4 disminuyen, mientras que las fracciones C1, C2, C5 y C6, aumentan con la temperatura de tratamiento (Figura F 36). Esto refleja un cambio en la contribución relativa de los mecanismos mono y bimolecular, en el sentido de que el mecanismo monomolecular parece acentuarse, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

La figura F 37 muestra la razón CMR, del mecanismo de craqueo (Ecuación E 31), en función de la conversión. Para la muestra no tratada hidrotérmicamente (NHT) y la hidrotratada a 560°C (HT560), los valores obtenidos son similares. A los mismos niveles de conversión, los valores de la razón CMR de la muestra tratada a 760°C (HT760) son superiores a los de la zeolita HT560 (lo que implica una

mayor participación del mecanismo protolítico); y aumentan en la medida que el catalizador se desactiva (disminución de la conversión durante el transcurso de la reacción). Las cantidades de i-C4 producidas en presencia de la muestra tratada a 960°C, estuvieron por debajo del límite de detección del instrumental utilizado, razón por la cual $CMR \rightarrow \infty$, lo que en otras palabras, probablemente significa, una participación casi exclusiva del mecanismo protolítico en el craqueo del n-hexano. En general, los resultados apuntan, a un probable incremento de la participación del mecanismo protolítico, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

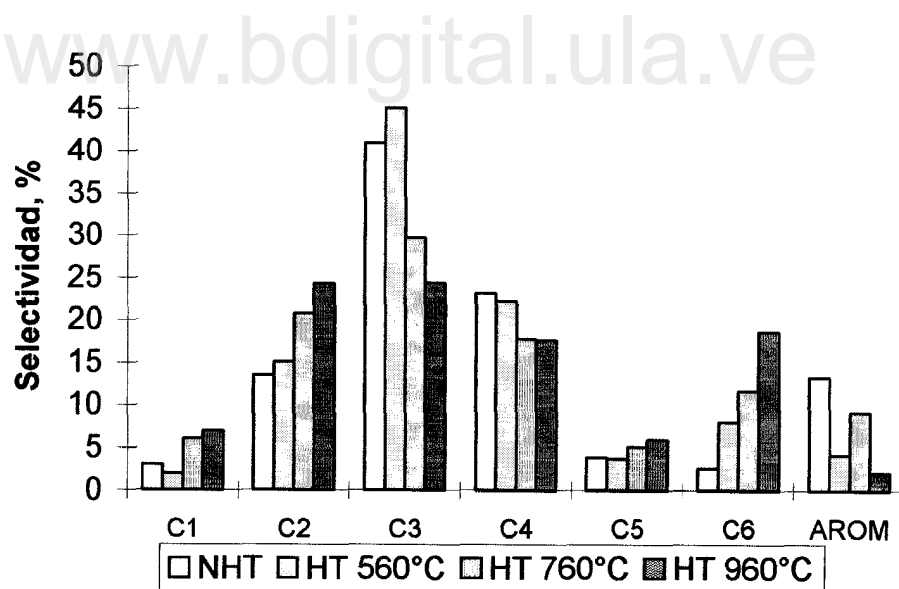


Figura F 36. Distribución, en un tiempo en corriente de 30s y un tiempo de contacto de 13,77 g.h/mol, de los productos del craqueo de n-hexano en función del número de átomos de carbono para el aditivo no tratado y tratado a 560, 760 y 960°C.

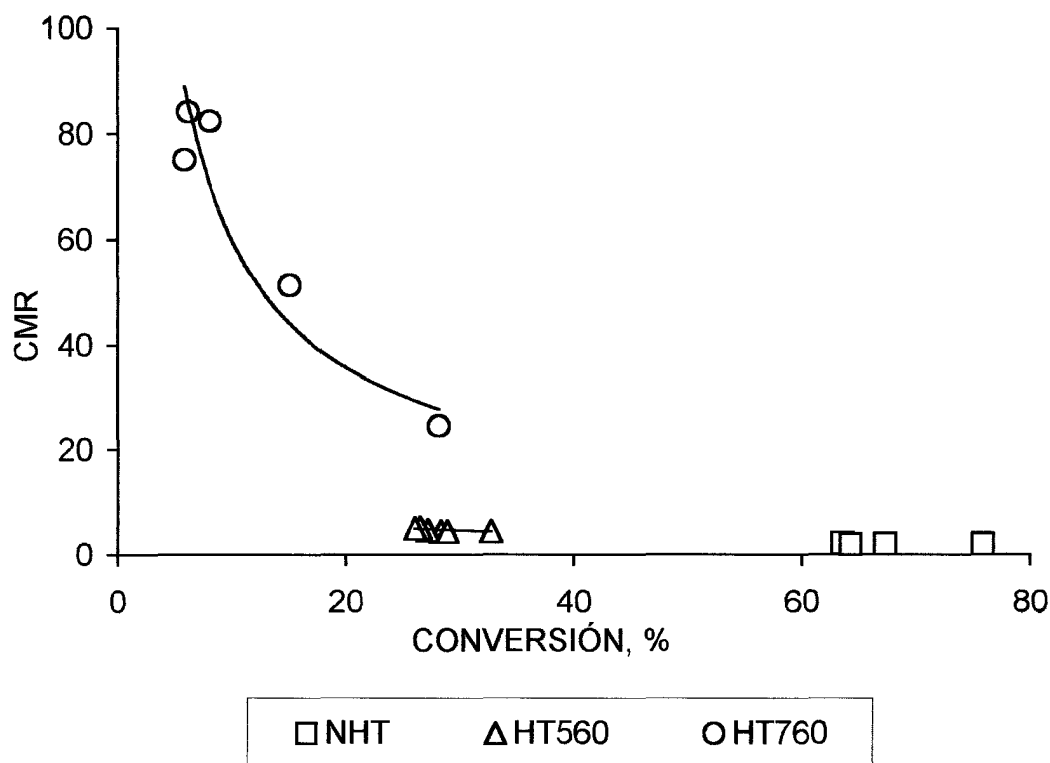


Figura F 37. Relación del mecanismo de reacción (CMR) en función de la conversión. $CMR_{HT960 \rightarrow \infty}$, en todos los niveles de conversión.

Se analizó el efecto de la desactivación de los sólidos NHT y HT560 a HT960, sobre las selectividades a olefinas y parafinas. Existe un comportamiento opuesto (casi especular) de ambas variables, respecto a la conversión (Figura F 38); cuya causa probable puede estar, en la participación reacciones de transferencia bimolecular de hidrógeno. La menor notoriedad de dicho comportamiento, en las zeolitas NHT y HT560, probablemente tenga su explicación, en una mayor resistencia frente a la formación de coque.

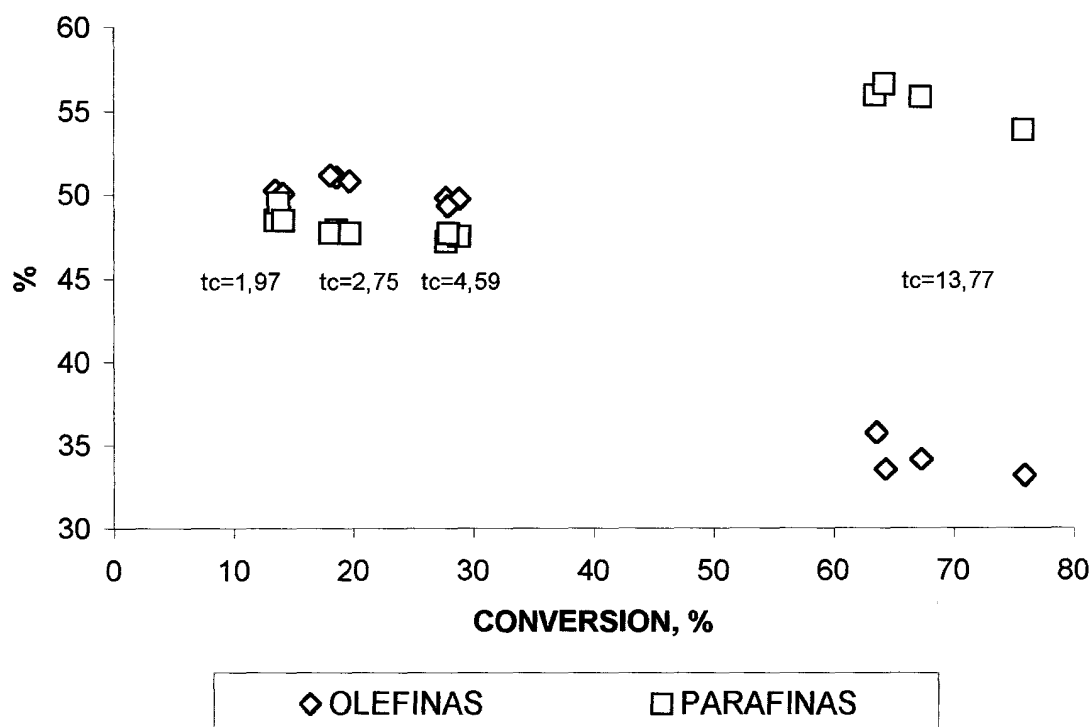


Figura F 39. Efecto de la desactivación sobre las selectividades a olefinas y parafinas para el catalizador sin hidrotratar (NHT), en un rango de tiempos de contacto entre 1,97 y 13,77 g.h/mol.

Una primera inspección de la gráfica, permite advertir que la misma, no provee mayor información sobre la zona de interés. Aún así, existen algunos aspectos, que merecen atención:

En ambas graficas, los resultados correspondientes a un $tc = 13,77$ g.h/mol, muestran una fuerte participación, de reacciones de transferencia de hidrógeno, como se deduce de la baja proporción entre las selectividades hacia olefinas y parafinas. Sin embargo, en tiempos de contactos iguales e inferiores a 4,59 g.h/mol, la proporción másica entre las olefinas y las parafinas, es poco mayor que la unidad.

El leve predominio de la selectividad hacia olefinas respecto a la selectividad hacia parafinas, concuerda con una mayor participación del mecanismo de craqueo α (Protolítico monomolecular) como se deduce del incremento a menores conversiones, de la relación de mecanismos de craqueo CMR (Tabla T 9).

Los procesos bimoleculares (como las reacciones de transferencia de hidrógeno, asociadas frecuentemente con la participación del mecanismo β de craqueo), son favorecidos en condiciones de alta conversión [8]; debido probablemente, a que bajo estas condiciones, la desactivación por hidrocarburos adsorbidos irreversiblemente (coque) es más intensa. En estas circunstancias, la interacción de las especies olefinicas con los precursores de coque, puede conducir a la saturación, de las especies olefinicas, al tiempo que los precursores de coque, adquieren un mayor grado de condensación.

6.2. Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las características fisicoquímicas de la zeolita MFI.

6.2.1. Análisis textural

6.2.1.1 Variación de la capacidad de adsorción por efecto de la temperatura de hidrotratamiento.

En la figura F 40 se muestra el resultado de la superposición de las isotermas de adsorción pertenecientes a todas las zeolitas de la serie "HT". Se observa que las isotermas de las zeolitas NHT, HT560 y HT760 son muy cercanas entre sí, mientras que la isoterma, perteneciente a la zeolita HT960, muestra una acusada disminución de la capacidad de adsorción. Esto sugiere, que el uso de temperaturas iguales o inferiores a 760°C, conduce a cambios pequeños sobre las

propiedades texturales. Por otra parte, el hidrotratamiento a 960°C, es aparentemente capaz de generar cambios importantes en dichas propiedades.

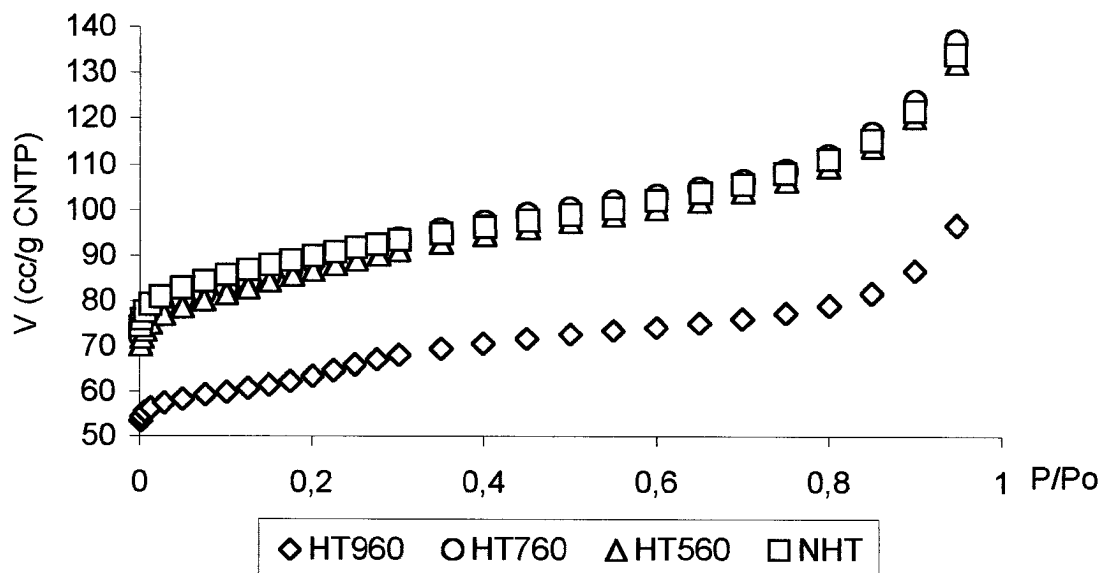


Figura F 40. Superposición de las isotermas de adsorción de nitrógeno de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

6.2.1.2 Comparación de los modelos BET de tres parámetros, BET de dos parámetros y de Langmuir.

El modelo de BET extendido (BET3P: Ecuación E 10), reporta áreas superficiales entre 7% y 9% mayores a las reportadas por el modelo BET clásico (BET2P: Ecuación E 13), de dos parámetros (Tabla T 10, filas 8, 9 y 11). Por otra parte, el modelo de Langmuir (Ecuación E 15) da lugar a áreas superficiales entre 15% y 22% mayores a las del modelo de BET de tres parámetros (Tabla T 10, filas 10 y 12). Estas desviaciones son comparables a las reportadas en trabajos similares [68,70].

Tabla T 10. Resumen del análisis textural de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960, mediante los modelos de BET de tres parámetros (BET3P), dos parámetros (BET2P) y de Langmuir.

	NHT	HT560	HT760	HT960
V_{ot} (cc/g) HJ	0,122	0,120	0,125	0,0960
V_{ot} (cc/g) H	0,114	0,111	0,112	0,0827
$*V_{ot}$ (cc/g) LB	0,130	0,127	0,129	0,0958
V_{od} (cc/g)	0,130	0,124	0,127	0,0914
C_{BET2P}	-513	-617	-613	-500
$C_{BET3P} \cdot 10^{-1}$	172	183	151	414
$*C_{Lang}$	231	183	166	165
S_{BET2P} (m ² /g)	318	306	311	223
S_{BET3P} (m ² /g)	351	331	335	239
$*S_{Lang}$ (m ² /g)	404	394	403	291
%Desv A	9,49	7,56	7,17	6,60
%Desv B	15,1	18,9	20,5	22,0
S_{ext} (m ² /g)	38,8	39,9	41,9	25,4
S_{ot} (m ² /g)	366	356	362	270
$S_{ext}+S_{ot}$ (m ² /g)	405	396	404	295
% S_{ext}	9,61	10,1	10,4	8,73
% S_{ot}	90,6	90,4	89,7	92,6
E (Kj/mol)	11,72	11,39	11,40	12,86

%Desv A y %Desv B: Respectivamente, la desviación de S_{BET2P} y S_{Lang} , respecto a S_{BET3P} . HJ, H y LB: Resultantes de la aplicación de Harkins-Jura, Halsey y Lippens-Boer, respectivamente. * Escogidos para el análisis textural. S_{ot} y S_{ext} provienen de las curvas de V-t resultantes de la aplicación de Lippens y Boer. % S_{ext} y % S_{ot} : respecto a S_{Lang} .

6.2.1.2.1 Ajuste de los modelos de Langmuir y BET, de dos y tres parámetros, a los datos experimentales.

Como se puede observar, en la figura F 41 (En la cual se representan tanto la isoterma de adsorción experimental de la zeolita NHT, como las isotermas corregidas por la aplicación de los modelos de BET, de dos y tres parámetros, y de Langmuir), el modelo BET de tres parámetros se ajusta mejor a la isoterma experimental. Tal situación es común en todas las zeolitas estudiadas (NHT, HT560, HT760 y HT960). Más adelante se verá que este ajuste no debe ser el único criterio a considerar, en la escogencia del modelo más adecuado para el análisis textural.

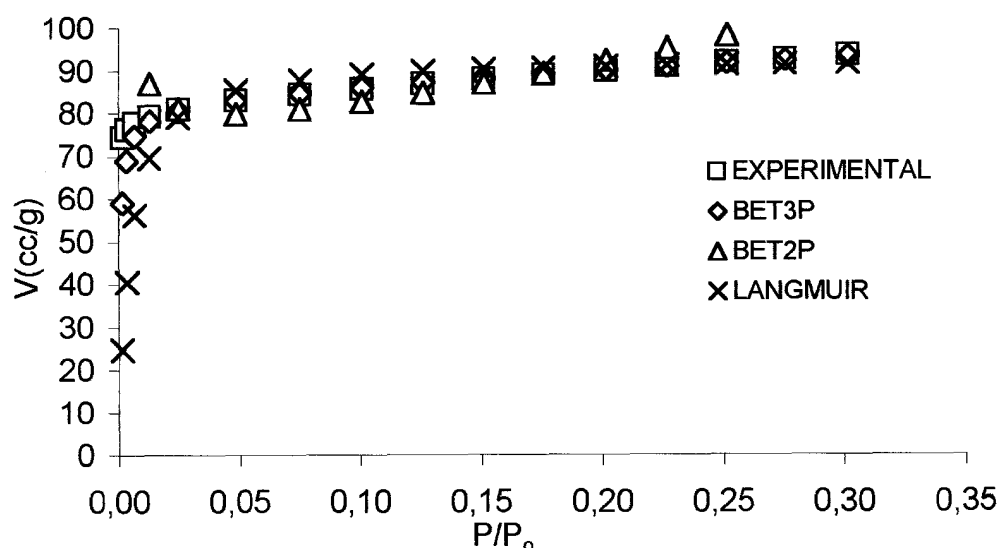


Figura F 41. Isothermas de adsorción experimental y corregidas por la aplicación de los modelos de Langmuir y de BET, de tres (BET3P) y dos (BET2P) parámetros, a la zeolita NHT.

El ajuste del modelo de BET de tres parámetros (Ecuación E 10), a los datos experimentales, dio un valor de $R^2=1$, para todas las zeolitas estudiadas (Tabla T 11). Sin embargo, el valor de R^2 fue algo menor de la unidad en las gráficas de $P_0/[V(P_0-P)]$ en función de P/P_0 y $P/(V \cdot P_0)$ en función de P/P_0 ; asociadas al modelo de BET de dos parámetros (Ecuación E 13) y al modelo de Langmuir (Ecuación E 15), respectivamente.

Tabla T 11. Valores R^2 del ajuste de los modelos BET de tres parámetros (BET3P), dos parámetros (BET2P) y de Langmuir a los datos experimentales.

	NHT	HT560	HT760	HT960
BET2P	0,9987	0,9991	0,9993	0,9990
BET3P	1,0000	1,0000	1,0000	1,000
Langmuir	0,9989	0,9982	0,9975	0,9970

6.2.1.2.2 Constante C.

La constante C se relaciona exponencialmente [62,71], con la entalpía o calor de adsorción de las moléculas de adsorbato sobre la superficie.

En la tabla T 10 (filas 5 a 7) se muestran los valores de la constante C, obtenidos mediante los modelos de BET de dos parámetros (C_{BET2P}), tres parámetros (C_{BET3P}), y de Langmuir (C_{Lang}).

La constante C_{BET3P} muestra escasa fluctuación en las zeolitas NHT, HT560 y HT760 (ver figura F 42), pero un claro incremento en la zeolita HT960. Aún cuando los altos valores de C_{BET3P} concuerdan con el carácter microporoso de los sólidos estudiados, es difícil explicar el incremento abrupto de esta constante.

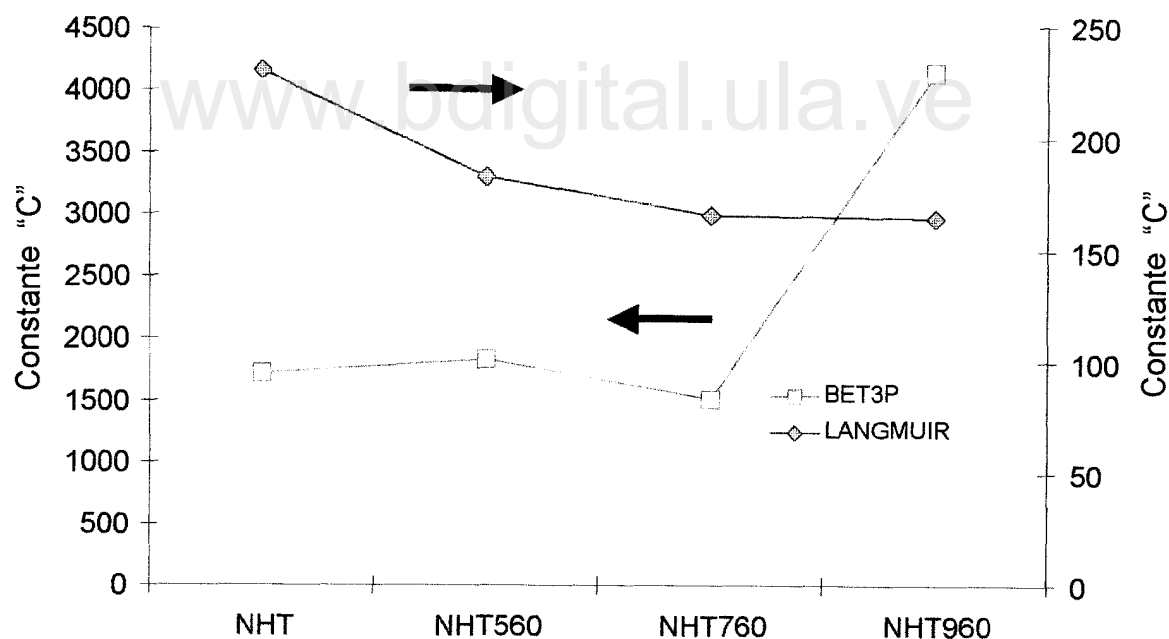


Figura F 42. Comportamiento de la constante C del modelo de BET de tres parámetros (BET3P) y de Langmuir en las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

El modelo de BET de dos parámetros, arrojó valores de C negativos, que no mostraron una clara evolución. Los valores negativos de la constante C_{BET2P} no tienen significado físico, lo cual se debe, a que la adsorción en multicapas, que es la base del modelo de BET de dos parámetros, es apenas posible en microporos. A diferencia de lo observado con los demás modelos, el comportamiento de la constante C_{Lang} concuerda con la disminución de la microporosidad, que probablemente ocurre con el tratamiento hidrotérmico: C_{Lang} (Figura F 42) descende con el aumento de la temperatura de tratamiento, con valores entre 165 y 231, que caen aproximadamente, en la mitad superior del rango [62] de 50 a 300, considerado normal en sólidos porosos.

6.2.1.3 Volumen de microporo, área superficial externa y energía característica del sistema.

6.2.1.3.1 Ecuación de Dubinin-Radushkevich.

En la figura F 43, se representan las gráficas resultantes de la aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich [62,75] "DR" sobre la zeolita NHT y las formas resultantes de su hidrotratamiento.

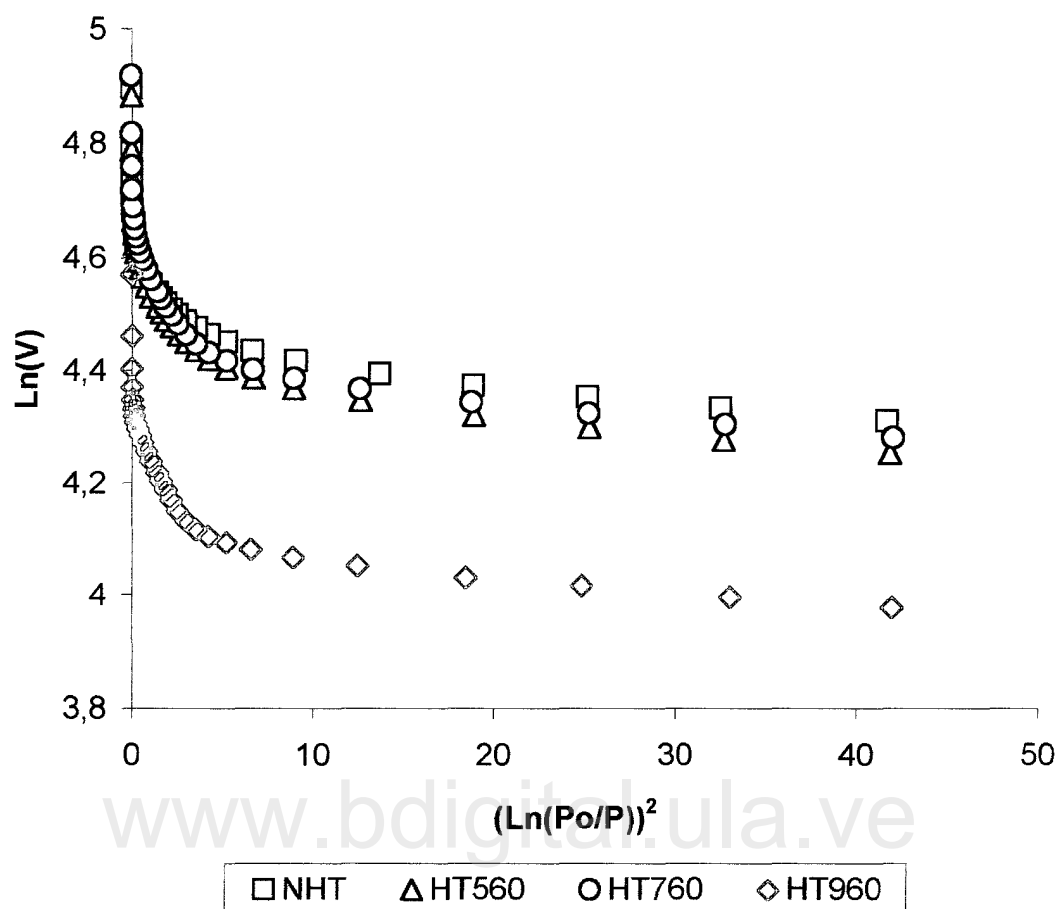


Figura F 43. Superposición de las gráficas de Dubinin-Radushkevich pertenecientes a las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

No se observan cambios significativos en los volúmenes de microporo V_{od} (Tabla T 10., fila 4) resultantes de la aplicación de este modelo, respecto a los sólidos NHT, HT560 y HT760; con excepción del sólido HT960, que si presentó una significativa disminución. Asimismo, los volúmenes de microporo V_{od} , con excepción del sólido HT960, concuerdan bien con los observados en sistemas similares [70,89,90].

Los valores de la energía característica del sistema “E” provistos por el método de DR (Tabla T 10., fila 18), son algo mayores que los reportados en sistemas similares [70,89]. No se observa un comportamiento definido frente a la temperatura de tratamiento, ni a ninguna de las variables texturales, por lo que una posible relación de E con estas variables no es clara.

6.2.1.3.2 Comparación entre las curvas V-t resultantes de la aplicación de las ecuaciones de Harkins y Jura, de Halsey y de la curva patrón de Lippens y Boer.

La obtención del volumen de microporo “ V_{ot} ” y del área superficial externa “ S_{ext} ”, por el método “V-t”, es afectada [70,89] por la vía mediante la cual se determina el espesor estadístico “t” para cada presión relativa P/P_o . Por esta razón, se compararon las curvas V-t resultantes de aplicar la ecuación E 17 de Harkins y Jura [72] “HJ”, la ecuación E 18 de Halsey [73] “H” y la curva patrón (“t” vs P/P_o) de Lippens [65] y Boer “LB” (Figura F 22).

Como se puede observar en la figura F 44, de las gráficas resultantes de la aplicación de las ecuaciones HJ, H y de la curva patrón de LB, a la data perteneciente a la zeolita NHT (cuya apariencia es similar a la de las restantes zeolitas analizadas), existe coincidencia de las curvas derivadas de la aplicación de H y HJ, a altas presiones relativas, donde $t > 7,5 \text{ \AA}$. Sin embargo las gráficas derivadas de la aplicación de HJ y LB coinciden en un rango mayor de presiones relativas ($3,5 < t < 10 \text{ \AA}$).

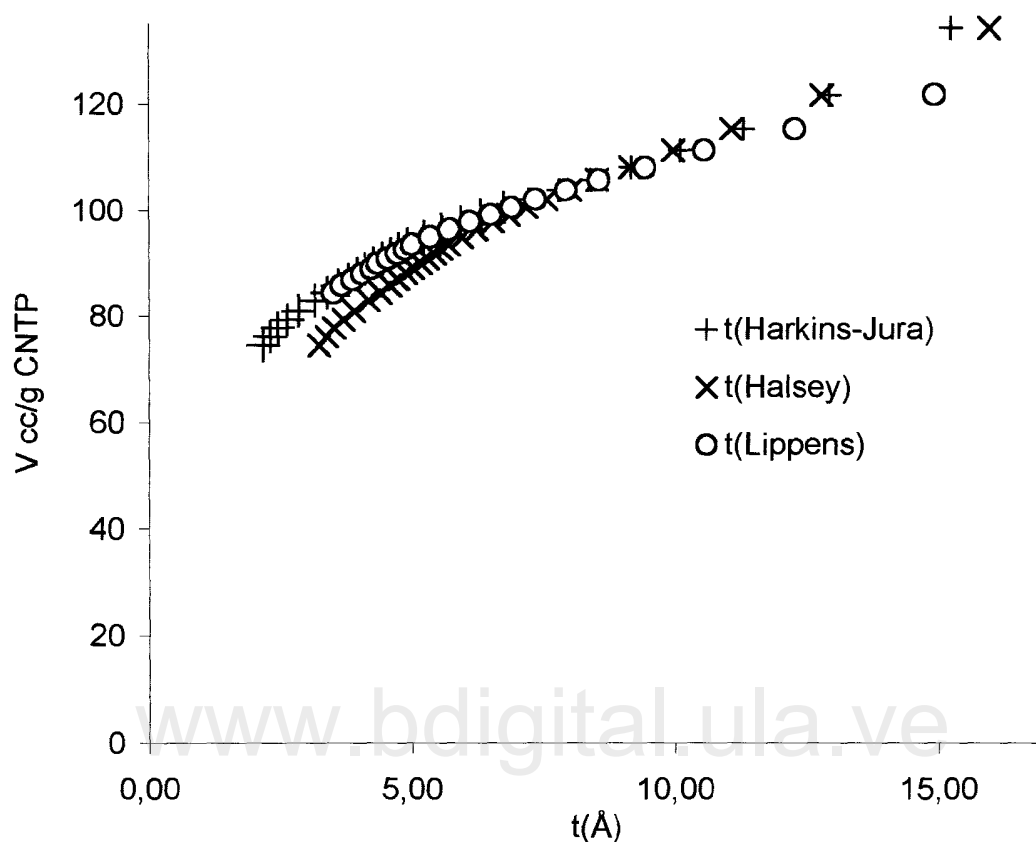


Figura F 44. Curvas V-t resultantes de la aplicación de los modelos de Harkins-Jura (HJ), de Halsey (H) y de Lippens y Boer (LB), para la determinación del espesor estadístico "t", al análisis de la data proveniente de la isoterma de la zeolita NHT.

En la figura F 45, se muestran las gráficas resultantes de la aplicación de la curva patrón de LB, a la data perteneciente a las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960. Los valores del volumen de microporo (Tabla T 10., fila 3) resultantes de la aplicación de la curva derivada de LB, caen dentro del rango [89,90] de 0,126 - 0,148 cm³, característico de zeolitas del tipo MFI, con excepción de la zeolita

HT960. Mientras que los resultantes de la aplicación de HJ y H, caen por debajo del mencionado rango (Tabla T 10., filas 1 y 2).

De las gráficas V-t, aquella derivada de la aplicación de LB, provee los valores del volumen de microporo y el área superficial externa (V_{ot} y S_{ext} , respectivamente) que concuerdan mejor con los observados en sistemas similares [89,90].

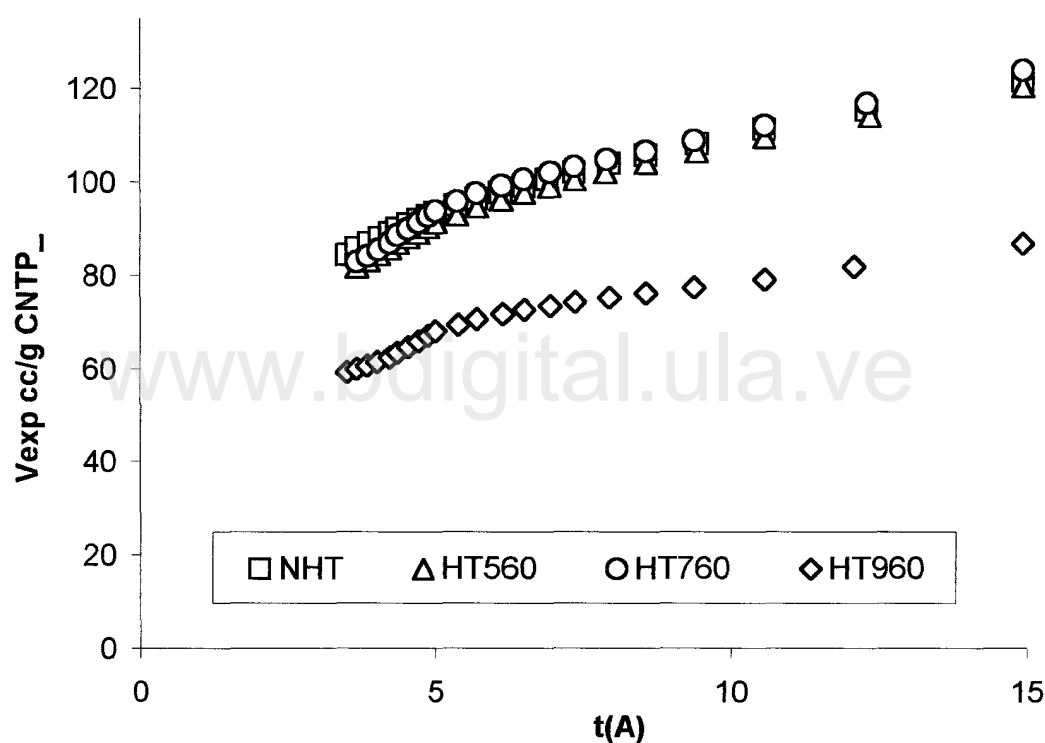


Figura F 45. Gráficas V-t resultantes de la aplicación la curva de Lippens y Boer (LB), a la data proveniente de las isotermas de las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

6.2.1.3.3 Variación de las áreas superficiales externa y de microporo.

Los microporos aportan un 90% al 93% del área superficial total (Tabla T 10., fila 17). Porcentaje que apenas varía con el tratamiento hidrotérmico (Figura F 46).

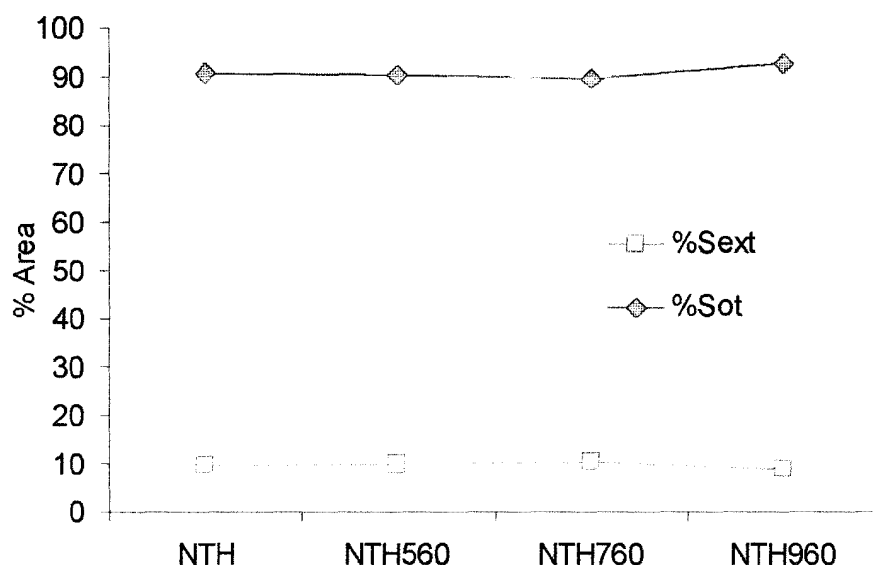


Figura F 46. Comparación de los porcentajes de área superficial externa %S_{ext} y de microporo %S_{ot} en las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

Las áreas superficiales de microporo "S_{ot}" (Tabla T 10, fila 14), se obtuvieron a partir de los correspondientes volúmenes de microporo "V_{ot}", mediante la ecuación:

$$S_{ot} = \frac{V_{ot} \cdot N \cdot 16,2 \text{Å}^2 \cdot 1 \cdot 10^{-20}}{34,65} \quad \text{E 32}$$

Donde el divisor 34,65 es la razón entre el peso molecular y la densidad en estado líquido del N₂; N es el número de Avogadro; 16,2Å² es el área superficial ocupada por una molécula de N₂ y 1.10⁻²⁰ es un factor de conversión de Å² a m².

En figura F 47, se observa que S_{ot} es muy próximo al valor del área superficial de Langmuir "S_{Lang}"; lo cual es consecuencia de la alta contribución de los microporos al área superficial total. También se puede observar, que la gráfica de S_{ext} + S_{ot} coincide estrechamente con la grafica de S_{Lang} (Tabla T 10, filas 10 y 15), lo cual

corroborar que $S_{ext} + S_{ot} \approx S_{Lang}$ y que S_{Lang} es una buena medida del área superficial total “S”.

La combinación del método “t” basado en la aplicación de la curva patrón de Lippens y Boer con el modelo de adsorción de Langmuir, permitió obtener resultados consistentes y comparables a los obtenidos en sistemas similares. Por lo tanto, en adelante el análisis textural se hará tomando en cuenta esta combinación.

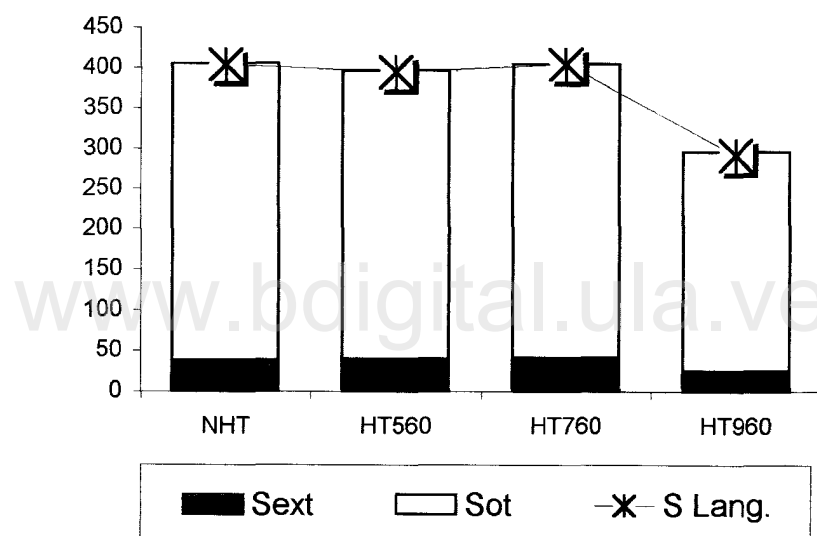


Figura F 47. Variación de las áreas superficiales de Langmuir (S_{Lang}), externa (S_{ext}), de microporo (S_{ot}) y de $S_{ext}+S_{ot}$.

Los valores absolutos de las áreas superficiales, externa “ S_{ext} ” y de microporo “ S_{ot} ”, apenas variaron en las zeolitas NHT, HT560 y HT760; al tiempo que en la zeolita HT960 presentaron una importante disminución (Tabla T 10., filas 13 y 14). Sin embargo, la relación S_{ext}/S_{ot} aumentó con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, en las muestras HT560 y HT760, y decreció en la muestra

HT960 (Figura F 48). Tal comportamiento sugiere, que el proceso dominante, a temperaturas de hidrotratamiento iguales o inferiores a los 760°C, es el colapso de la microporosidad; mientras que, a 960°C, la pérdida de área superficial externa " S_{ext} ", es ligeramente mayor a la pérdida de área superficial, asociada a los microporos " S_{ot} "; lo cual sugiere que el proceso dominante, a esta temperatura, es la sinterización de las partículas de catalizador.

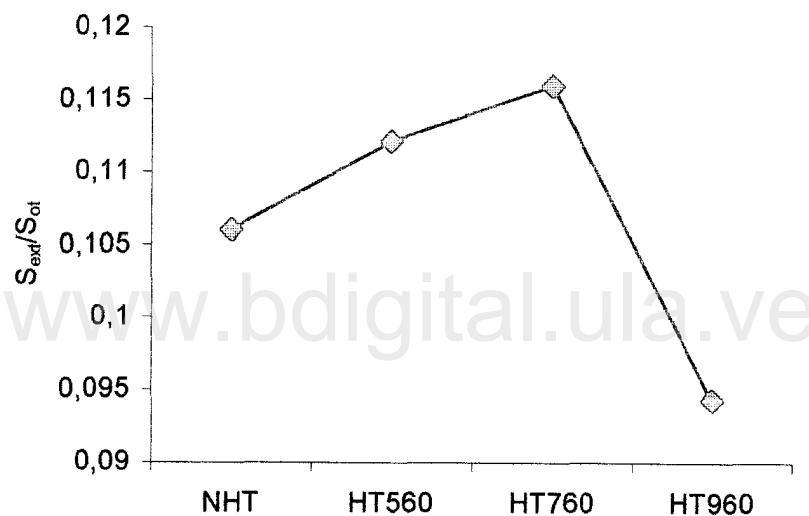


Figura F 48. Variación de la relación S_{ext}/S_{ot} , con la temperatura de hidrotratamiento

6.2.1.4 Evolución del número promedio de capas adsorbidas "n" obtenido por el modelo de BET extendido.

En la sección 6.2.1.3.3, se señaló la combinación de las metodologías de Langmuir y LB, como aquella que conduce a los mejores resultados. Esto no impide que el número promedio de capas adsorbidas "n", obtenido a partir del

modelo de BET extendido [68] provea una valiosa información sobre la evolución de la porosidad, con el tratamiento hidrotérmico.

La teoría predice, que la adsorción sobre sólidos microporosos, debe conducir a la formación de una monocapa de adsorbato; mientras que la adsorción sobre sólidos mesoporosos y no porosos, a la formación de multicapas.

Se observa un claro incremento de “n”, entre 1,6 y 2 (ver figura F 49), en lo que parece una clara señal de disminución del carácter microporoso. Utilizando “n” como criterio de clasificación [68], estas isothermas pueden ser consideradas como intermedias entre los tipos I y II de la clasificación de BDDT [67].

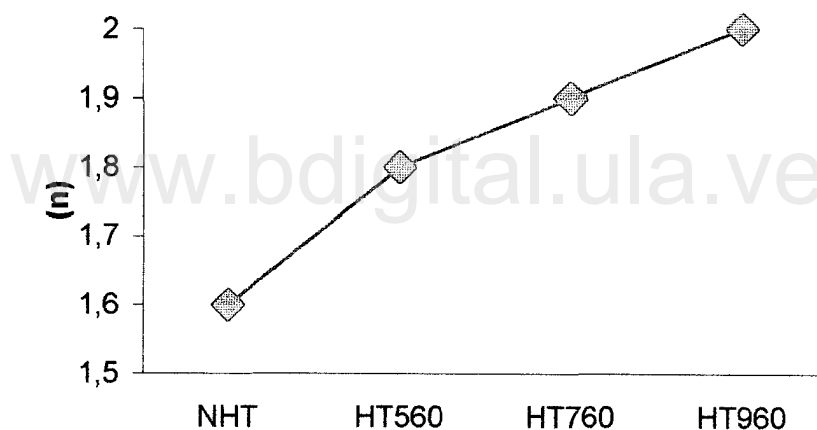


Figura F 49. Variación del numero promedio de capas adsorbidas “n” con la temperatura de tratamiento hidrotérmico.

6.2.1.5 Distribución bimodal

Las gráficas de distribución de poro de Horvath-Kawazoe-Saito-Foley (HKSF) [77,79], (Figura F 50) indican una evolución hacia la mesoporosidad con el aumento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico que coincide con la aparición de un carácter bimodal en las zeolitas HT760 y HT960, mientras que las zeolitas NHT y HT560 presentan una distribución muy homogénea. Este

comportamiento puede originarse en el colapso parcial de los microporos en favor de poros de mayores dimensiones.

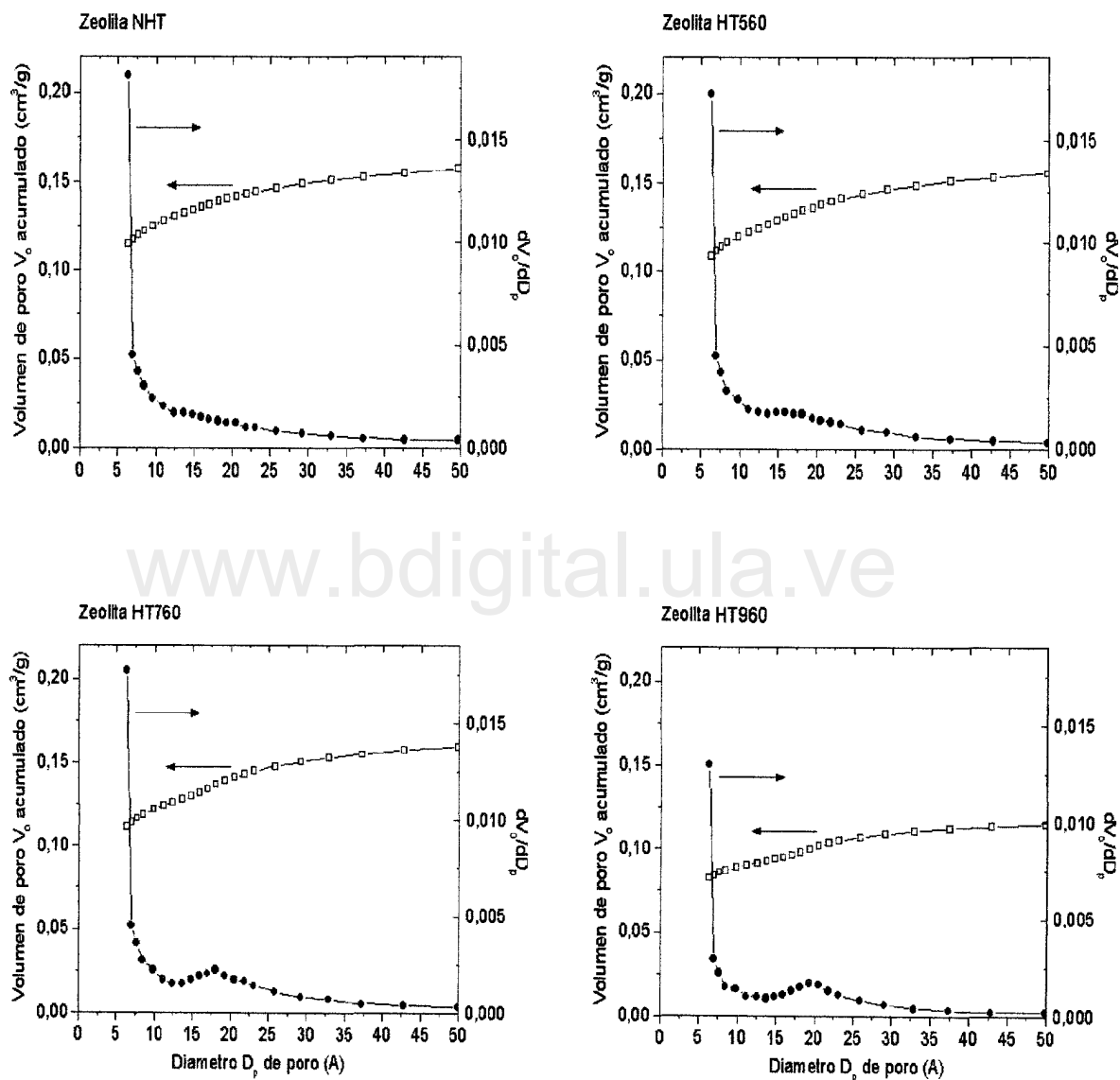


Figura F 50. Distribución de microporo, por Horvath-Kawazoe-Saito-Foley.

En resumen, la combinación del método “t”, basado en la aplicación de la curva patrón de Lippens y Boer, con el modelo de adsorción de Langmuir, permitió obtener resultados consistentes y comparables a los obtenidos en sistemas similares. Se observó una clara disminución de las áreas superficiales de microporo, externa y total, cuando el tratamiento fue realizado a 960°C, sin que hubiese grandes cambios en los porcentajes de área microporosa y externa. Dado que el área microporosa se mantuvo entre 90 y 93% del área total, se deduce que los procesos texturales dominantes son el colapso de la microporosidad a favor de porosidades más grandes y la sinterización de las partículas del catalizador.

6.2.2. Rayos-X

Los patrones de difracción obtenidos, de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960 fueron muy similares entre sí (ver figuras F 51 y F 52). La resolución de dichos patrones no fue óptima. Sin embargo, un extenso trabajo de procesamiento permitió constatar la presencia simultánea, de las simetrías ortorrómbica y monoclinica.

El procesamiento incluyó el uso del programa JADE versión 5.0, con facilidades de “Búsqueda/Superposición” y acceso directo al Banco de datos PDF2 (Powder Diffraction File) del ICDD (International Centre for Diffraction Data), así como también de los programas DICVOL90 (indexación) y NBS (refinamiento). La correspondiente data indexada, se resume en las tablas T 12 a T 19.

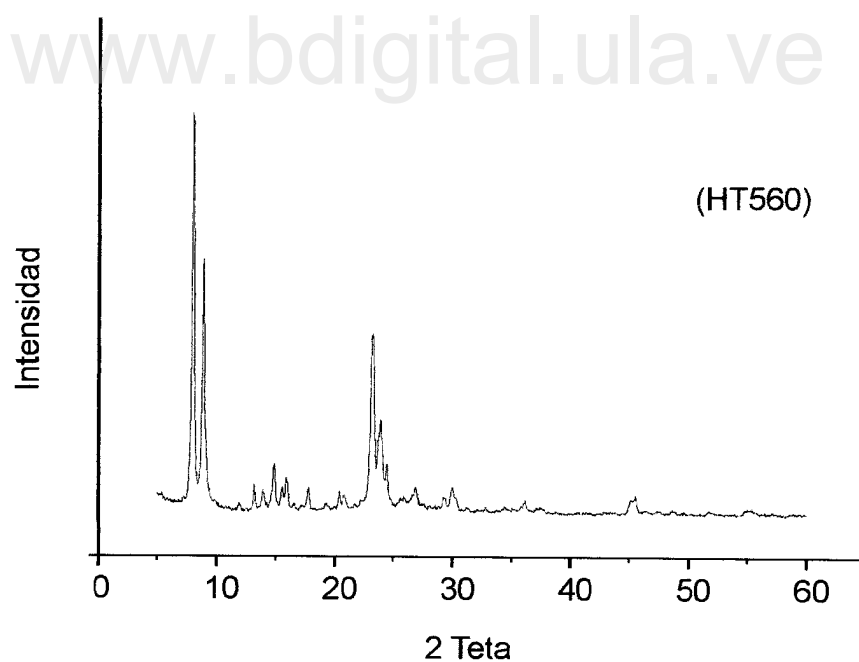
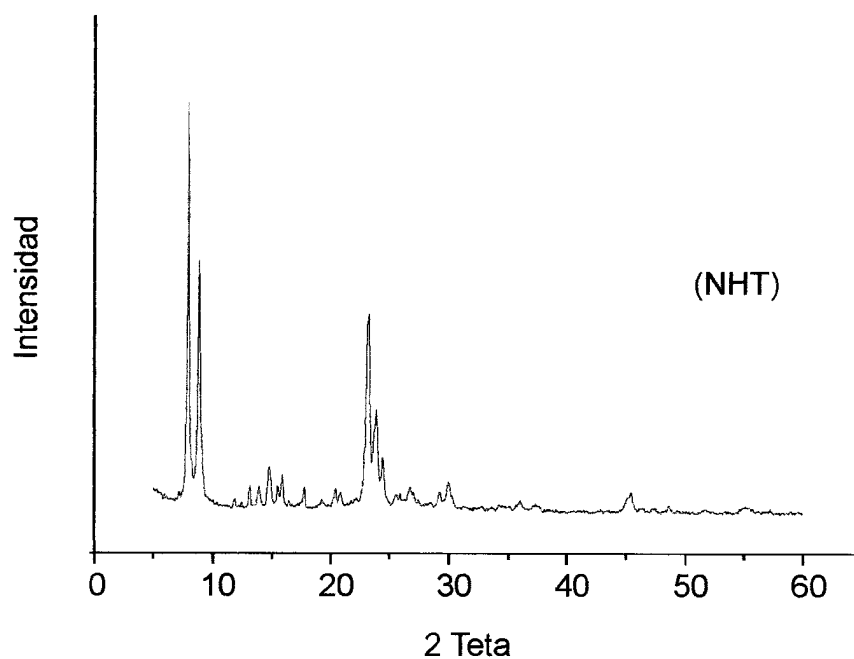


Figura F 51. Patrones de difracción de los sólidos NHT y HT560.

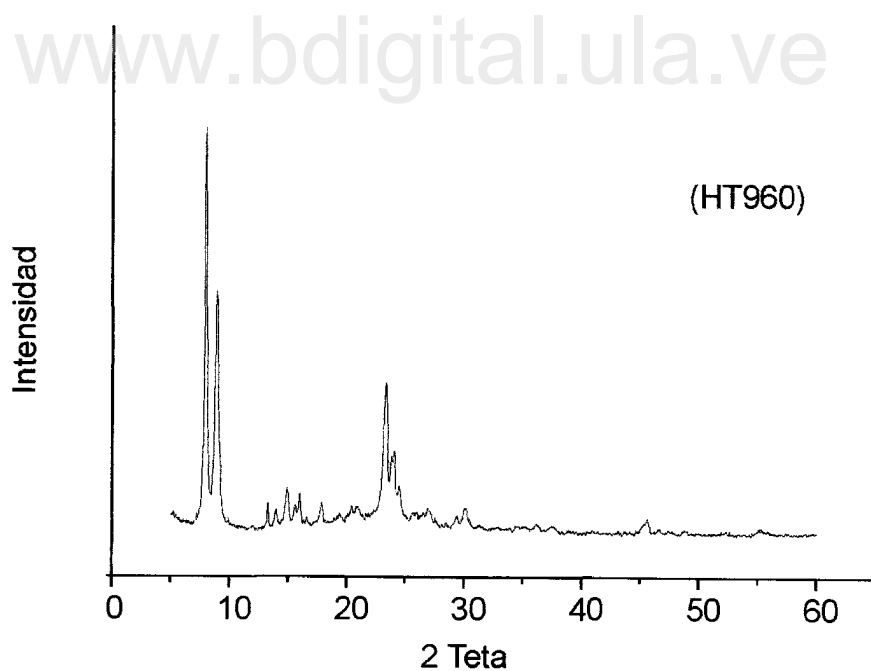
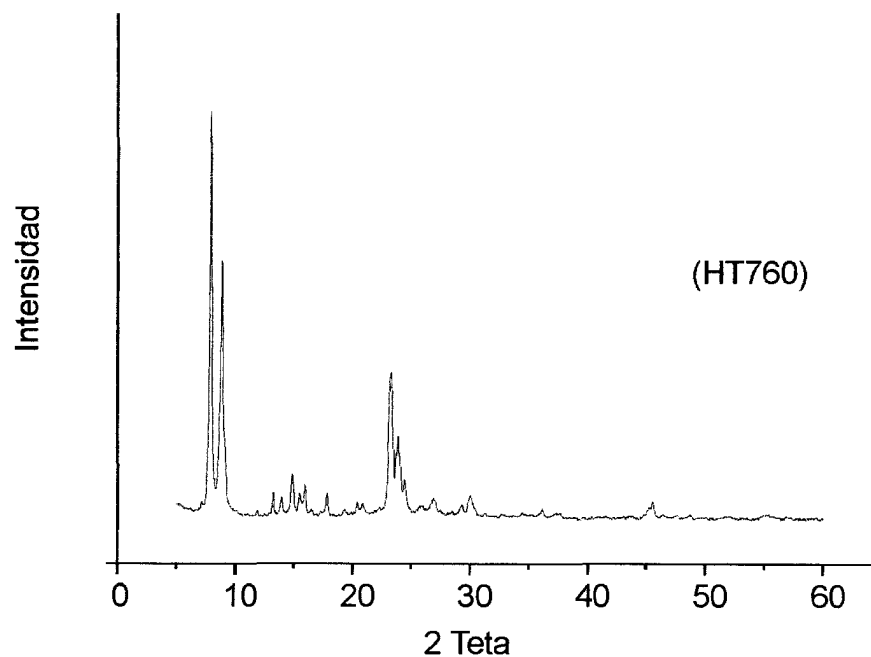


Figura F 52. Patrones de difracción de los sólidos HT760 y HT960.

Con el objeto de evaluar la calidad del indexado, se introdujo la figura de mérito

M_i [56,91,92] cuyo valor está dado por la ecuación:

$$M_i = \frac{Q_i}{2\Delta Q_i} \cdot \frac{1}{N_i} \quad \text{E 33}$$

Donde N_i es el número de líneas calculadas por encima de la línea i , Q_i es la magnitud del vector de dispersión [56] respecto a la línea i y ΔQ_i es la discrepancia entre el valor observado y el calculado.

Tabla T 12. Patrón de difracción del sólido NHT bajo una simetría monoclinica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,887	11,2006	100	1 0 0	7,910	11,1684	0,023
8,800	10,0405	71	0 0 1	8,825	10,0122	0,025
11,820	7,4811	1	-1 2 1	11,791	7,4991	-0,029
13,141	6,7318	3	-2 0 1	13,172	6,7160	0,031
13,879	6,3755	4	-2 1 1	13,879	6,3755	0,000
14,766	5,9945	7	1 0 1	14,793	5,9837	0,027
15,482	5,7188	3	-1 1 2	15,457	5,7281	-0,025
15,857	5,5844	6	2 0 0	15,857	5,5842	0,000
16,440	5,3876	1	-2 1 0	16,452	5,3838	0,012
17,715	5,0026	4	0 0 2	17,703	5,0061	-0,012
19,240	4,6094	1	-1 4 1	19,218	4,6147	-0,022
20,316	4,3677	1	-3 0 2	20,319	4,3670	0,003
20,780	4,2712	2	-3 1 2	20,790	4,2691	0,010
23,137	3,8411	56	1 0 2	23,140	3,8407	0,003
23,827	3,7314	34	-2 2 3	23,850	3,7279	0,023
24,346	3,6530	6	-3 1 3	24,346	3,6530	0,000
25,859	3,4426	1	-2 3 3	25,818	3,4480	-0,041
26,742	3,3309	3	-1 3 3	26,703	3,3357	-0,039
29,923	2,9837	1	-2 0 4	29,903	2,9856	-0,020
36,011	2,4920	1	-5 0 4	36,043	2,4899	0,032
37,086	2,4222	1	-5 2 1	37,086	2,4222	0,000
42,142	2,1425	5	-2 8 3	42,142	2,1425	0,000
45,386	1,9967	3	-1 10 0	45,417	1,9954	0,031

Figuras de mérito: $M(20) = 4,2$. Líneas indexadas: 23 de 23 ingresadas.

Tabla T 13. Patrón de difracción del sólido HT560 bajo una simetría monoclinica.

$2\theta_{obs}(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{calc}(^{\circ})$	$d_{calc}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,940	11,1259	100	-1 0 1	7,935	11,1327	-0,005
8,880	9,9502	62	0 0 1	8,872	9,9588	-0,008
11,900	7,4309	4	-1 2 1	11,886	7,4394	-0,014
12,540	7,0531	3	0 2 1	12,534	7,0565	-0,006
13,220	6,6918	9	-2 0 1	13,175	6,7143	-0,045
13,900	6,3659	7	-2 1 1	13,902	6,3652	0,002
14,800	5,9808	14	1 0 1	14,871	5,9523	0,071
15,540	5,6976	7	-1 1 2	15,523	5,7036	-0,017
15,920	5,5624	11	-2 0 2	15,909	5,5663	-0,011
17,800	4,9789	8	0 0 2	17,798	4,9794	-0,002
19,280	4,6000	4	1 4 0	19,445	4,5614	0,165
20,380	4,3541	7	-3 0 2	20,319	4,3670	-0,061
20,880	4,2509	6	-3 1 2	20,803	4,2664	-0,077
23,260	3,8211	45	1 0 2	23,271	3,8194	0,011
23,900	3,7202	24	-2 4 0	23,900	3,7202	0,000
24,400	3,6451	14	-3 1 3	24,376	3,6486	-0,024
25,560	3,4822	6	-3 2 0	25,577	3,4800	0,017
26,860	3,3166	8	1 3 2	26,881	3,3140	0,021
29,320	3,0437	6	1 4 2	29,404	3,0352	0,084
29,960	2,9801	9	-3 4 3	29,962	2,9799	0,002
31,260	2,8590	4	-2 6 2	31,252	2,8598	-0,008
36,100	2,4861	5	-5 0 4	36,049	2,4894	-0,051
45,120	2,0078	6	-4 8 2	45,184	2,0051	0,064

Figuras de mérito: $M(2\theta) = 2,9$. Líneas indexadas: 23 de 23 ingresadas.

Tabla T 14. Patrón de difracción del sólido HT760 bajo una simetría monoclinica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,940	11,1259	100	-1 0 1	7,950	11,1117	0,010
8,840	9,9951	63	0 0 1	8,870	9,9611	0,030
11,900	7,4309	3	-1 2 0	11,817	7,4827	-0,083
13,220	6,6918	7	-2 0 1	13,223	6,6905	0,003
13,940	6,3477	6	-2 1 1	13,929	6,3529	-0,011
14,860	5,9567	11	-1 0 2	14,876	5,9502	0,016
15,520	5,7049	8	1 1 1	15,517	5,7059	-0,003
15,940	5,5555	9	-2 0 2	15,939	5,5558	-0,001
16,460	5,3811	3	-2 1 2	16,532	5,3579	0,072
17,780	4,9845	7	0 0 2	17,794	4,9805	0,014
19,280	4,6000	4	1 4 0	19,249	4,6073	-0,031
20,380	4,3541	5	-3 0 2	20,384	4,3532	0,004
20,880	4,2509	5	-3 1 1	20,861	4,2548	-0,019
23,280	3,8178	34	1 0 2	23,279	3,8180	-0,001
23,920	3,7171	21	-2 2 3	23,918	3,7175	-0,002
24,400	3,6451	11	-3 1 3	24,411	3,6435	0,011
26,860	3,3166	6	0 0 3	26,829	3,3204	-0,031
29,340	3,0416	5	1 4 2	29,272	3,0485	-0,068
29,980	2,9781	7	0 3 3	29,965	2,9795	-0,015
33,720	2,6559	2	-2 7 1	33,721	2,6558	0,001
45,520	1,9911	5	0 0 5	45,493	1,9922	-0,027

Figuras de mérito: $M(20) = 4,1$. Líneas indexadas: 21 de 21 ingresadas.

Tabla T 15. Patrón de difracción del sólido HT960 bajo una simetría monoclinica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,980	11,0703	100	-1 0 1	7,928	11,1431	-0,052
8,880	9,9502	60	0 0 1	8,827	10,0094	-0,053
13,220	6,6918	10	0 3 0	13,150	6,7270	-0,070
13,980	6,3297	8	-2 1 1	13,864	6,3826	-0,116
14,920	5,9329	12	-1 0 2	14,834	5,9669	-0,086
15,560	5,6903	9	-1 1 2	15,473	5,7221	-0,087
15,980	5,5417	11	-2 0 2	15,894	5,5715	-0,086
17,880	4,9569	10	0 0 2	17,708	5,0047	-0,172
19,260	4,6047	7	1 4 0	19,282,	4,5995	022
20,400	4,3499	8	-3 0 2	20,294	4,3723	-0,106
22,240	3,9940	8	-2 0 3	22,170	4,0065	-0,070
23,340	3,8082	36	-1 5 0	23,411	3,7969	0,071
24,460	3,6363	21	-3 1 3	24,346	3,6530	-0,114
26,900	3,3117	14	-3 4 1	26,931	3,3080	0,031
29,400	3,0356	8	-4 2 3	29,390	3,0365	-0,010
30,180	2,9588	6	3 1 1	30,152	2,9615	-0,028
31,200	2,8644	8	-2 2 4	31,238	2,8610	0,038
34,320	2,6108	5	1 7 1	34,498	2,5977	0,178
45,560	1,9894	4	-3 0 6	45,571	1,9890	0,011

Figuras de mérito: $M(2\theta) = 0,9$. Líneas indexadas: 19 de 20 ingresadas.

Tabla T 16. Patrón de difracción del sólido NHT bajo una simetría ortorrómbica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,887	11,2006	100	1 0 1	7,914	11,1623	0,027
8,800	10,0405	71	0 2 0	8,812	10,0267	0,012
11,820	7,4811	1	2 1 1	11,833	7,4728	0,013
13,141	6,7318	3	3 0 0	13,176	6,7140	0,035
13,879	6,3755	4	3 1 0	13,898	6,3666	0,019
14,766	5,9945	7	3 0 1	14,744	6,0035	-0,022
15,482	5,7188	3	1 3 1	15,439	5,7348	-0,043
15,857	5,5844	6	2 0 2	15,866	5,5811	0,009
16,440	5,3876	1	2 1 2	16,473	5,3768	0,033
17,715	5,0026	4	0 4 0	17,677	5,0133	-0,038
19,240	4,6094	1	1 3 2	19,245	4,6083	0,005
20,316	4,3677	1	1 0 3	20,334	4,3638	0,018
20,780	4,2712	2	4 2 1	20,805	4,2661	0,025
23,137	3,8411	56	0 5 1	23,129	3,8425	-0,008
23,827	3,7314	34	2 4 2	23,839	3,7296	0,012
24,346	3,6530	6	1 3 3	24,339	3,6541	-0,007
25,859	3,4426	1	3 5 0	25,855	3,4431	-0,004
26,742	3,3309	3	3 5 1	26,709	3,3349	-0,033
29,923	2,9837	1	0 5 3	29,908	2,9852	-0,015
36,011	2,4920	1	2 5 4	36,008	2,4922	-0,003
37,086	2,4222	1	7 0 3	37,129	2,4195	0,043
42,142	2,1425	5	8 2 3	42,133	2,1430	-0,009
45,386	1,9967	3	3 6 5	45,376	1,9971	-0,010

Figuras de mérito: $M(20) = 3,8$. Líneas indexadas: 23 de 23 ingresadas.

Tabla T 17. Patrón de difracción del sólido HT560 bajo una simetría ortorrómbica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,940	11,1259	100	1 0 1	7,945	11,1184	0,005
8,880	9,9502	62	2 0 0	8,878	9,9521	-0,002
11,900	7,4309	4	2 1 1	11,914	7,4221	0,014
12,540	7,0531	3	2 2 0	12,527	7,0603	-0,013
13,220	6,6918	9	0 0 2	13,199	6,7024	-0,021
13,900	6,3659	7	0 1 2	13,921	6,3562	0,021
14,800	5,9808	14	0 3 1	14,808	5,9777	0,008
15,540	5,6976	7	3 1 1	15,532	5,7005	-0,008
15,920	5,5624	11	2 0 2	15,929	5,5592	0,009
17,800	4,9789	8	4 0 0	17,810	4,9760	0,010
19,280	4,6000	4	1 3 2	19,269	4,6026	-0,011
20,380	4,3541	7	1 0 3	20,353	4,3597	-0,027
20,880	4,2509	6	2 4 1	20,914	4,2440	0,034
23,260	3,8211	45	4 3 1	23,240	3,8244	-0,020
23,900	3,7202	24	2 4 2	23,893	3,7212	-0,007
24,400	3,6451	14	3 1 3	24,405	3,6443	0,005
25,560	3,4822	6	2 3 3	25,581	3,4794	0,021
26,860	3,3166	8	6 0 0	26,853	3,3174	-0,007
29,320	3,0437	6	5 3 2	29,297	3,0459	-0,023
29,960	2,9801	9	3 4 3	29,968	2,9793	0,008
31,260	2,8590	4	2 5 3	31,276	2,8576	0,016
36,100	2,4861	5	3 0 5	36,105	2,4857	0,005
45,120	2,0078	6	4 9 1	45,088	2,0091	-0,032

Figuras de mérito: $M(2\theta) = 5,4$. Líneas indexadas: 23 de 23 ingresadas.

Tabla T 18. Patrón de difracción del sólido HT760 bajo una simetría ortorrómbica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	%I	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,940	11,1259	100	1 0 1	7,949	11,1140	0,009
8,840	9,9951	63	2 0 0	8,861	9,9717	0,021
11,900	7,4309	3	2 1 1	11,915	7,4217	0,015
13,220	6,6918	7	0 0 2	13,218	6,6926	-0,002
13,940	6,3477	6	1 0 2	13,946	6,3449	0,006
14,860	5,9567	11	3 0 1	14,867	5,9539	0,007
15,520	5,7049	8	3 1 1	15,520	5,7049	0,000
15,940	5,5555	9	0 2 2	15,938	5,5562	-0,002
16,460	5,3811	3	2 1 2	16,547	5,3529	0,087
17,780	4,9845	7	0 4 0	17,784	4,9835	0,004
19,280	4,6000	4	3 1 2	19,323	4,5897	0,043
20,380	4,3541	5	1 0 3	20,380	4,3541	0,000
20,880	4,2509	5	1 1 3	20,866	4,2538	-0,014
23,280	3,8178	34	0 5 1	23,261	3,8209	-0,019
23,920	3,7171	21	4 2 2	23,961	3,7108	0,041
24,400	3,6451	11	3 1 3	24,419	3,6423	0,019
26,860	3,3166	6	5 3 1	26,886	3,3134	0,026
29,340	3,0416	5	3 5 2	29,309	3,0447	-0,031
29,980	2,9781	7	6 0 2	29,992	2,9770	0,012
33,720	2,6559	2	1 0 5	33,755	2,6532	0,035
45,520	1,9911	5	7 7 1	45,506	1,9917	-0,014

Figuras de mérito: $M(20) = 3,3$. Líneas indexadas: 21 de 21 ingresadas.

Tabla T 19. Patrón de difracción del sólido HT960 bajo una simetría ortorrómbica.

$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I%	hkl	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
7,980	11,0703	100	1 0 1	7,965	11,0916	-0,015
8,880	9,9502	60	2 0 0	8,900	9,9278	0,020
13,220	6,6918	10	0 0 2	13,231	6,6863	0,011
13,980	6,3297	8	1 0 2	13,965	6,3366	-0,015
14,920	5,9329	12	3 0 1	14,923	5,9318	0,003
15,560	5,6903	9	3 1 1	15,562	5,6896	0,002
15,980	5,5417	11	2 0 2	15,968	5,5458	-0,012
17,880	4,9569	10	4 0 0	17,854	4,9639	-0,026
19,260	4,6047	7	1 3 2	19,256	4,6055	-0,004
20,400	4,3499	8	1 0 3	20,403	4,3493	0,003
22,240	3,9940	8	1 2 3	22,251	3,9920	0,011
23,340	3,8082	36	5 0 1	23,348	3,8068	0,008
24,460	3,6363	21	3 1 3	24,460	3,6363	0,000
26,900	3,3117	14	5 3 1	26,910	3,3105	0,010
29,400	3,0356	8	5 4 1	29,403	3,0353	0,003
30,180	2,9588	6	1 3 4	30,184	2,9585	0,004
31,200	2,8644	8	2 3 4	31,197	2,8646	-0,003
34,320	2,6108	5	7 0 2	34,314	2,6113	-0,006
45,560	1,9894	4	0 10 1	45,565	1,9892	0,005

Figuras de mérito: $M(19) = 7,3$. Líneas indexadas: 19 de 20 ingresadas.

6.2.2.1 Evolución de los parámetros y el volumen de la celda unidad.

Los parámetros obtenidos, a partir del estudio de cada uno de los sólidos, se presentan en la tabla T 20. En simetría monoclinica no se observa una tendencia concreta, sin embargo en simetría ortorrómbica, ocurre una leve tendencia a la reducción de los parámetros de la celda unidad y por lo tanto, del volumen de la celda unidad, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento. Asimismo, se observa el desplazamiento de los picos a mayores valores de 2θ , tal como ocurriría en procesos en los que ocurre una reducción en las dimensiones de la celda unidad. En la figura F 53, se muestra el desplazamiento a mayores valores de 2θ , de los picos situados entre 20° y 30° 2θ , en los difractogramas de los sólidos estudiados. Este comportamiento, puede ser resultado de la salida del aluminio, fuera de la red cristalina y su sustitución por átomos de silicio, como resultado del tratamiento hidrotérmico.

Tabla T 20. Parámetros resultantes del refinamiento de la data proveniente de los difractogramas pertenecientes a los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960.

Simetrías	Archivos	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen (Å ³)
Monoclínica	NHT	13,432	20,280	12,041	123,74	2727,35
„	HT560	13,428	20,000	12,007	123,98	2574,68
„	HT760	13,380	20,254	12,003	123,92	2699,75
„	HT960	13,456	20,181	12,034	123,72	2718,11
Ortorrómbica	NHT	20,142	20,053	13,410	90,00	5416,39
„	HT560	19,904	20,036	13,405	90,00	5345,71
„	HT760	19,943	19,934	13,385	90,00	5321,25
„	HT960	19,857	20,116	13,373	90,00	5341,25

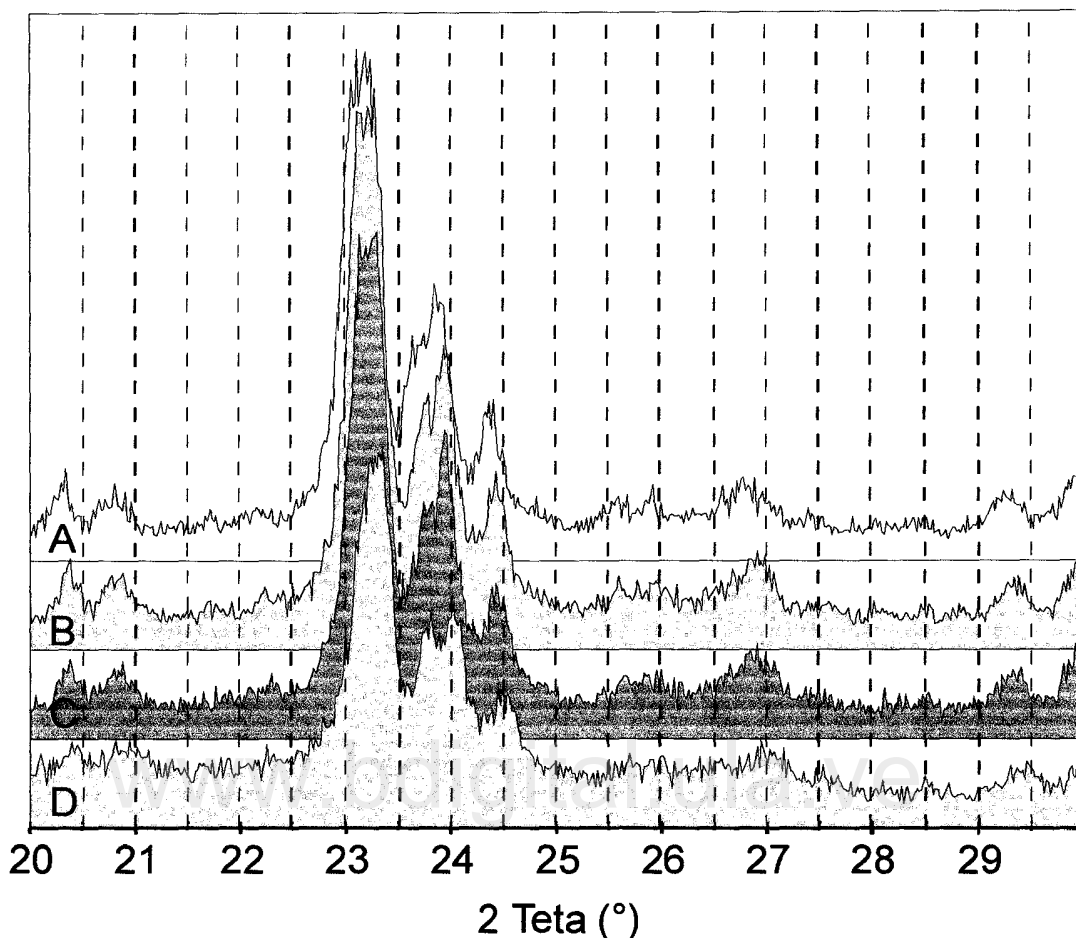


Figura F 53. Detalle, del desplazamiento de los picos difractométricos a mayores valores de 2θ , con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento: A) sólido NHT, B) Sólido HT560, C) Sólido HT760 y D) Sólido HT960.

6.2.2.2 Cristalinidad

Los valores de la cristalinidad, calculada a partir de los procedimientos A y B (ver sección 4.3.2.1), se muestran en la tabla T 21. Dichos valores, describen un comportamiento tipo “volcán” (Figura F 54), caracterizado por un incremento inicial, seguido de un decrecimiento, con el incremento de la temperatura del

tratamiento hidrotérmico. Ello sugiere la ocurrencia de un proceso de recristalización a temperaturas de hidrotratamiento inferiores a 560°C.

Tabla T 21. Cristalinidad sobre la base del área de los picos ubicados entre 22,5 y 25° 2 θ y la altura del pico en aproximadamente 24,3° 2 θ .

Sólido	%Crist. (Area)	%Crist. (Altura)
NHT	100	100
HT560	112	115
HT760	101	100
HT960	69	71

Area: picos ubicados entre 22,5 y 25° 2 θ . Altura: pico en aproximadamente 24,3° 2 θ .

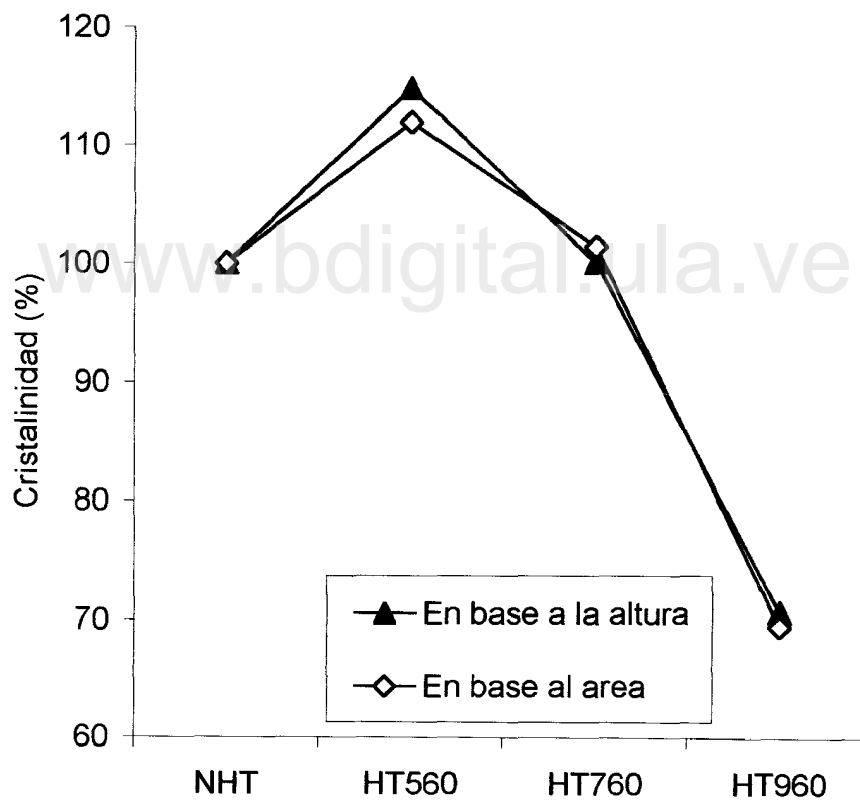


Figura F 54. Cristalinidad sobre la base del área de los picos ubicados entre 22,5 y 25° 2 θ y la altura del pico en aproximadamente 24,3° 2 θ .

6.2.2.3 Contenido de aluminio en la red

En el presente trabajo, se evaluó espaciamento Δ (ver sección 4.3.2.2) entre los picos cercanos a $45,0^\circ$ y $45,5^\circ$ 2θ (Tabla T 22), de los difractogramas pertenecientes a los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Se pudo observar que el contenido de aluminio reticular calculado a partir de Δ , presenta una clara reducción con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, lo cual es consistente con la salida del aluminio, fuera de la red cristalina como consecuencia del tratamiento hidrotérmico.

Tabla T 22. Contenido de aluminio determinado a partir de la reducción del espaciamento Δ entre los picos en A) $\approx 45,0^\circ$ y B) $\approx 45,5^\circ$ 2θ .

Sólido	Pico A ($^\circ$)	Pico B ($^\circ$)	Δ 2θ ($^\circ$)	% Al_2O_3 (P/P)
NHT	45,1	45,38	0,280	7,88
HT560	45,12	45,48	0,360	5,41
HT760	45,18	45,54	0,360	5,41
HT960	45,2	45,58	0,380	4,80

En resumen, la data difractométrica sugiere la presencia simultánea de las simetrías ortorrómbica y monoclinica. En simetría ortorrómbica, ocurre una leve tendencia a la reducción de los parámetros de la celda unidad y por lo tanto, del volumen de la celda unidad, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, lo cual coincide con el desplazamiento de los picos difractométricos a mayores valores de 2θ . Este comportamiento, puede ser

resultado de la salida del aluminio, fuera de la red cristalina y su sustitución por átomos de silicio, como resultado del tratamiento hidrotérmico.

Los valores de la cristalinidad, calculados sobre la base del área de los picos ubicados entre $22,5$ y $25^\circ 2\theta$ y la altura del pico, en aproximadamente $24,3^\circ 2\theta$, muestran un incremento inicial, seguido de un decrecimiento, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, lo cual sugiere la ocurrencia de un proceso de recristalización a temperaturas de hidrotratamiento inferiores a 560°C .

El contenido de aluminio, calculado a partir del espaciamiento Δ entre los picos en aproximadamente $45,0^\circ$ y aproximadamente $45,5^\circ 2\theta$, en los difractogramas pertenecientes a los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960, presenta una clara reducción con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, lo cual es consistente con la salida del aluminio, fuera de la red cristalina como consecuencia del tratamiento hidrotérmico.

6.2.3. Resonancia magnética nuclear ^{29}Si y ^{27}Al

El espectro de RMN ^{29}Si , de la zeolita NHT (Figura F 55), es característico de zeolitas con un alto contenido silícico: muestra un intenso pico alrededor de -100 ppm, asociado al entorno $\text{Si}(\text{OAl})$ [1,2,23]. Además, entre -95 y -80 ppm, se insinúa una serie de hombros, que debido a su baja intensidad, se podrían confundir con el ruido espectral, pero que más probablemente corresponden a los entornos $\text{Si}(\text{1Al})$, $\text{Si}(\text{2Al})$, $\text{Si}(\text{3Al})$ y $\text{Si}(\text{4Al})$ [1,2,23].

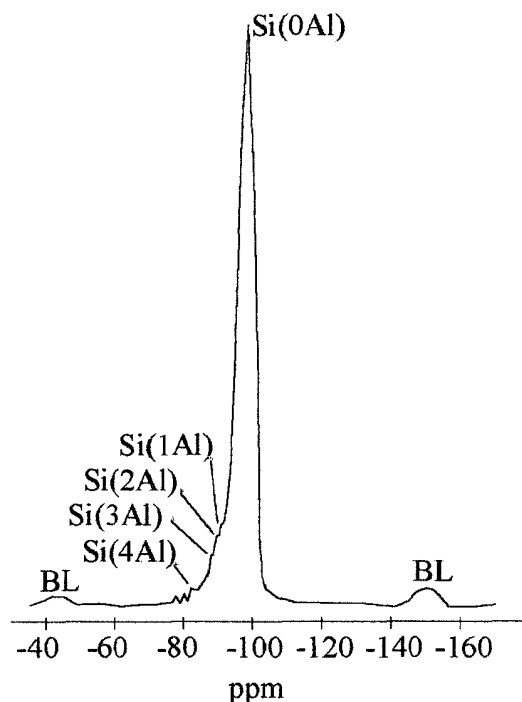


Figura F 55. Espectro de RMN ^{29}Si , de la zeolita NHT. BL: Bandas laterales.

Debido a la poca resolución espectral, el cálculo de la relación Si/Al reticular, basado en las áreas de los picos de los mencionados entornos, puede incluir un considerable error.

El espectro de RMN ^{27}Al de la zeolita NHT (Figura F 56), presenta una mejor resolución. Se distinguen claramente dos picos, centrados en 60 y 0 ppm, los cuales se asignaron respectivamente, de acuerdo con la literatura [1-3,7,15,48], a especies de aluminio tetraédrico reticular (Banda ATR), por una parte, y octaédrico extrarreticular (Banda AOE), por la otra. Un hombro cercano a los 30 ppm (Banda I), coincide con una señal, que se puede asignar a especies tetraédricas, aluminicas poliméricas [3]; o a especies pentacoordinadas, extrarreticulares de aluminio [48]. El pico de baja intensidad, centrado en 90 ppm, probablemente es

una banda lateral, y su contraparte probablemente está solapada por la señal centrada en 0 ppm.

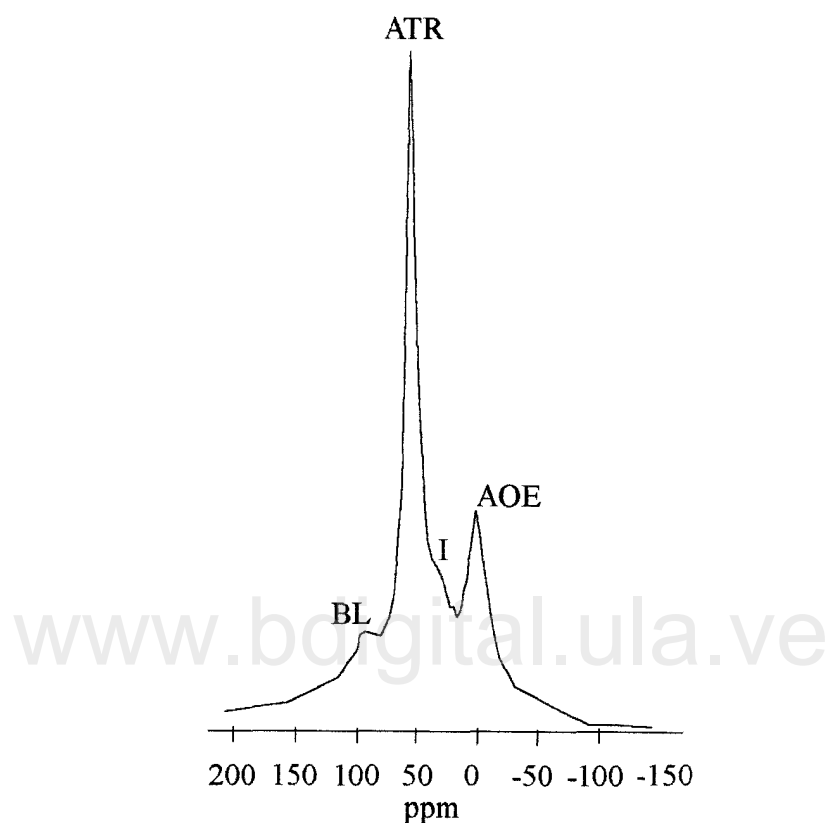


Figura F 56. Espectro de RMN ^{27}Al , de la zeolita NHT. BL: Bandas laterales. ATR: Aluminio tetraédrico reticular. AOE: Aluminio octaédrico extrarreticular. I: Aluminio extrarreticular no octaédrico.

La relación Si/Al reticular, calculada mediante la ecuación:

$$\text{Si/Al} = (\text{Si/Al})_{\text{global}} (r + 1)/r \quad \text{E 34}$$

Donde r es la relación entre las intensidades de los aluminios tetraédricos y octaédricos; varía entre 13 y 14, dependiendo del valor de la relación Si/Al global, tomado como representativo (ver tabla T 23). Estos valores de la relación Si/Al reticular, concuerdan bien con el valor cercano a 13, sugerido a raíz de los

resultados del análisis elemental (sección 6.2.6.) de la porción de zeolita NHT que fue sometida a tratamiento con una solución de HCl 1N (sólido NHTDS).

Tabla T 23. Relación Si/Al reticular, del sólido NHT, sobre la base de la data proveniente del espectro de RMN ^{27}Al .

Si/Al (Global)	Si/Al (reticular)
7,36 ^a	14,10
7,18 ^b	13,77
6,60 ^c	12,65

a: promedio global de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960; b: Promedio de los valores obtenidos por ICP y EDX para el sólido NHT; c: Valor obtenido a partir del análisis por ICP, para el sólido NHT.

Aparte de esto, el porcentaje de Al extrarreticular octaédrico, respecto al total de las especies tetraédricas reticulares y octaédricas extrarreticulares, es cercano a 48; concordando muy bien con el valor propuesto con base al análisis elemental del sólido NHTDS (sección 0).

En resumen, los resultados del análisis por espectroscopía de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si , sugieren que el material NHT de partida, ya poseía, antes de su sometimiento a un proceso hidrotérmico, una importante cantidad de aluminio extrarreticular; que probablemente juega un papel importante, en su peculiar comportamiento catalítico.

6.2.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)

En la figura F 57, que muestra los perfiles de TPD-NH₃ de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960, no usados en pruebas catalíticas, se observa la presencia de intensos picos, en la región (BT) de bajas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{C}$), cuya naturaleza no es clara. Se sospecha [3,93-96], que los sitios causantes de las señales de baja temperatura (BT) en los perfiles de TPD-NH₃ de zeolitas, son los principales portadores de la acidez Lewis; y que los sitios causantes de las señales de alta temperatura (AT), son los principales portadores de la acidez de Bronsted. Asimismo, varios autores [51-53] señalan, a las especies octaédricas extrarreticulares de aluminio, como las principales causantes de la acidez de Lewis; y al aluminio tetraédrico reticular, como el principal causante de la acidez de Bronsted. Se descarta la posibilidad, de que las señales tengan su origen en moléculas de agua adsorbida, ya que la mayor parte de la misma, debió ser eliminada mediante el pretratamiento con aire seco a 500°C durante una hora.

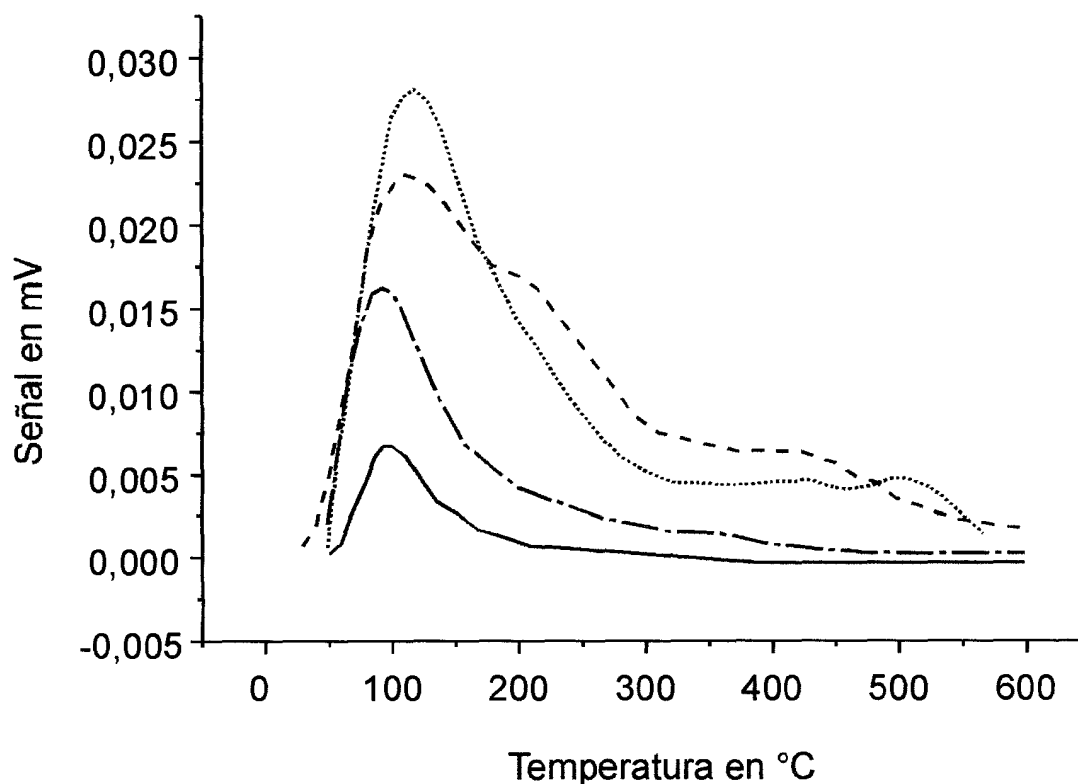


Figura F 57. Perfiles de TPD-NH₃, de los sólidos NHT (---), HT560 (.....), HT760 (- - -) y HT960 (—).

A partir de la valoración del amoníaco desorbido, por titulación con HCl $\approx 0,00703$ N y de las áreas de cada perfil de TPD, se determinaron los miliequivalentes por gramo de catalizador, de los sitios ácidos fuertes y débiles; tomando como fuertes, a aquellos sitios que originan las señales por encima de los 300°C (región AT), en los perfiles de TPD-NH₃, y como débiles, a los sitios que originan señales debajo de 300°C (región BT).

Como se observa en la figura F 58 y la tabla T 24, el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, se acompaña de una clara disminución del número de miliequivalentes; tanto de sitios ácidos débiles como fuertes. También destaca la alta proporción de sitios ácidos débiles, respecto a los fuertes.

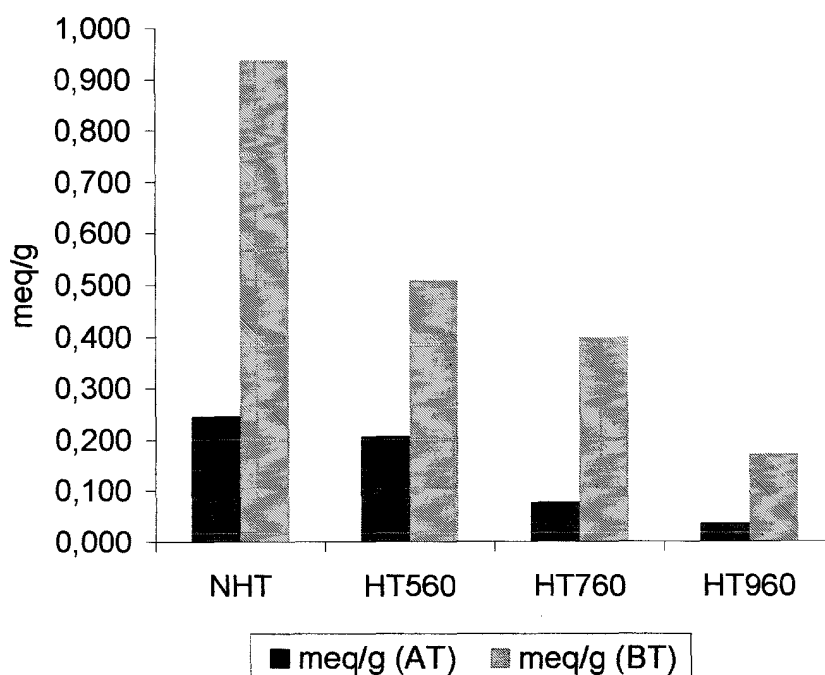


Figura F 58. Efecto de la temperatura de hidrotratamiento, sobre la concentración de sitios ácidos fuertes (AT) y débiles (BT).

Tabla T 24. Relación Si/Al y concentración de sitios ácidos en los sólidos estudiados.

MUESTRA	Si/Al ^a	meq/g (AT)	meq/g (BT)
NHT	7,18	0,246	0,937
HT560	7,48	0,208	0,508
HT760	7,30	0,077	0,397
HT960	7,44	0,036	0,170
NHTDS	13,07	0,273	0,612

a: Atómica total, por análisis elemental (sección 6.2.6.); AT y BT: miliequivalentes por gramo de catalizador calculados, respectivamente a partir de las áreas en $T > 300^{\circ}\text{C}$ y $T < 300^{\circ}\text{C}$, dentro de cada perfil de TPD.

Estos resultados, parecen concordar con los obtenidos, mediante la aplicación de la espectroscopía IR por adsorción de piridina (sección 6.2.5.2), que muestran la disminución del número de sitios Bronsted y Lewis, con el incremento de la

temperatura de hidrotratamiento, y la mayor proporción de sitios Lewis respecto a los de Bronsted. Pero no parecen concordar con el incremento de la acidez de Lewis, a expensas de la acidez de Bronsted, que frecuentemente se asocia con los procesos de desaluminación hidrotérmica [16]. En lugar de ello, se observa una más rápida disminución, del número de miliequivalentes de sitios ácidos débiles, que de sitios ácidos fuertes, respecto al aumento de la temperatura de hidrotratamiento. Una hipótesis, que podría explicar tal comportamiento, es la creciente conversión, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, de las especies octaédricas extrarreticulares de aluminio, en especies poliméricas extrarreticulares de escasa acidez [14,15,51-53].

Una porción de la zeolita NHT sin usar, se sometió a un tratamiento con HCl 1N, con el objeto de eliminar cualquier material amorfo, incluyendo la posible presencia de especies extrarreticulares de aluminio (Ver sección 5.3.7.).

En la tabla T 24 (filas 1 y 5), y las figuras F 59 y F 60, se observa que el número de miliequivalentes de sitios fuertemente ácidos en la zeolita NHT, antes y después del tratamiento con HCl 1N, no varía grandemente; mientras que el número de miliequivalentes de sitios débilmente ácidos, disminuyó sensiblemente. El comportamiento, es consistente con la posible eliminación, al menos parcial, de especies extrarreticulares de aluminio. No se puede descartar, la posible presencia de especies extrarreticulares tetraédricas de aluminio, las cuales poseen un escaso o nulo carácter ácido. La presencia de dichas especies, sería difícil de detectar, mediante la sola aplicación de un experimento de TPD-NH₃.

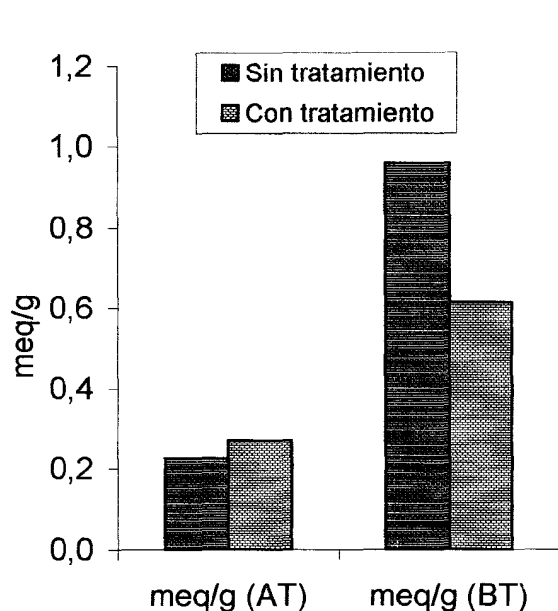


Figura F 59. Efecto del tratamiento de la zeolita NHT con HCl 1N.

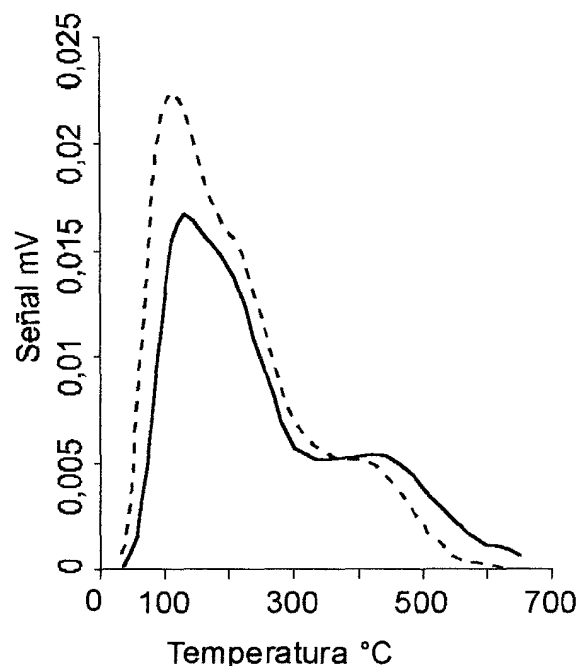


Figura F 60. Efecto del tratamiento con HCl 1N, sobre el perfil de TPD-NH₃ de la zeolita NHT: Antes del tratamiento (---); después del tratamiento (—).

6.2.5. Espectroscopia Infrarroja

Con el objeto de evaluar el efecto de las condiciones de hidrotratamiento, sobre la fuerza y proporción de los sitios ácidos, de Bronsted y de Lewis, grupos OH reticulares y cristalinidad del catalizador, se procedió al estudio por espectroscopía IR de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Dichos espectros IR fueron obtenidos bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 5.3.5. . Los resultados se muestran en las próximas secciones.

6.2.5.1 Comportamiento de los grupos OH reticulares

Como se señaló en la sección 4.3.1.1.2, en la región IR del espectro electromagnético existen al menos dos bandas, que permiten identificar la

presencia de dichos grupos reticulares. Son estas: las bandas cercanas a 3740 cm^{-1} (Grupos silanoles) y a 3610 cm^{-1} (Grupos OH en puente). La observación de los cambios que ocurren en la intensidad, forma y posición de tales bandas, puede proveer importante información sobre las características químicas del catalizador.

6.2.5.1.1 Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre los OH reticulares

En los espectros IR tomados de pastillas autosoportadas, de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960 (Figura F 61) no se observa una variación significativa del área ni de la posición del pico perteneciente a los grupos OH silanoles ($\approx 3740\text{ cm}^{-1}$), lo cual contrasta con la fuerte disminución del pico perteneciente a los grupos OH en puente ($\approx 3613\text{ cm}^{-1}$). También se observa un leve desplazamiento, de este último pico, a menores longitudes de onda, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

El comportamiento de los grupos OH en puente, puede estar asociado con la salida del aluminio fuera de la red cristalina de la zeolita, durante el tratamiento hidrotérmico.

La disminución en el número de átomos reticulares de aluminio, conduce a la disminución del número de grupos OH en puente. Probablemente, también ocurre el debilitamiento de los enlaces O-H que origina el desplazamiento, a menores números de onda, de las bandas de vibración por alargamiento. El mismo comportamiento ha sido observado en sistemas similares [3].

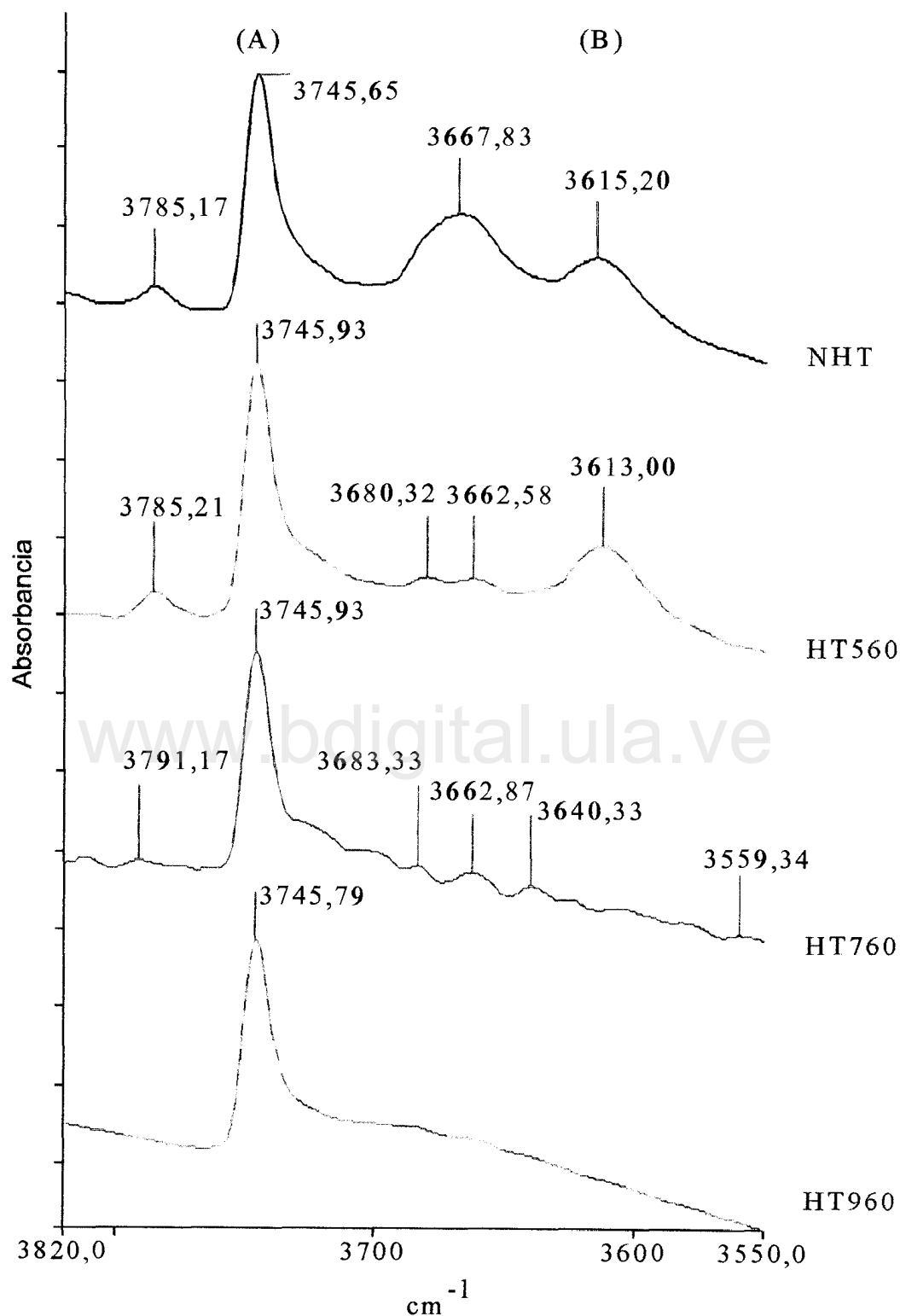


Figura F 61. Espectros IR, en la región del alargamiento O-H de los grupos OH reticulares de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. A) Grupos silanoles. B) Grupos OH en puente.

En el espectro IR de la zeolita NHT (Figura F 61), las bandas cercanas a 3667 y 3785 cm^{-1} , presentan similitud con las bandas asociadas a las vibraciones por alargamiento simétrico y asimétrico de los enlaces O-H de la molécula de agua libre, respectivamente en 3652 y 3756 cm^{-1} [97]. En los espectros de las zeolitas HT560, HT760 y HT960, dichas bandas muestran un comportamiento que parece apuntar a la disminución de su intensidad, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

Una banda cercana a 3670 cm^{-1} fue asignada por varios autores [98-100] al agua adsorbida en forma molecular, mientras que otros consideran que su origen se debe a la presencia de especies Al-OH extrarreticulares [99,101]. Nuestros resultados no favorecen esta última posibilidad, por cuanto la rápida desaparición de dicha banda, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, estaría en contradicción con el aumento de la presencia de especies extrarreticulares de aluminio que debería ocurrir bajo las mismas condiciones.

Adicionalmente, existe un pequeño pico cercano a 1620 cm^{-1} : En la figura F 62 se representan los espectros resultantes de la sustracción del espectro correspondiente a la zeolita HT960 (donde el pico cercano a 1620 cm^{-1} , está ausente), de los espectros pertenecientes a las zeolitas NHT y HT560. En dicha figura se destaca la banda en 1620 cm^{-1} , cuya intensidad es mayor en la zeolita NHT; pero que se reduce en el espectro HT560-HT960 y está ausente del espectro HT760-HT960. Dicha banda coincide bien con la originada por la deformación en tijera de la molécula de agua en estado libre, aproximadamente en 1595 cm^{-1} . Una banda similar fue asignada por Védrine y colaboradores [102] a la

deformación en tijera de la molécula de agua fisisorbida sobre la superficie zeolítica.

Los resultados sugieren, que las bandas cercanas a 3667, 3785 y 1620 cm^{-1} , pueden tener su origen en moléculas de agua [97-101], que no fueron totalmente eliminadas, durante el pretratamiento de la muestra a 500°C. Este comportamiento se observó en sistemas similares [98,102]. En tal caso, la disminución de la intensidad de dichas bandas, podría tener su explicación en el incremento del carácter hidrofóbico de la zeolita, que acompaña la salida del aluminio fuera de la red cristalina, por efecto del hidrotratamiento.

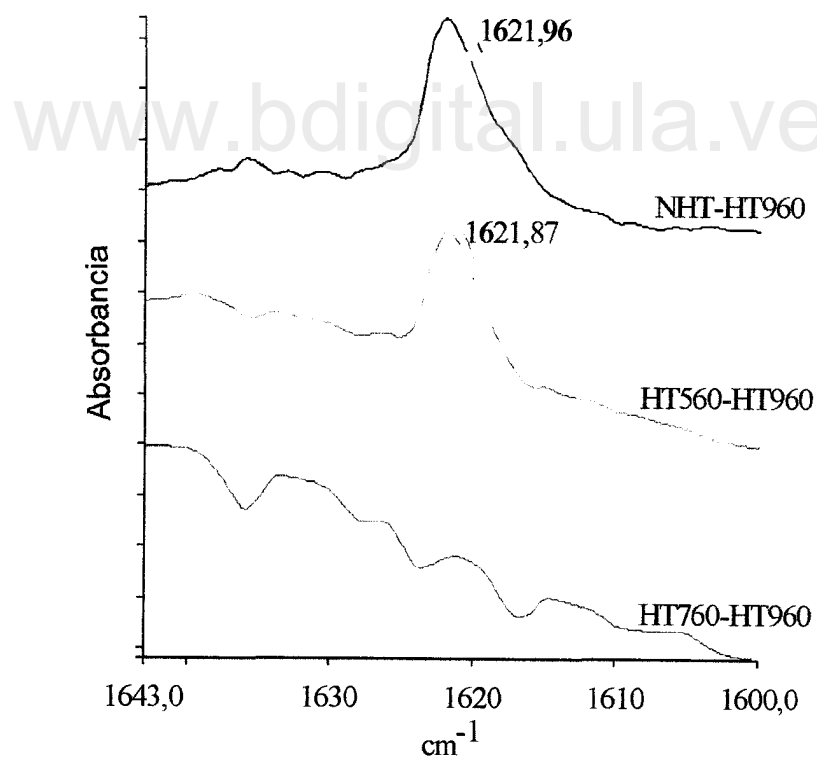


Figura F 62. Resultado de la sustracción del espectro IR correspondiente a la zeolita HT960, de los espectros correspondientes a las zeolitas NHT, HT560 y HT760.

6.2.5.1.2 Reparición de las bandas de los grupos OH reticulares con el incremento de la temperatura de desorción de la piridina

Se procedió a la adsorción de piridina sobre cada uno de los sólidos estudiados. Luego se registró la reaparición de las bandas OH reticulares con la desorción de piridina, cuando la temperatura fue incrementada de 100 a 500°C. La reaparición en el espectro de la zeolita NHT, del pico asociado a la vibración por alargamiento O-H en grupos OH en puente ($\approx 3615\text{ cm}^{-1}$), sólo ocurrió después de someter dicha zeolita a 400°C. Sin embargo, el pico cercano a 3673 cm^{-1} no desapareció, si bien su intensidad disminuyó levemente, con la adsorción de piridina. Tal comportamiento sugiere que este último pico está asociado a estructuras de escasa acidez que bien pueden ser, moléculas de agua “atrapadas” en la estructura zeolítica. Esta última observación contrasta con el hecho de que la banda cercana a 3785 cm^{-1} (presumiblemente originada por el alargamiento asimétrico O-H, del agua fisisorbida) no fue visible en ninguno de los espectros obtenidos para este sólido particular (Figura F 63); probablemente debido a la remoción de moléculas de agua accesibles a la molécula de piridina.

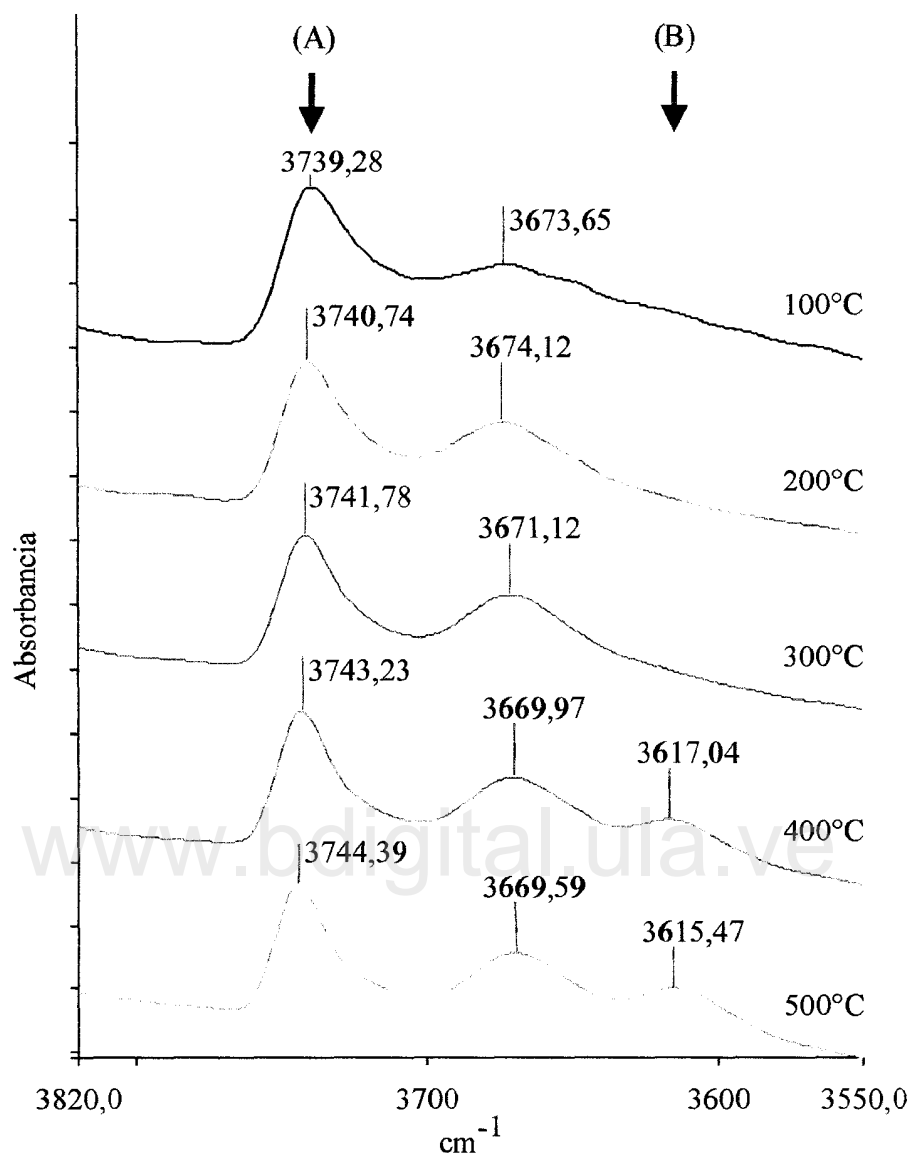


Figura F 63. Reaparición de las bandas de los grupos OH reticulares: A) silanoles y B) en puente, con el incremento de la temperatura de desorción de piridina en la zeolita NHT.

La banda asociada a los grupos OH en puente en la zeolita HT560 (Figura F 64) al igual que en la zeolita NHT, reaparece a temperaturas iguales o mayores de 400°C. También se observa una “barriga” a 100°C, centrada en 3659 cm⁻¹, que puede ser originada por el establecimiento de un puente de hidrógeno entre las

moléculas de piridina y algunos grupos OH silanoles. La rápida desaparición de dicha barriga, con el incremento de la temperatura de desorción apoya dicha presunción.

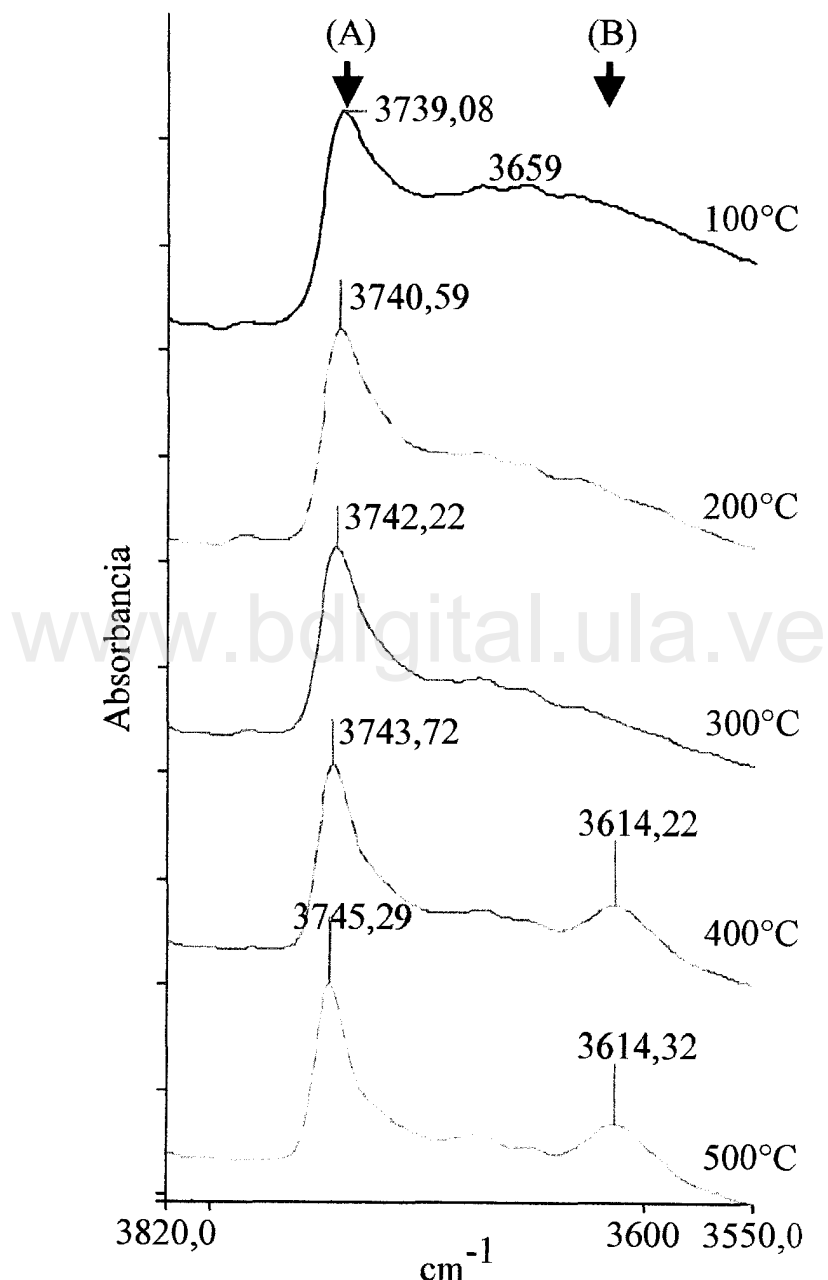


Figura F 64. Reparición de las bandas de los grupos OH reticulares: A) silanoles y B) en puente, con el incremento de la temperatura de desorción de piridina en la zeolita HT560.

En los espectros IR de las zeolitas HT760 y HT960, de la desorción de la piridina a distintas temperaturas (Figura F 65), como era de esperar (ver sección 6.2.5.1.1) está ausente la banda asociada a los grupos OH en puente, al tiempo de que la banda originada en los grupos OH silanoles permanece prácticamente inalterada.

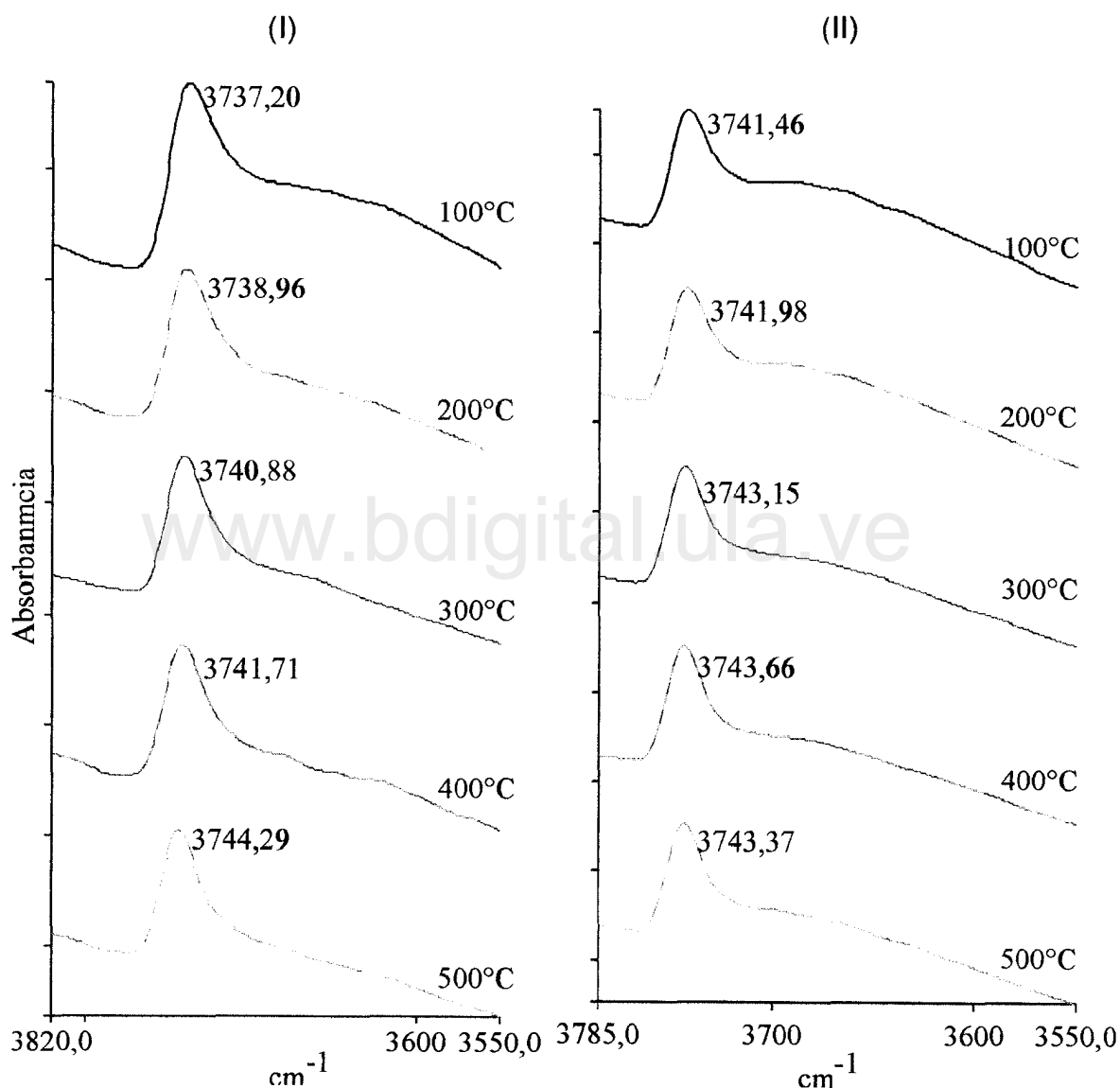


Figura F 65. Espectros IR, de piridina adsorbida a temperaturas crecientes, de los sólidos I) HT760 y II) HT960.

6.2.5.2 Efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre la acidez de Bronsted y de Lewis

En la figura F 66 se representan los espectros IR resultantes de la adsorción de piridina, a 200°C, sobre las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

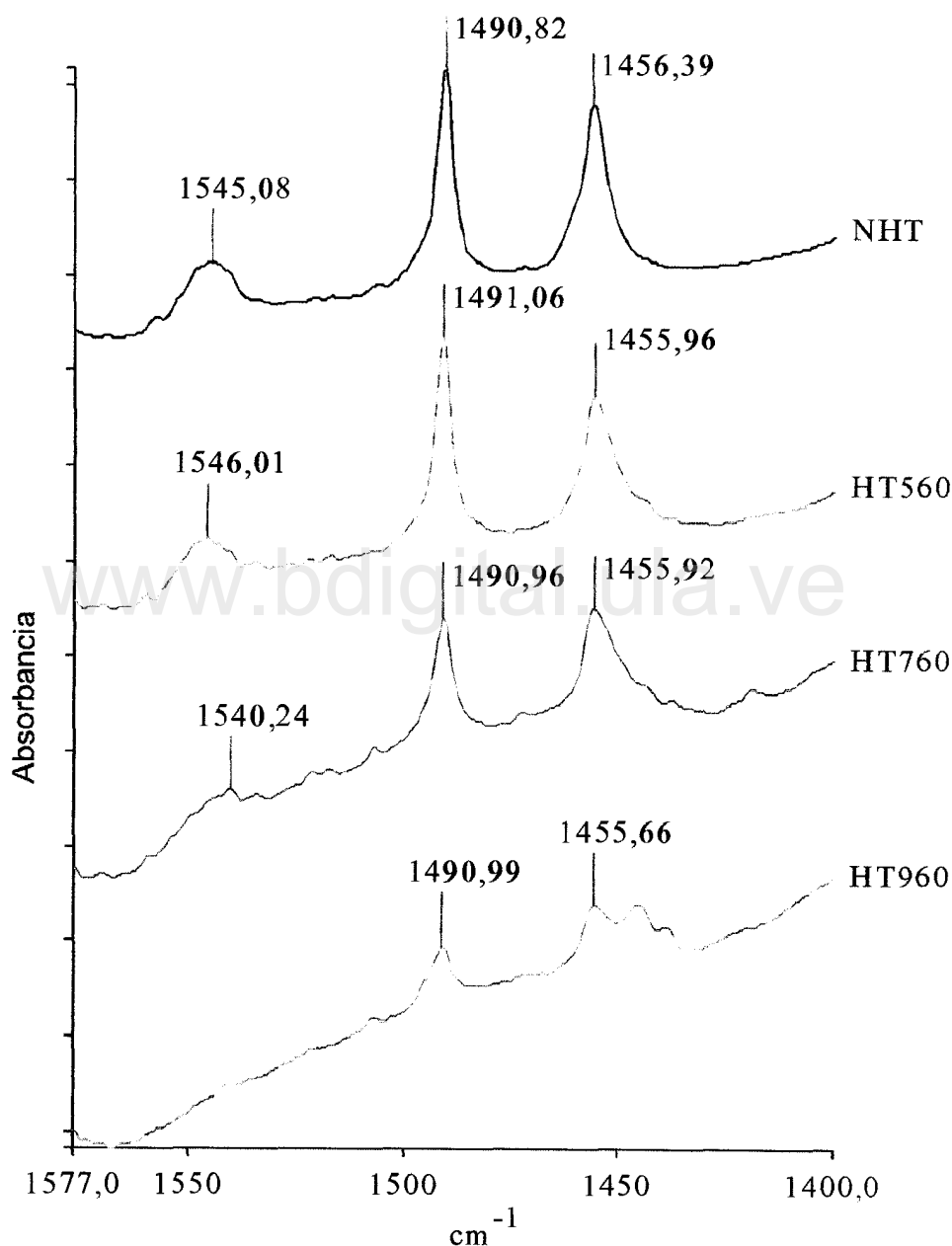


Figura F 66. Espectros resultantes de la adsorción de piridina, a 200°C, sobre las zeolitas NHT, HT560, HT760 y HT960.

En la misma se observa una clara disminución, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, en la intensidad de los picos ubicados entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Destacan los picos cercanos a 1450 y 1540 cm^{-1} , que respectivamente se originan, en moléculas de piridina, coordinadas covalentemente a los sitios ácidos de Lewis; y en los iones piridinio, resultantes de la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Bronsted. La figura F 67, muestra el efecto de la temperatura de hidrotratamiento sobre las absorbancias, de las bandas cercanas a 1450 y 1540 cm^{-1} , observadas en los espectros IR de la figura F 66.

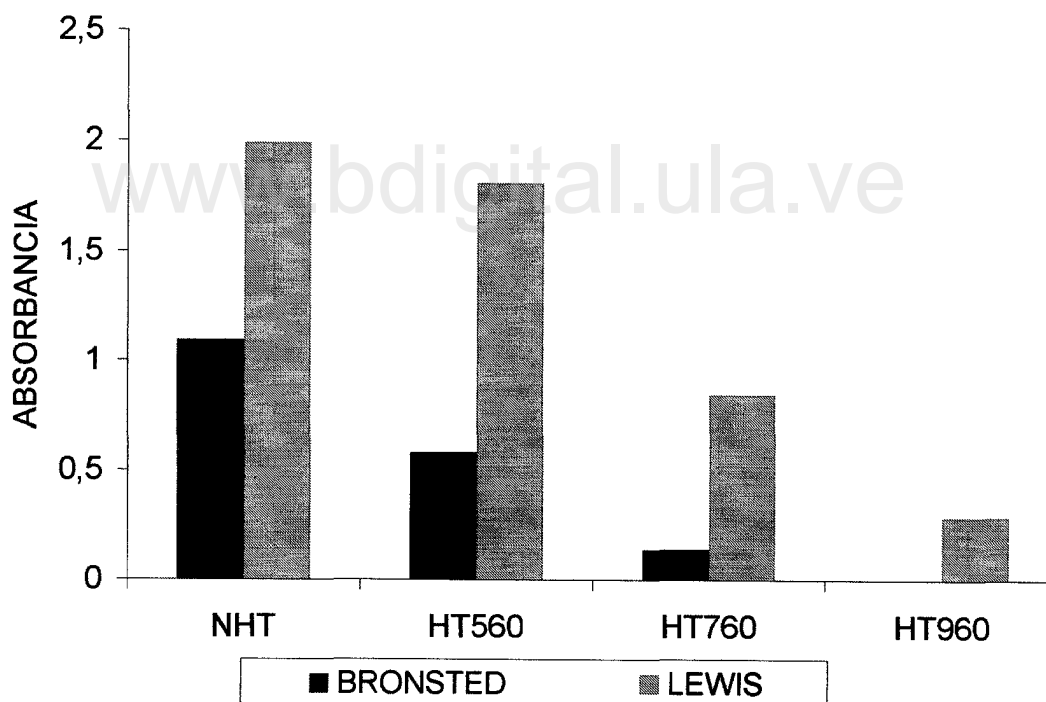


Figura F 67. Efecto de la temperatura de hidrotratamiento, sobre las absorbancias de las bandas de IR-Piridina, cercanas a 1540 cm^{-1} (Piridina-Bronsted) y 1450 cm^{-1} (Piridina-Lewis).

Con el fin de estimar las concentraciones de los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, presentes en especies zeolíticas; los autores han propuesto [103], una variedad de coeficientes de extinción ϵ_B y ϵ_L , basados en las absorbancias de las bandas, cercanas a 1540 y 1450 cm^{-1} , de los espectros IR de piridina adsorbida. Lamentablemente, existe mucha dispersión, derivada de diferencias en las condiciones (a veces muy sutiles), bajo las cuales se obtuvieron dichos coeficientes. A pesar de ello, la proporción ϵ_L/ϵ_B , es mucho menos sensible a cambios en las condiciones experimentales, que los coeficientes ϵ_L y ϵ_B , por separado. Bajo estas consideraciones, Robb y colaboradores [104] propusieron el valor de 0,7 como la razón ϵ_L/ϵ_B más adecuada para la determinación de la relación C_B/C_L entre los sitios ácidos de Bronsted y Lewis, en catalizadores MFI con relaciones Si/Al superiores a 7,5.

Computando los valores de la relación A_B/A_L entre las absorbancias de las bandas, cercanas a 1540 y 1450 cm^{-1} , e introduciendo dichos valores en la ecuación E 35, donde la relación ϵ_L/ϵ_B es la proporción entre los coeficientes de extinción asociados con las bandas en 1450 y 1540 cm^{-1} , fue posible calcular la proporción C_B/C_L entre los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, en las zeolitas estudiadas. Dichas proporciones se resumen en la tabla T 25.

$$C_B/C_L = (\epsilon_L/\epsilon_B) \cdot (A_B/A_L) \quad \text{E 35}$$

Tabla T 25. Proporción C_B/C_L entre los números de sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, en las zeolitas estudiadas.

SOLIDOS	C_B/C_L
NHT	0,384
HT560	0,224
HT760	0,116
HT960	0,000

El decrecimiento en la proporción C_B/C_L , puede tener su origen en la salida del aluminio tetraédrico, fuera de la red cristalina o la disminución de la accesibilidad de las moléculas de piridina a los sitios ácidos más internos. Este comportamiento se observó en sistemas similares [102].

6.2.5.3 Estudio del orden estructural

La aplicación de la espectroscopía IR, a los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960, preparados en la forma de pastillas de KBr, condujo a espectros muy similares entre sí (Figura F 68). Sin embargo, una observación detallada, permite constatar que existen pequeñas diferencias en la posición e intensidad relativa de sus bandas (Figura F 69).

Frecuentemente se utiliza la proporción entre las absorbancias integradas de las bandas cercanas a 550 cm^{-1} y 450 cm^{-1} , como un criterio aceptable de cristalinidad (sección 4.3.1.1.2). Sin embargo, debido a la imposibilidad instrumental de resolver apropiadamente la banda cercana a 450 cm^{-1} , se utilizó la proporción entre las absorbancias integradas de las bandas cercanas a 550 y 800 cm^{-1} . Esta última banda se origina del alargamiento simétrico interno de los tetraedros TO_4 . Los valores de la cristalinidad, obtenidos a partir de la proporción entre las áreas

de dichas bandas (Tabla T 26), presenta un comportamiento tipo “volcán” caracterizado por un incremento inicial, seguido de un decrecimiento, a temperaturas crecientes de hidrotratamiento (Figura F 70). Dicho comportamiento coincide bien con el de los valores de la cristalinidad, estimados por Difracción de Rayos-X (sección 6.2.2.2).

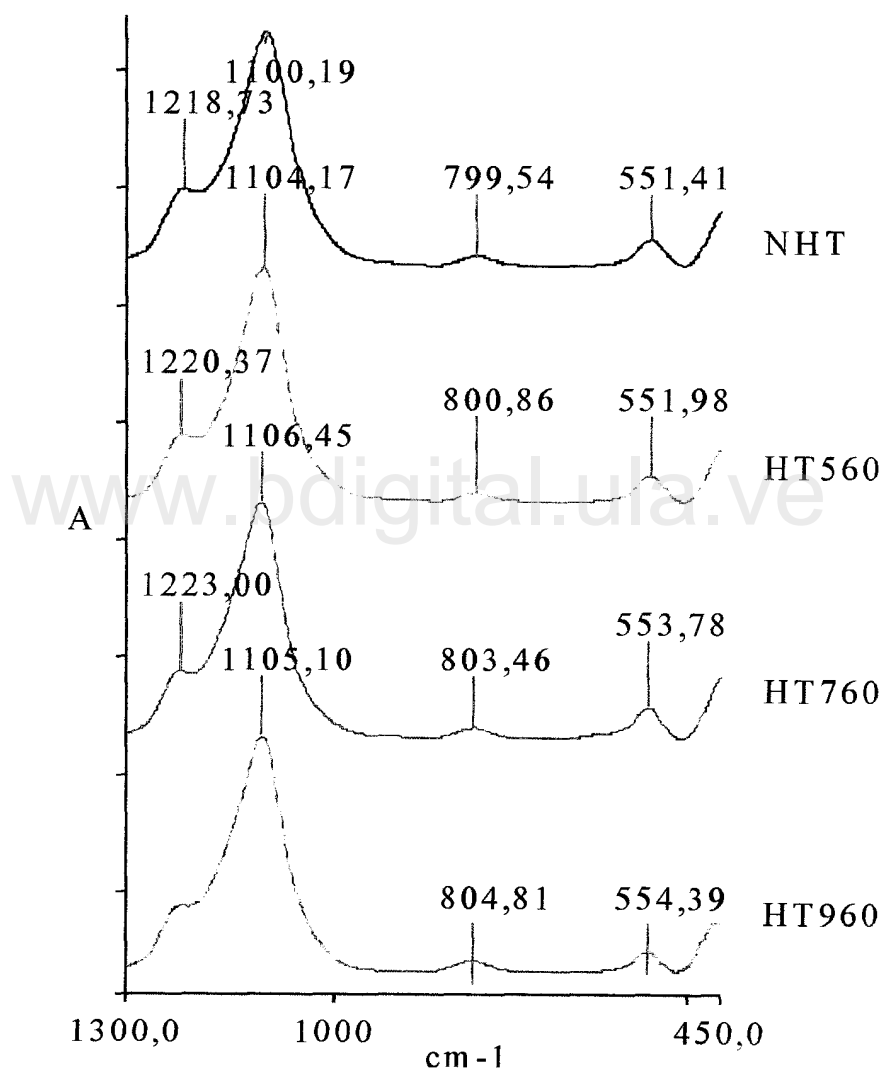


Figura F 68. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1300 a 450 cm^{-1} , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960.

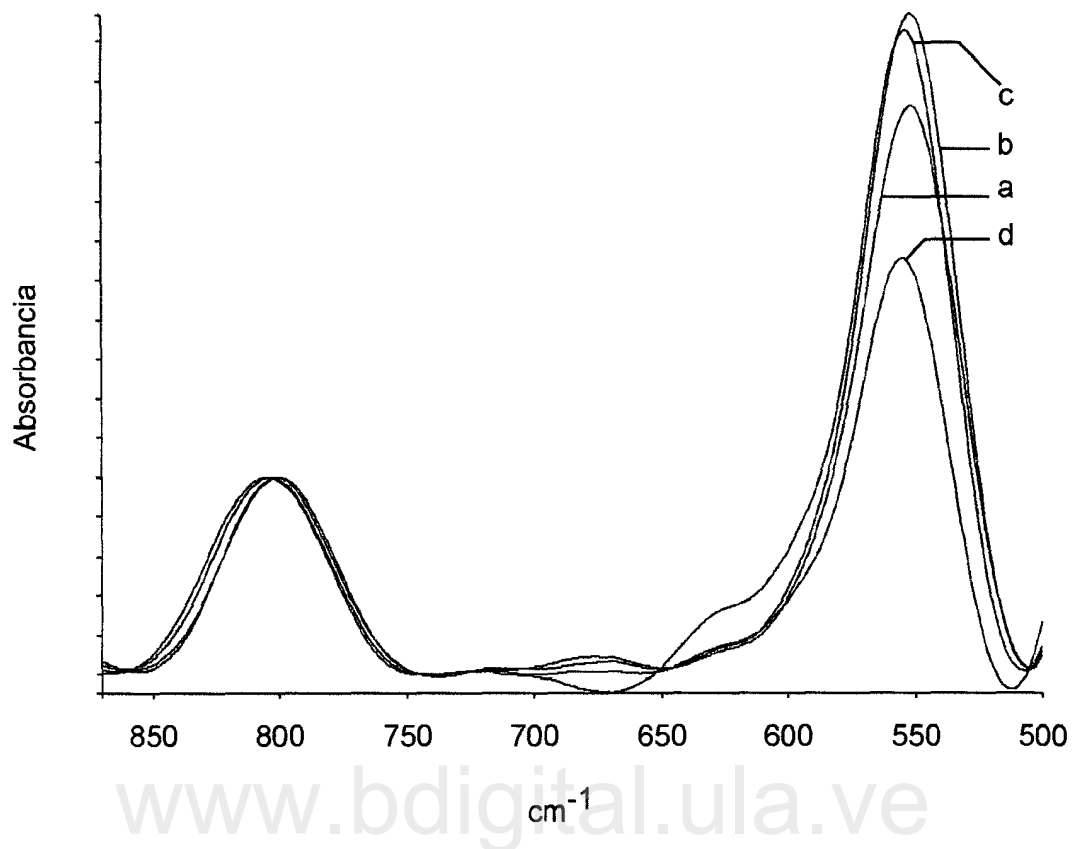


Figura F 69. Superposición de los espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 870 a 500 cm^{-1} , de los sólidos a) NHT, b) HT560, c) HT760 y d) HT960.

Tabla T 26. Cristalinidad relativa, de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Calculada a partir de la proporción A/C, entre las áreas integradas de las bandas cercanas a 550 cm^{-1} (A) y 800 cm^{-1} (C).

SOLIDO	A/C	%CRISTALINIDAD RELATIVA
NHT	2,51	100
HT560	2,93	117
HT760	2,67	106
HT960	1,63	65

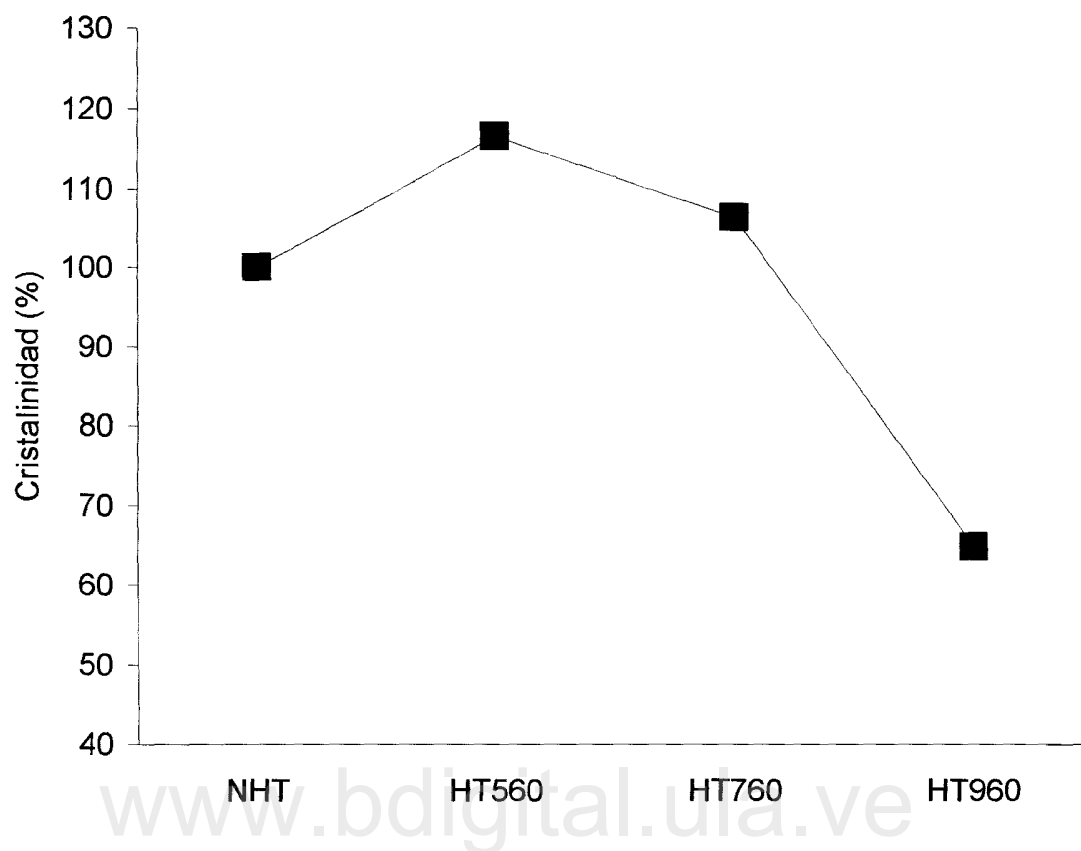


Figura F 70. Cristalinidad de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960. Calculada a partir de la proporción, entre las áreas integradas de las bandas cercanas a 550 cm^{-1} y 800 cm^{-1} .

En la tabla T 27 se muestran las posiciones en el espectro IR, de las bandas cercanas a 550 cm^{-1} y 800 cm^{-1} ; que presentan un corrimiento a mayores números de onda, con el incremento la temperatura de hidrotratamiento. Ello concuerda con la evidencia obtenida por otras técnicas de análisis, de una disminución en el contenido de aluminio reticular, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

Tabla T 27. Posiciones de las bandas IR cercanas a 544 cm^{-1} y 790 cm^{-1} .

SOLIDO	Posición de las bandas en cm^{-1}	
	552	801
NHT	552	801
HT560	552	801
HT760	554	804
HT960	555	805

6.2.5.4 Estudio de los catalizadores usados en pruebas catalíticas.

La inspección de los espectros obtenidos, mediante la aplicación de la técnica de la pastilla de KBr (Figura F 71), no provee evidencia sobre la presencia de importantes cantidades de residuos de hidrocarburos sobre las zeolitas, como resultado de su uso en pruebas catalíticas. Ello no significa necesariamente, la inexistencia de tales residuos, sino que la cantidad de los mismos está por debajo del umbral de sensibilidad del equipo; como se deduce del aspecto grisáceo, que adquirieron los sólidos después de ser usados, en contraste con su apariencia blanquecina original.

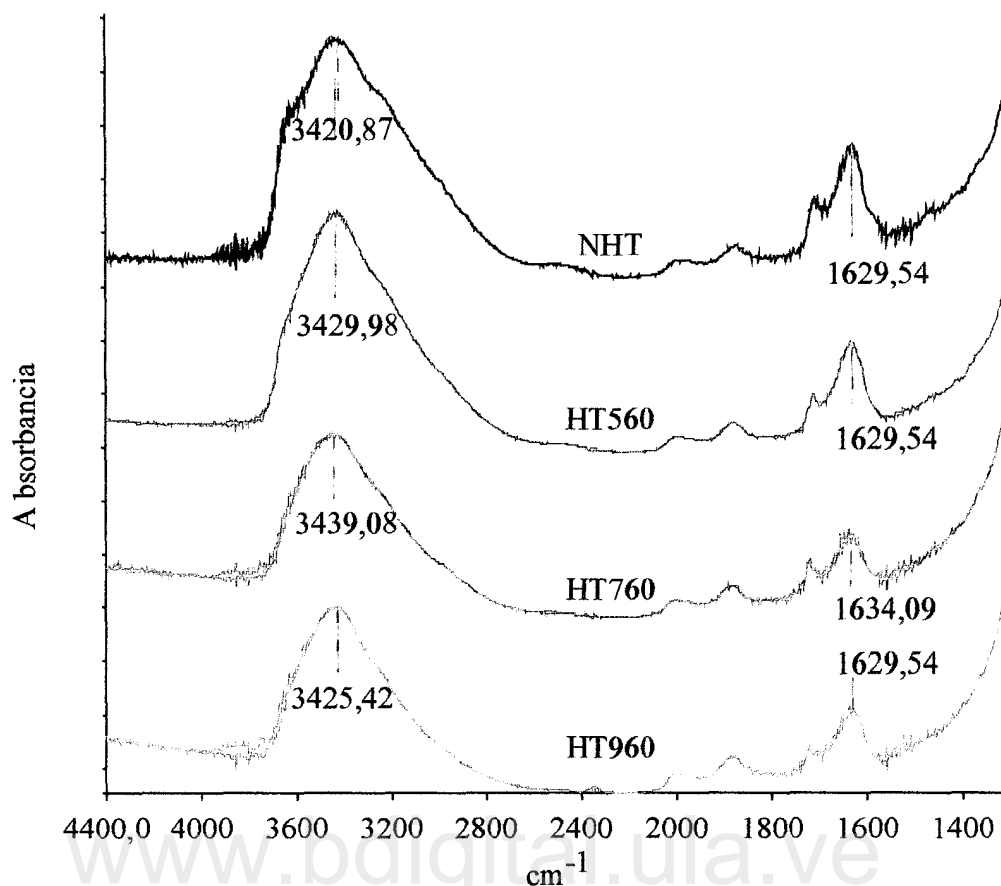


Figura F 71. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1300 a 4400 cm^{-1} , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960; después de ser usados en las pruebas catalíticas.

Entre 3714 y 3000 cm^{-1} , se observa una intensa barriga, correspondiente a las vibraciones de alargamiento de las moléculas de agua fisisorbida. No se observa la banda cercana a 3740 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de alargamiento O-H de los grupos silanoles; probablemente, debido a la interacción por puente de hidrógeno con las moléculas de agua fisisorbida, que pueden provocar el desplazamiento de dicha banda a menores números de onda.

Una banda cercana a los 1630 cm^{-1} , cuya intensidad decrece con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento (Figura F 72), se origina probablemente, en

el agua fisisorbida. Esta banda, no se debe confundir con la llamada “banda de coque” que normalmente aparece cerca de 1600 cm^{-1} , ya que la misma también aparece en los espectros de los sólidos no usados (no se muestra).

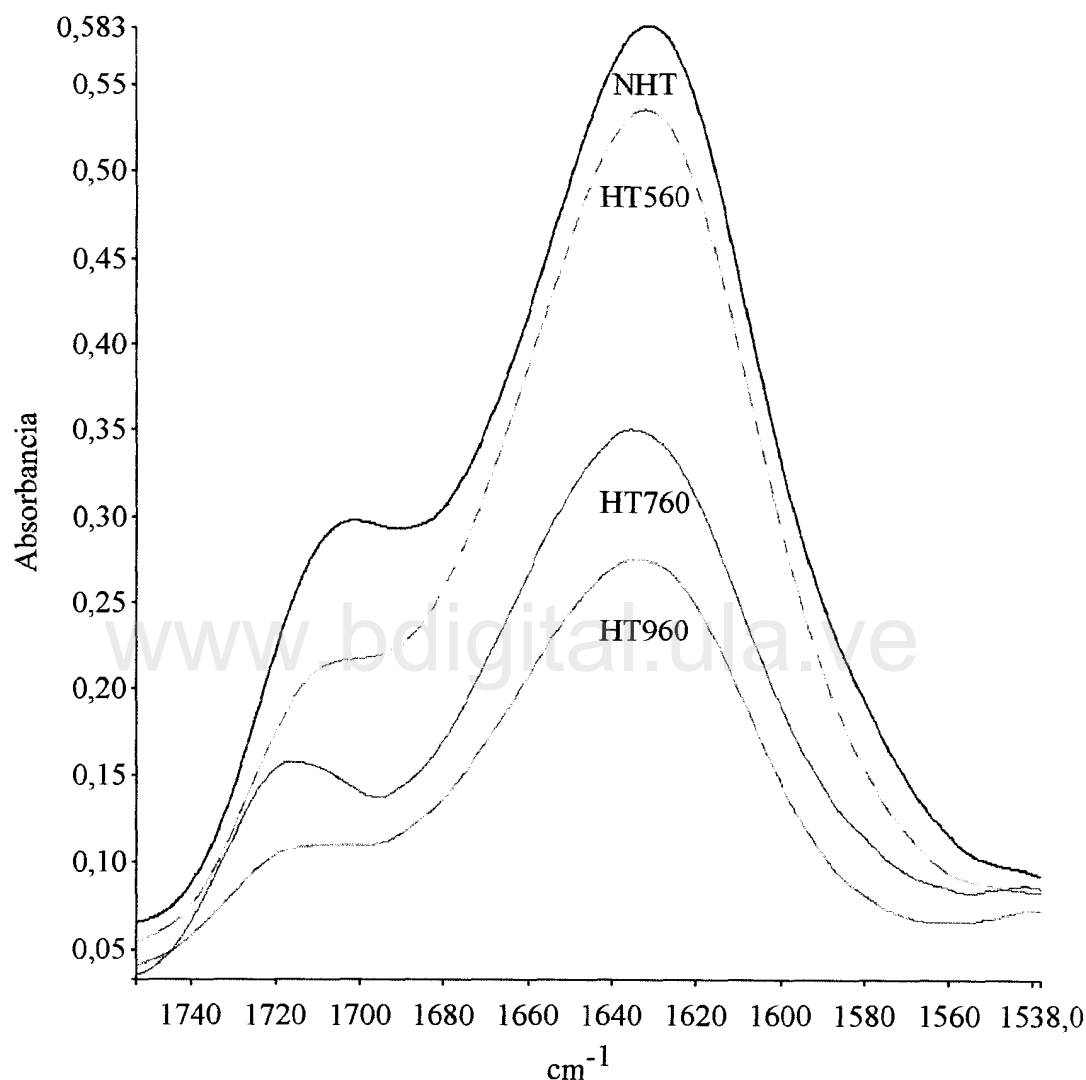


Figura F 72. Espectros IR, por la técnica de la pastilla de KBr, en la región de 1740 a 1538 cm^{-1} , de los sólidos NHT, HT560, HT760 y HT960; después de ser usados en las pruebas catalíticas.

6.2.6. Análisis elemental por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX).

Los valores de la relación Si/Al global, obtenidos mediante la aplicación del análisis por ICP y EDX, coinciden dentro de los márgenes del error experimental (Tabla T 28).

En la misma tabla se observa, que la relación Si/Al global es prácticamente insensible a la temperatura del tratamiento hidrotérmico (ver figura F 73). Ello sugiere que el material extrarreticular generado por desaluminación hidrotérmica, se deposita en su mayor parte, en la superficie del sólido, atenuando por lo tanto la variación de la relación Si/Al.

Tabla T 28. Relación Si/Al global, a partir de los resultados del análisis elemental por ICP y EDX.

	Si/Al (At -ICP.)	Si/Al (At -EDX.)					PROM
NHT	6,60	7,67	7,52	6,94	-	-	7,18 ± 0,50
HT560	6,58	7,14	8,22	8,27	7,18	-	7,48 ± 0,74
HT760	7,18	7,74	7,74	6,88	6,96	-	7,30 ± 0,42
HT960	7,45	7,31	7,71	7,19	7,62	7,32	7,44 ± 0,20
NHTDS	13,07	-	-	-	-	-	-
Global->							7,36 ± 0,46

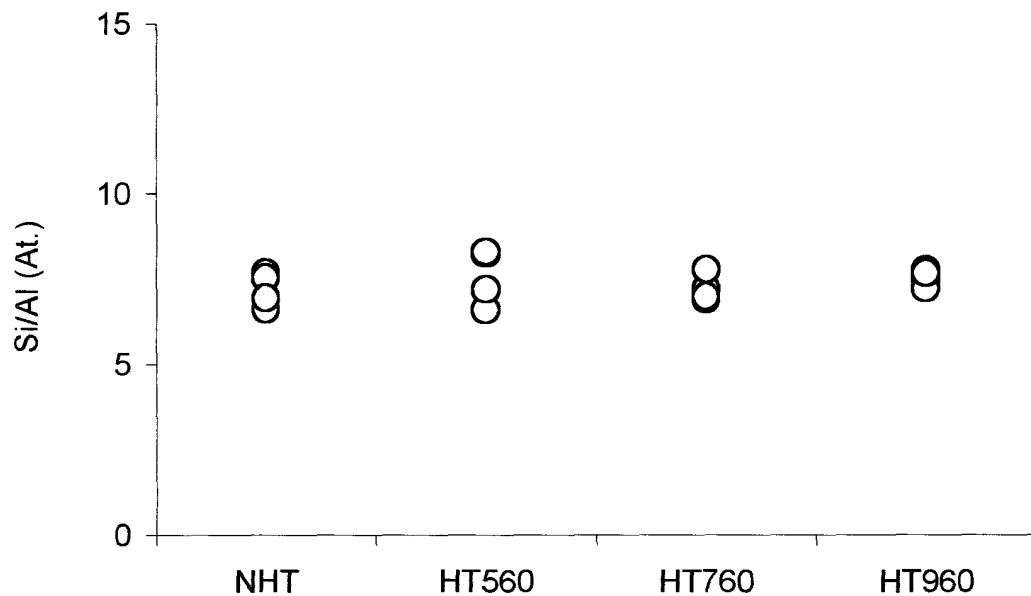


Figura F 73. Relación Si/Al global, a partir de los resultados del análisis elemental por ICP y EDX.

El sólido NHTDS, proveniente de la desaluminación superficial, con HCl 1N, de la zeolita NHT de partida, mostró una relación Si/Al cercana a 13,07 (Tabla T 28, al final); claramente superior a los valores que presentan para esta relación, la zeolita NHT de partida y sus formas hidrotratadas. El tratamiento de la zeolita NHT con HCl 1N, condujo a la extracción de alrededor de un 48% y un 5% de su contenido total de aluminio y de silicio, respectivamente (Tabla T 29). Dado que supuestamente, el tratamiento con HCl diluido afecta escasamente al aluminio intrarreticular [1,18,19], se infiere, que se removió, principalmente, el aluminio extrarreticular. Esto último nos permite considerar, que la verdadera relación Si/Al reticular del sólido NHT es cercana a 13,07. Valores similares fueron reportados en otras investigaciones [19,42,105].

El análisis de las aguas provenientes del tratamiento superficial del sólido NHT con HCl 1N, indica un pequeño contenido de sodio ($\approx 0,14\%$), lo cual corrobora el carácter fundamentalmente protónico de dicha zeolita.

Tabla T 29. Análisis elemental por ICP de la zeolita NHT desaluminada superficialmente con HCl 1N.

MUESTRA	%Al ^a	%Si ^a	%Na ^a
NHTDS(aguas)	2,33	1,77	0,135
NHTDS(sólido)	2,51	34,47	-
TOTAL=	4,84	36,24	
%EXTRAIDO ^b =	48,13	4,88	

a: P/P Respecto a la masa de zeolita desaluminada superficialmente; b: respecto al total

7. Discusión

De manera similar a como se observó en otros sistemas zeolíticos sometidos a desaluminación [3], los resultados de los análisis por difracción de rayos-X y espectroscopía IR (Secciones 6.2.2.3 y 6.2.5.3) proveen evidencia de la disminución del contenido de aluminio reticular, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento (Tabla T 30, filas 1 y 10); que conduce a la reducción de la densidad de grupos OH en puente, asociados con la acidez de Bronsted (Secciones 6.2.5.1.1 y 6.2.5.2). Los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la técnica de TPD-NH₃ (Tabla T 30, filas 1,7-9), apuntan en la misma dirección, al evidenciar la disminución

del número de miliequivalentes de sitios ácidos débiles y fuertes con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

Tabla T 30. Valores iniciales (TOS = 30s) de algunas variables catalíticas, contenido de aluminio y concentración de sitios ácidos fuertes (AT) y débiles (BT).

	SOLIDOS			
	NHT	HT560	HT760	HT960
T, °C	-	560	760	960
CONV, %	75,88	32,73	28,22	19,53
CMR	1,96	4,52	24,47	∞
O/P	0,62	1,10	2,93	2,80
R/N	0,24	0,31	0,71	1,10
AR, %	13,15	4,11	9,08	2,00
Meq/g (AT)	0,246	0,208	0,077	0,036
Meq/g (BT)	0,937	0,508	0,397	0,170
Meq/g (Tot)	1,183	0,716	0,474	0,206
%Al₂O₃ (P/P)	7,88	5,41	5,41	4,80

O/P, R/N, CMR: Respectivamente, relaciones olefinas/parafinas, parafinas ramificadas/normales y de mecanismos de craqueo. AR: selectividad a aromáticos.

Un aspecto llamativo de estos resultados, es la evidencia provista por la espectroscopía IR-piridina (Sección 6.2.5.2), de que las densidades de los sitios de Bronsted y Lewis disminuyen conjuntamente. Ello no concuerda con la estequiometría del proceso hidrotérmico (Figura F 74), que señala la transformación de dos sitios OH en puente (Asociados con acidez de Bronsted) por cada sitio de Lewis generado.

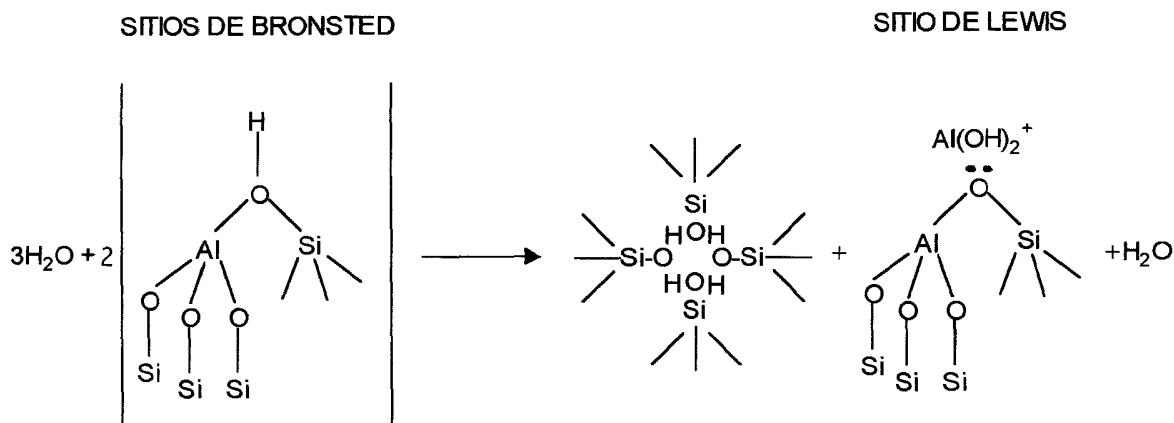


Figura F 74. Transformación de dos sitios ácidos de Bronsted en uno de Lewis, durante el tratamiento hidrotérmico.

Una posible explicación para este comportamiento, es la creciente conversión, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, de las especies octaédricas reticulares de aluminio (Asociadas frecuentemente con la acidez de Lewis), en especies poliméricas extrarreticulares de escasa acidez. El espectro de RMN-²⁷Al perteneciente al sólido NHT (Sección 6.2.3.) muestra la presencia de un hombro cercano a los 30 ppm, cuya señal puede ser asignada [48] a especies tetraédricas, aluminicas poliméricas. Existen referencias de cambios en la naturaleza del material extrarreticular, en sistemas similares [14,15,51-53].

La excepcional estabilidad de la muestra no tratada, y las tratadas a 560, 760 y 960°C (Rotuladas NHT, HT560, HT760 y HT960), probablemente está asociada a limitaciones de espacio, alrededor de los sitios activos; que inhiben o restringen las reacciones bimoleculares que involucran estados de transición voluminosos, como la formación de coque.

La acidez también presenta una gran influencia sobre el comportamiento catalítico: El nivel de conversión y el número de sitios ácidos, evolucionan en la misma dirección (Tabla T 30, filas 2 y 7-9). Asimismo, la inusualmente baja proporción entre los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis (Tabla T 25, Pag. 137), sugiere una importante participación de la acidez de Lewis en los procesos catalíticos.

Dado que los ácidos de Lewis, son abstractores de hidruros por excelencia, capaces de generar iones carbenios (Que son las especies activas en los procesos bimoleculares aquí tratados), la disminución, con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, en el número de sitios ácidos de Lewis, puede estar asociada a la reducción de la participación relativa del mecanismo β en la conversión, evidenciada por el incremento de la razón CMR [8] con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento.

Tanto el mecanismo β , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, se ven favorecidas, en condiciones de mayor densidad de sitios ácidos. Ello concuerda con el incremento de la relación de mecanismos de craqueo (CMR) y la relación entre olefinas y parafinas (O/P), conforme decrece el número de equivalentes de sitios ácidos, por efecto del tratamiento hidrotérmico (Tabla T 30, filas 3, 4, 7-9).

La disminución con el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, de las fracciones C3 y C4, al tiempo que ocurre el aumento de las fracciones C1, C2, C5 y C6 (Figura F 36, Pag. 83), es un indicio adicional de un cambio en la contribución relativa de los mecanismos mono y bimolecular.

La cristalinidad, no parece influir de manera directa sobre el desempeño catalítico, por cuanto el comportamiento tipo “volcán”, descrito por esta variable, con el

incremento de la temperatura de hidrotratamiento (Secciones 6.2.2.2 y 6.2.5.3), no se refleja en variables catalíticas, como la razón CMR, la selectividad y la conversión. En lugar de ello, se observa un consistente decrecimiento de la actividad, asociado con la disminución de los niveles de conversión (Tabla T 30, filas 1 y 2).

Cuando ocurre un incremento en la participación de reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno, por lo general este va acompañado de una disminución en la proporción entre olefinas y parafinas. Como se puede ver en la figura F 38 (Pag. 85), la selectividad hacia parafinas y olefinas, muestra un comportamiento catalítico, que se alterna entre uno francamente favorable a reacciones de transferencia de hidrógeno, en el sólido NHT, y otro francamente desfavorable a este tipo de reacciones, sobre los sólidos HT760 y HT960, en condiciones de mayor conversión (Entre 20 y 28%). Sin embargo, el comportamiento catalítico de estos dos últimos, cambia totalmente durante el transcurso de la reacción: A mayores conversiones (Entre 20 y 28%) se desfavorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno, como se deduce de la presencia de una alta relación O/P. Sin embargo, esta proporción cambia gradualmente con la desactivación, hasta alcanzar un valor francamente inferior a la unidad, característico de procesos donde ocurre una importante participación de reacciones de transferencia de hidrógeno.

Aun cuando no se obtuvo evidencia de coque en los sólidos HT760 y HT960, los estudios catalíticos insinúan, que suceden importantes procesos de deshidrogenación, que conducen a la formación de especies de coque, al tiempo que ocurre la transformación por saturación, de olefinas en parafinas. En otras palabras, la creciente acumulación del coque, debe estar acompañada de un incremento en las

reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas y los precursores de coque, que llevan al incremento de la selectividad hacia parafinas, en detrimento de la selectividad hacia olefinas.

La mayor sensibilidad de los sólidos, resultantes del hidrotratamiento a 760°C y 960°C, frente a la desactivación por coque está probablemente asociada, a la aparición de cavidades, resultantes del colapso de los canales microporosos, como resultado del tratamiento hidrotérmico: Al someter la zeolita a tratamientos con vapor de agua, a altas temperaturas, ocurre una degradación parcial de su estructura, que conduce a la formación de cavidades, capaces de alojar los voluminosos estados de transición, que originan la formación del coque y la pérdida de la estabilidad catalítica. Esto concuerda con los resultados de la distribución por tamaño de poro (Figura F 50, Pag. 101), que muestran una evolución hacia la mesoporosidad con el aumento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Los resultados coinciden cualitativamente con los reportados por Masuda y colaboradores [12]; sin embargo, no concuerdan con los de Lago y colaboradores [89], debido a que estos últimos emplearon condiciones más suaves de hidrotratamiento, en las cuales se generan sitios mucho más activos (Alrededor de 50 veces más activos que los sitios Bronsted normales).

Los resultados del estudio catalítico realizado en esta investigación, muestran que el valor de la relación CMR se incrementa, durante la desactivación; junto con la relación entre ramificados y normales (Tabla T 30, filas 2, 3 y 5). La formación de especies ramificadas, puede ser el resultado de procesos de alquilación (Figura F 75A), o de un arreglo intramolecular (Figura F 75B). Ambos procesos

implican la participación de un ion carbenio, el cual sin embargo puede tener como origen, el colapso monomolecular de un ion carbonio (Figura F 27, Pag. 61) o la transferencia bimolecular de un hidruro entre un ion carbenio y una molécula de parafina (Figura F 76). Se deduce, que la presencia de especies ramificadas, no está ligada necesariamente, al mecanismo β de craqueo (Figura F 26, Pag. 59), o, en otras palabras, que el mecanismo α puede estar acompañado de una importante presencia de productos ramificados. Esto nos lleva a considerar que la razón CMR (Ecuación E 31, Pag. 80), basada en la proporción entre los productos C1-C2, y el i-butano, es un criterio de participación de los mecanismos α y β , que se debe manejar con precaución.

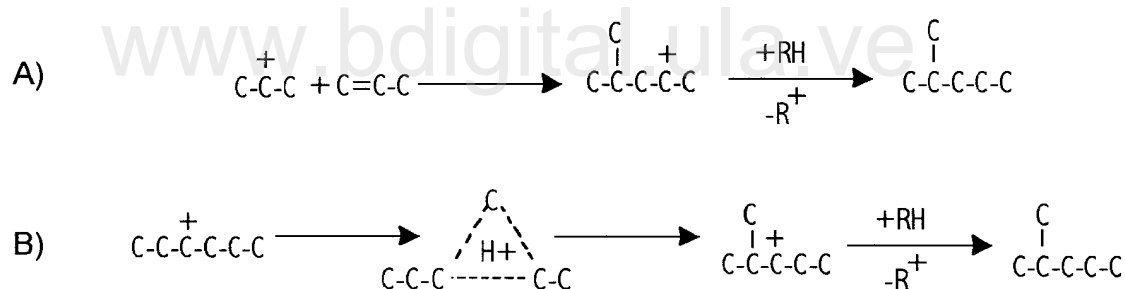


Figura F 75. Posibles vías de formación de la molécula de 2-metilpentano: a) por alquilación, b) por isomerización.

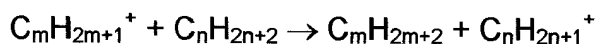


Figura F 76. Transferencia bimolecular de un hidruro entre un ion carbenio y una molécula de parafina.

En los sólidos HT760 y HT960, la desactivación se acompaña de un incremento de la razón CMR que coincide con una disminución de la relación O/P (Figuras F 37 y F 38, Sección 6.1.). Este comportamiento se aparta de la tendencia común, en que la razón CMR y la proporción O/P, “van de la mano”. Los resultados de los análisis fisicoquímicos y de las pruebas catalíticas, insinúan que la disminución de la densidad de sitios ácidos, que incide desfavorablemente sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno, es compensada por la aparición de cavidades, suficientemente espaciales para permitir la formación de los voluminosos estados de transición, que acompañan a este tipo de reacciones y la formación del coque.

Las anteriores consideraciones permiten proponer un conjunto de pasos fundamentales durante la conversión:

- I $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}^+ \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{15}^+$ (Ion carbonio o alkanium) protonación
- II $n\text{-C}_6\text{H}_{15}^+ \rightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$ (Ion carbenio o alkenium)
- III $n\text{-C}_6\text{H}_{15}^+ \rightarrow n\text{-C}_{6-m}\text{H}_{15-(2m+2)}^+ + \text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ Craqueo (Escisión α)
- IV $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^+ \rightarrow i\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$ Isomerización
- V $i,n\text{-C}_6\text{H}_{13}^+ \rightarrow \text{H}^+ + i,n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ Desorción
- VI $i,n\text{-C}_6\text{H}_{13}^+ \rightarrow i,n\text{-C}_{6-p}\text{H}_{13-(2p+1)} + (\text{C}_p\text{H}_{2p+1})^+$ Craqueo (Escisión β)
- VII $i\text{-C}_6\text{H}_{13}^+ + \text{RH} \rightarrow i\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{R}^+$ Transferencia de hidruro.

El ion carbonio formado en la protonación (Paso I) puede deshidrogenarse de acuerdo al paso II, o craquear mediante una escisión tipo α siguiendo el III, dando lugar a la formación de un alcano pequeño (C1-C4) más un ion carbenio (Que se desorbe como olefina: C2-C5). Los iones carbenios formados en el paso II se pueden isomerizar (Paso IV), desorberse dando lugar a la formación de olefinas (Paso V) y/o

craquear siguiendo una escisión tipo β (Paso VI), y/o participar en reacciones de transferencia de hidruro (Paso VII).

La presencia de hidrocarburos C1 y C2, en la distribución de los productos del craqueo del n-hexano para el aditivo no tratado y tratado a 560, 760 y 960°C (Figura F 36, Pag. 83), confirma la ocurrencia del mecanismo α , asociado con los pasos I-III. La obtención, de hidrocarburos con menos de tres átomos de carbono, por la vía del mecanismo β , está limitada energéticamente por la formación de iones carbenios primarios, altamente inestables.

Aunque no se analizó el hidrógeno, la presencia de hexenos indica la probable formación de este gas a través del paso V.

La presencia de isómeros del n-hexano (Figura F 35, Pag. 80), en todos los niveles de conversión, confirma el paso IV.

El hecho, de que en todos los niveles de conversión hay evidencia de productos olefínicos (Figura F 38, Pag. 85), es una confirmación del paso V.

La presencia de isobutano a altos niveles de conversión, normalmente se asocia al mecanismo de craqueo β , representado por el paso VI.

La repetición de los pasos V y VII, sobre un hidrocarburo cíclico, puede conducir a la formación de especies aromáticas (Figura F 77). Esto último concuerda, con la evidencia parcial del incremento de la selectividad a aromáticos, con la disminución de la relación O/P (Tabla T 30, filas 4 y 6).

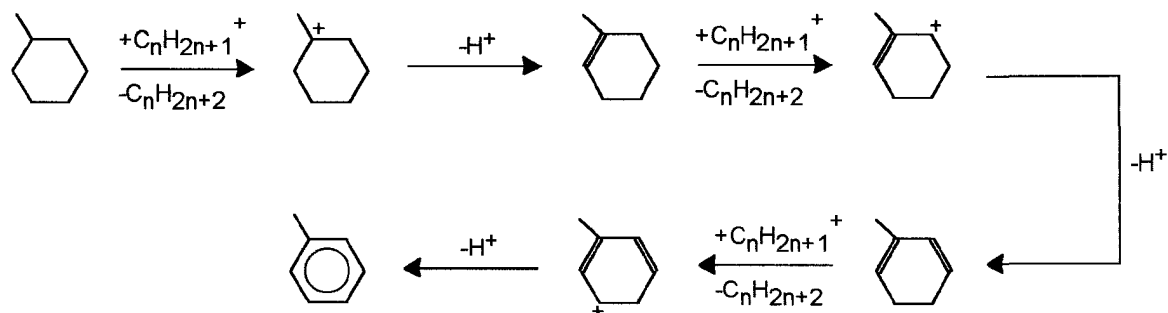


Figura F 77. Posible mecanismo de formación del tolueno.

Las condiciones de regeneración más adecuadas, para un catalizador usado en craqueo catalítico, deben ser aquellas donde el catalizador mantenga una:

- A. Máxima actividad.
- B. Máxima selectividad hacia olefinas y productos ramificados.
- C. Máxima estabilidad.

No es suficiente la obtención de un alto nivel de conversión; también es necesaria una alta selectividad hacia productos olefinicos e insaturados, dado que ellos confieren mayor octanaje a las gasolinas [44]. Ejemplo de ello, es el catalizador original (NHT), que aun siendo el más activo del grupo, opera en condiciones de alta transferencia de hidrógeno, que conducen a una proporción másica, entre olefinas y parafinas, inferior a la unidad y una baja selectividad hacia productos ramificados (Tabla T 30, filas 2, 4 y 5), que puede conducir a una disminución en el octanaje de las gasolinas, producidas durante la transformación catalítica. Esta reducción no es, necesariamente, compensada por el incremento en la selectividad hacia aromáticos. La selección de las mejores condiciones de regeneración, se complica, cuando los criterios no se cumplen simultáneamente. Los resultados del estudio catalítico

señalan, por ejemplo, que la máxima selectividad hacia olefinas y productos ramificados, ocurre en condiciones de menor conversión y menor estabilidad. El mejor compromiso de factores, se encuentra en el sólido resultante del hidrotratamiento a 560°C. Se deduce, que la regeneración a esta temperatura, debe conducir a los mejores resultados. La elección se refuerza, al tomar en cuenta que la mayor sensibilidad, a la desactivación por coque, la poseen aquellos sólidos resultantes del tratamiento a 760°C y 960°C. Una mayor sensibilidad a la desactivación por coque, incide negativamente en su estabilidad (Ver figura F 34, Pag. 79). Esto último se traduce en un mayor número de ciclos de regeneración y una mayor frecuencia de reposición de catalizador fresco, con el objeto de mantener la eficiencia del proceso de conversión. Todo ello se expresa en un mayor costo operativo.

El desarrollo experimental de esta investigación, sugiere algunos aspectos de interés que pudieran ser abordados posteriormente.

Dada la dificultad de discriminar, entre los sitios de Bronsted y los de Lewis, cuáles tienen mayor incidencia sobre el comportamiento catalítico, debido a que ambos tipos de sitios ácidos disminuyen conjuntamente con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, se propone el intercambio de las zeolitas NHT y HT560-HT760, con una solución de NaNO_3 , con el fin de neutralizar los sitios protónicos. Posteriormente se analizarían las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico.

Los sólidos NHT y HT560-HT760 también pueden ser tratados con una solución diluida de HCl (Ver procedimiento en la sección 5.3.7.) con el objeto de eliminar la

materia amorfa superficial (Que se supone, está asociada con la acidez de Lewis). Posteriormente dichos sólidos serían objeto de un estudio fisicoquímico para evaluar entre otras cosas, las modificaciones en la acidez y la porosidad. También serían objeto de pruebas catalíticas, con el fin de averiguar el efecto de la desaparición del material extrarreticular sobre el comportamiento catalítico.

Otro aspecto de interés, es el estudio por espectroscopía IR In-situ/vivo y MS-TPO, de la naturaleza de los hidrocarburos adsorbidos irreversiblemente. Dado que la cantidad de hidrocarburos adsorbidos irreversiblemente, que se forman en zeolitas MFI es pequeña, probablemente deberán usarse condiciones de reacción más severas que las utilizadas en esta investigación.

Sería útil corroborar las recomendaciones que aquí se hacen respecto a la temperatura de regeneración, en un ensayo piloto donde se evalué el comportamiento del catalizador a nivel semi-industrial.

8. Conclusiones

Los resultados indican que el incremento de la temperatura de hidrotratamiento, está acompañado de una clara disminución en el número de miliequivalentes; tanto de sitios ácidos débiles como fuertes. El tratamiento hidrotérmico es capaz de transformar las especies extrarreticulares de aluminio (Frecuentemente asociadas con la acidez de Lewis), en otras de escasa acidez; influyendo negativamente sobre la actividad.

Tanto el mecanismo β , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, se favorecen, en condiciones de mayor densidad de sitios ácidos; contrariamente al mecanismo (α) monomolecular, que se acentúa, en condiciones de baja densidad, como las resultantes de la aplicación de altas temperaturas de hidrotratamiento. Ello no impide, que pueda ocurrir una importante presencia del mecanismo α , acompañado de una alta selectividad hacia productos ramificados. En tal sentido, la razón CMR, basada en la proporción entre los productos C1-C2, y el i-butano, es un criterio de participación de los mecanismos α y β , que se debe manejar con precaución.

La limitación de espacio alrededor de los sitios activos, es el origen probable, de la excepcional estabilidad de los sólidos estudiados, al restringir la formación de los voluminosos estados de transición que acompañan la formación del coque. Sin embargo, la creciente degradación de la estructura zeolítica, por efecto de los tratamientos hidrotérmicos, puede conducir a la formación de nuevas cavidades, capaces de alojar dichos estados de transición, favoreciendo la desactivación por coque. En tales circunstancias, la aparición de nuevas cavidades puede compensar la disminución en la densidad de sitios ácidos, por efecto del tratamiento hidrotérmico. Durante la desactivación, ocurre el incremento de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas y los precursores de coque, que llevan al incremento de la selectividad hacia parafinas, en detrimento de las olefinas.

La evidencia proveniente de las pruebas catalíticas, permite deducir que los pasos fundamentales durante la conversión son:

- | | | |
|-----|--|---------------------------------------|
| I | $n-C_6H_{14} + H^+ \rightarrow n-C_6H_{15}^+$ | (Ion carbonio o alkanium) protonación |
| II | $n-C_6H_{15}^+ \rightarrow H_2 + n-C_6H_{13}^+$ | (Ion carbenio o alkenium) |
| III | $n-C_6H_{15}^+ \rightarrow n-C_{6-m}H_{15-(2m+2)}^+ + C_mH_{2m+2}$ | Craqueo (Escisión α) |
| IV | $n-C_6H_{13}^+ \rightarrow i-C_6H_{13}^+$ | Isomerización |
| V | $i,n-C_6H_{13}^+ \rightarrow H^+ + i,n-C_6H_{12}$ | Desorción |
| VI | $i,n-C_6H_{13}^+ \rightarrow i,n-C_{6-p}H_{13-(2p+1)} + (C_pH_{2p+1})^+$ | Craqueo (Escisión β) |
| VII | $i-C_6H_{13}^+ + RH \rightarrow i-C_6H_{14} + R^+$ | Transferencia de hidruro. |

El mejor compromiso de propiedades, en términos de actividad, estabilidad catalítica y selectividad hacia olefinas y productos ramificados; probablemente se logra cuando el sólido es tratado a 560°C. Por contraste, el hidrotratamiento a una temperatura igual o superior a 760°C favorece la degradación de la estructura cristalina, que conduce a una mayor sensibilidad a la desactivación por coque, e incide negativamente en la estabilidad del catalizador. Ello se traduce en un mayor número de ciclos de regeneración y una mayor frecuencia de reposición de catalizador fresco, con el objeto de mantener la eficiencia en las unidades de craqueo catalítico; lo cual se expresa en un mayor costo operativo.

9. Bibliografía

- [1]. Nagy, J.B., Bodart, P., Hannus, I., Kiricsi, I., "Synthesis, Characterization And Use of Zeolitic Microporous Materials", DecaGen Ltd., Szeged (1998).
- [2]. Giannetto, G., Montes, A. y Rodríguez, G., "Zeolitas", Editorial Innovación tecnológica, Caracas (2000).
- [3]. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A. y Jensen, J.C., "Introduction To Zeolite Science and Practice" Elsevier, Vol. 137. New York. (2000).
- [4]. Baerlocher, Ch., Meier, W.M. y Olson, D.H., "Atlas of Zeolite Framework Types", Elsevier, Amsterdam. (2001).
- [5]. Nishiyama, M.S. y Masai, M., Appl. Catal., 74, 37 (1991).
- [6]. Sano, T., Uno, Y., Wang, Z.B., Ahn, C.H. y Soga, K., Microporous and Mesoporous Materials, 31, 89 (1999).
- [7]. Masuda, T., Fujikata, Y., Mukai, Sh. R. y Hashimoto, K., Appl. Catal. A: General 172, 73 (1998).
- [8]. Wielers, A. F. H., Vaarkamp, M. y Post, M. F., J. Catal., 127, 51 (1991).
- [9]. Krannila, H., Haag, W. O. y Gates, B. C., J. Catal. 149 (1992).
- [10]. Haag, W. O. y Dessau, R. M., Proc. 8th Int. Congr. On Catalysis, Berlín, Vol. 2, 305, Verlag Chemie, Weinheim (1984).
- [11]. Chang, C.D., et al., Ind. Eng. Process Des. Dev., 17(3), 255 (1987).
- [12]. Corma, A., Monton, J.B. y Orchilles, A.V., Appl. Catal., 16, 59 (1985).
- [13]. Hibino, T., Niwa, M. y Murakami, Y., J. Catal., 93, 1 (1991).
- [14]. Kosslick, H., Juan, R., Fricke, V.A., Martin A., Zeolites and related microporous materials: State of the Art., 84, 1013 (1994).
- [15]. Kerr, G. T., J. Phys. Chem., 72, 2594 (1968).

- [16]. Breck, D. W., "Zeolite molecular sieves", John Wiley, New York (1974).
- [17]. Beyer, H., Belenykja, I.M., Hange, F., Tielen, M., Grobet, P.J. y Jacobs, P.A., J. Chem. Soc., Farad. Trans. I., 81, 2889 (1985).
- [18]. Lutz, W., Loffler, E. y Zibroeijs, B., Zeolites and related microporous materials: State of the Art., 84, 1005 (1994).
- [19]. Kooyman, P.J., van der Waal, P. y van Bekkum, H., Zeolites, 18, 50 (1997).
- [20]. Wang, D.Z., et al., Appl. Catal., 59, 75 (1990).
- [21]. Sano, T., Yamashita, N., Iwami, Y., Takeda, K. y Kawakami, Y., Zeolites 16: 258 (1996).
- [22]. Kerr, G. T., J. Phys. Chem., 71, 4155 (1967).
- [23]. Abbot, J. y Wojciechowski, B. W., J. Catal., 115, 1 (1989).
- [24]. Morrison, R.T., Boyd, R.N., "Química orgánica" Addison-Wesley Iberoamericana, Buenos Aires (1992).
- [25]. Mahan, B.H., "Química", Addison-Wesley Iberoamericana, Mexico (1990).
- [26]. Freude, D., Frohlich, T., Pfeifer, H. y Scheler, Gy., Zeolites, 3, 171 (1983).
- [27]. Bosacek, V., Freude, D., Frohlich, T., Pfeifer, H. y Scheler, Gy., J. Colloid. Interface Sci., 85, 502 (1982).
- [28]. Shannon, R.D., Gardner, K.H., Staley, R.H., Bergeret, G., Gallezot, P. y Auroux, A., J. Phys. Chem., 89, 4758 (1985).
- [29]. Brunner, E., Catalysis Today, 38 :3, 361 (1997).
- [30]. Karge, H.G., Stud. Surf. Sci. Catal., 65, 133 (1991).
- [31]. Kühl, G.H., J. Phys. Chem. Solids, 38, 1259 (1992).
- [32]. Zecchine, A., Lamberti, C. y Bordiga, S., Catalysis Today., 41, 169 (1998).
- [33]. Jacobs, P.A., Beyer, H.K., J. Phys. Chem., 83, 1174 (1988).

- [34]. Kerr, G.T., J. Catal., 15, 200 (1969).
- [35]. Jacobs, P.A. y Uytterhoeven, J.B., J. Chem. Soc. Farad. Trans., 69, 359 (1973).
- [36]. Agustina, E. y Theresia, P., Zeolites and Related Micoporous Materials: State of the Art., 84,1021(1994).
- [37]. Mishin, I.V., Brueva, T. R. y Kapustin, G. I., 12th International Zeolite Conference., 2629 (1999).
- [38]. Figueiredo, J. L. y Ribeiro, F. R., "Catálise heterogénea". Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa (1989).
- [39]. Derouane, E.G., en: Catálisis by zeolites. (Imelik, B., et al. Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier Amsterdam, 5, 5 (1980).
- [40]. Cappellazzo, O., Cao, G., Messina, G. y Morbidelli, M., Ind. Eng. Chem. Res., 30, 10, 2280 (1991).
- [41]. Coudurier, G., Naccache, C. y Viedrine, J.C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1029. (1982).
- [42]. Campbell, S.M., Bibby, D.M., Conddington, J.M., Howe, R.F. y Meinhold, R.H., J. Catal., 161, 338 (1996).
- [43]. Flanigen, E.M. en: Zeolite Chemistry and Catalysis. (Rabo, J.E., Ed.), A.C.S. Monograph, Washington D.C., 171, 86 (1976).
- [44]. Scherzer, J. y Boss, J.L., J. Catal., 28, 101 (1973).
- [45]. Pichat, P., Beaumont, R. y Barthomeauf, D., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 70, 1402 (1974)
- [46]. Peri, J.B., Proc. 5th Int. Congr. Catal., 20-26 August 1972, Miami Beach, Florida, North Holland-American Alsevier Amsterdam, I, 318 (1973).
- [47]. Nathan, P.J., "Resonancia Magnética Nuclear de Hdrógeno" Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C., (1973).

- [48]. Klinowski, J., Chem. Rev., 91, 1459 (1991).
- [49]. Machado, F. y Milena, C. "Tamices moleculares : 1^{er} Curso Iberoamericano", CYTED,. Caracas (1993).
- [50]. Yingcai, L., Mingyang, J., Yaojung, S., Tailiu, W., Liping, W. y Lun, F., J. Chem. Soc. Farad. Trans., 92(9), 1647 (1996).
- [51]. Samoson, A., Lippmaa, E., Engelhart, G., Lohse, U. y Jerschkewitz, H.G., Chem. Phys. Lett., 134, 589 (1987).
- [52]. Ray, G.J. y Samoson, A., Zeolites, 13, 410 (1993).
- [53]. Rocha, J., Carr, S.W. y Klinowski, J., Chem. Phys. Lett., 187, 401 (1991).
- [54]. Skoog, D.A., Holler, F.J. y Nieman, T.A., "Principios de análisis instrumental", McGRAW-HILL, Madrid (2001).
- [55]. Bish, D.L., y Post, J.E., "Modern powder diffraction, Reviews in mineralogy", vol 20, The mineralogical society of america, Washington (1989).
- [56]. Langford, J.I. y Louër, D., Rep. Prog. Phys., 59, 131 (1996).
- [57]. Treacy M.M.J. y Higgins, J.B., "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites", Elsevier, Amsterdam (2001).
- [58]. Bibby, D.M., Aldridge, L.P. y Milestone, N.B., J. Catal., 373 (1981).
- [59]. Perego, G., Catalysis Today., 41, 251 (1998)
- [60]. Burwell, J.R., Adv. Cat., 26, 351 (1977)
- [61]. Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- [62]. Webb, P. A. y Orr, C., "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, (1997).
- [63]. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 40, 1631 (1918).
- [64]. Shull., J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948).

- [65]. Lippens, B.C., Linsen, B.G. y de Boer, J.H., J. Catal., 3, 32 (1964).
- [66]. Lippens, B.C. y de Boer, J. H., J. Catal., 4, 319 (1965).
- [67]. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- [68]. Joyner, L. G., Weinberger, E. B. y Montgomery, C. W., J. Am. Chem. Soc., 67, 2182 (1945).
- [69]. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B., Catalysis Today., 41, 207 (1998).
- [70]. Gervasini, A., Applied Catalysis A: General., 180, 71 (1999)
- [71]. Droguett, E. S., Elementos de catálisis heterogénea., Secretaría de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C. (1983).
- [72]. Harkins, W. D. y Jura, G., J. Am. Chem. Soc., 66, 1366 (1944).
- [73]. Halsey, G. D., J. Chem. Phys., 16, 931 (1948).
- [74]. Dubinin, M.M. y Radushkevich, L.V., Proc. Acad. Sci. USSR, 55, 331 (1947).
- [75]. Dubinin, M.M. y Astakhov, V.A., Adv. Chem. Soc., 102, 69 (1971)
- [76]. Barret, E.P., Joiner, L.G., y Halenda, P.P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
- [77]. Horvath, G y Kawazoe, K., J. Chem. Eng. Japan., 16, 470 (1983).
- [78]. Micromeritics., "ASAP 2010 Operator's manual", micromeritics Instruments Corporation, Norcross (1995).
- [79]. Saito, A. y Foley, H.C., AIChEJournal., 37, 429 (1991).
- [80]. Amenomiya, Y. y Cvitanovic, R.J., J. Phys. Chem., 67, 144 (1963).
- [81]. Levenspiel O., "Ingeniería de las reacciones químicas", Reverté, Barcelona (2001).
- [82]. Gates, B. C. Katzer, J. R. y Schuit, G. C. A. "Chemistry of catalytic processes". McGraw-Hill. New York. (1979).

- [83]. Greensfelder, B. S., Voge, H. H. y Good, G. M., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2573 (1949).
- [84]. Jentoft, F. C. y Gates, B., *Topics in Catálisis.*, 4, 1 (1997).
- [85]. Machado, F. J., López, C. M., Centeno, M. A. y Urbina, C., *Appl. Catal. A: general*, 181, 29 (1999).
- [86]. Isernia, L., Quesada, A., Lujano, J. e Imbert, F. E. En "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Vol. 130. p 2483. New York (2000).
- [87]. Isernia, L., Quesada, A., Lujano, J. e Imbert, F. E. En "Actas do XVII Simposio de Catálise", p. 389. Oporto, Portugal (2000).
- [88]. Lago, R. M., Haag, W. O., Mikovsky, R. J., Olson, D. H., Hellring, S. D., Schmitt, K. D. and Kerr, G. T., en: Marakomi, Y., Iijima, A. and Ward, J. W. (Eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, Kodansha, Tokyo, p. 677 (1986).
- [89]. Remy, M. J. y Poncelet, G., *J. Phys. Chem.*, 99, 773 (1995).
- [90]. Muller, V. y Unger, K. K., *Surf. Interface Anal.*, 101 (1988).
- [91]. De Wolf, P.M. *J. Appl. Cryst.* 1, 108 (1968).
- [92]. De Wolf, P.M. *J. Appl. Cryst.* 5, 243 (1972).
- [93]. Niwa, M., Kato, M., Hattori, T., y Murakami, Y., *J. Phys. Chem.* 90, 6233 (1986).
- [94]. Masuda, T., Fujikata, Y., Mukai, S.R. y Hashimoto, K., *Appl. Catal. A. General* 165, 57 (1997).
- [95]. Lónyi, F. y Valyon, J., *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 293 (2001).
- [96]. Imbert, F.E., González Cortez, S.L., Hernandaz, J.C. y Uzcátegui, A., "Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes", CYTED, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes (ULA) Mérida, Venezuela, 11 al 13 de abril de 2000.

-
- [97]. Morcillo J., "Espectroscopía Infrarroja" Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C., (1974).
- [98]. Huang, M., Adnot, Alain y Kallaguine S. Chem. Soc., Faraday Trans, 89 (23), 4231 (1993).
- [99]. Ison, A. y Gorte, R.J., J. Catal., 89, 150, (1984).
- [100]. Hair M.L., "Infrared spectroscopy in surface chemistry". Marcel Dekker. New York. 132 (1967).
- [101]. Zholobenko, V.L., Kustov, L.M., Borokov, V.Y. y Kazansky, V.B, Zeolites, 8, 175, (1988).
- [102]. Védrine, J.C., Auroux, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C., Wiezychowski, P., Derouane, E.G., Nagy, J.B., Gilson, J., van Hoof, J.H.C., van der Berg, J.P. y Wolthuizen, J., J. Catal., 59, 248 (1979).
- [103]. Selly, E. y Forni, R., Microporous and Mesoporous Materials., 31, 129, 140 (1999).
- [104]. Robb, G.M., Zhang, W. y Smirniotis, P.G., Microporous and Mesoporous Materials, 20, 307 (1998).
- [105]. Jolly, S., Saussey, J., Bettahar, M.M., Lavalley, J.C., Benazzi, E., Appl. Catal. A: General 156, 71 (1997).

Craqueo de n-hexano sobre MFI de baja relación Si/Al. Efecto del tratamiento hidrotérmico.

L. Isernia¹, A. Quesada², J. Lujano² y F. E. Imbert¹

¹ Laboratorio de Cinética y Catálisis, Dept. Química, Fac. Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera -Mérida 5101A, Venezuela. E-mail : imbert@ciens.ula.ve

² Departamento de Desarrollo de Procesos, Intevep, Los Ieques, Venezuela.

Palabras claves: Craqueo, n-hexano, MFI.

Introducción

Las zeolitas tipo MFI han sido incorporadas a los catalizadores de FCC como aditivos para mejorar el octanaje de las gasolinas [1]. En el proceso de regeneración de estos catalizadores se emplean altas temperaturas en presencia de vapor de agua, lo que modifica tanto la actividad como la selectividad de estos catalizadores, de aquí que industrialmente se empleen los catalizadores de “equilibrio”, es decir, equilibrados mediante tratamientos hidrotérmicos. El tratamiento hidrotérmico de la zeolita puede tener diferentes efectos sobre su actividad, estabilidad y selectividad, dependiendo de las condiciones de temperatura, presión de vapor, tiempo, geometría del lecho, etc. El objeto del presente trabajo es estudiar el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la actividad, estabilidad y selectividad de un aditivo para FCC, tipo MFI con una relación Si/Al = 10 nominal, suministrado por Intevep S. A.

Parte experimental

Los tratamientos hidrotérmicos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas en el rango de 560 a 960°C por dos horas en atmósfera de vapor de agua en un lecho delgado, con una presión de vapor de agua de 0,9 atm; los ensayos se realizaron por triplicado. Las pruebas catalíticas se realizaron a 500°C, relación gas portador / HC = 4, un tiempo de contacto de 13,77 g^{*}h/mol y tiempos en corriente entre 30 y 180 s. Los productos de la reacción se analizaron en línea, mediante cromatografía de gases, empleando un detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar PLOT Al₂O₃/KCl de 50 m.

Resultados y discusión

Los resultados de las pruebas catalíticas indican, por una parte que el catalizador no tratado es altamente activo y estable, en acuerdo con resultados previamente reportados [2]; por otra, que tanto la actividad como la estabilidad catalítica del aditivo tratado, en las condiciones del presente estudio, disminuyen respecto al catalizador no tratado, como lo ilustra la figura 1a, donde se representa la conversión en función del tiempo en corriente (t, s) de las muestras no tratada y tratadas a 560, 760 y 960°C (NHT, HT 560, HT 760 y HT 960, respectivamente). Por una parte, el

tratamiento puede generar mesoporos, grietas, fisuras y otros defectos estructurales en los cristallitos, lo que puede inducir a un aumento en la actividad, al aumentar el acceso del reactante a los sitios activos [7], si la reacción esta controlada por difusión, como ha sido observado para moléculas pequeñas en MFI [5], es decir, si la velocidad intrínseca de reacción es mayor que la de difusión a través de los poros de la zeolita, aunque otros autores [4, 10] han reportado la ausencia de efectos difusionales en el craqueo de C6-C10 sobre MFI, a altas temperaturas y bajas presiones parciales de hidrocarburo, donde predomina el mecanismo monomolecular de craqueo; las especies de aluminio extrarreticular formadas pueden interactuar con los sitios Bronsted adyacentes aumentando su fuerza ácida [6, 8, 9] beneficiando el mecanismo monomolecular [3], pero estas especies dependiendo de su naturaleza, también pueden bloquear el acceso a los sitios y disminuir la actividad del catalizador [13], por otra parte, el aumento en la superficie externa puede favorecer las reacciones bimoleculares [3], y de esta manera modificar la distribución de productos, e incluso favorecer la formación de coque y por lo tanto la desactivación [5, 14]. en consecuencia, es importante comprender los efectos que las condiciones de este tratamiento, tienen sobre el comportamiento catalítico.

La alta actividad del catalizador original se debe a la alta densidad de sitios particularmente fuertes que posee; y su excepcional estabilidad catalítica probablemente este asociada a las limitaciones de espacio alrededor de los sitios activos que inhiben o restringen las reacciones bimoleculares que dan origen a la formación de coque y que involucran estados de transición voluminosos. A medida que la temperatura de hidrotratamiento aumenta, la actividad disminuye, debido a la rápida desaluminación de la zeolita, cuya velocidad es función tanto de la presión de vapor como del número de átomos de aluminio reticulares [3]. Al someter la zeolita a tratamientos con vapor de agua, a altas temperaturas, ocurre una degradación parcial de la estructura, formando mesoporos que pueden alojar los estados de transición que conducen a la formación de coque y a la pérdida de la estabilidad catalítica, mediante el envenenamiento selectivo de los pocos sitios activos fuertemente ácidos [4], y a la formación de especies extrarreticulares que catalizan la formación de coque. Estos resultados coinciden cualitativamente con los reportados por Masuda y col. [3]; sin embargo, no concuerdan con los de Lago y col. [5] debido a que estos últimos emplearon condiciones más suaves de hidrotratamiento, en las cuales se generan sitios mucho más activos (alrededor de 50 veces más activos que los sitios Bronsted normales). Igualmente, se ha calculado para zeolitas HUSY tratadas con vapor de agua, que si el mejoramiento de la actividad es homogénea para todos los sitios en HUSY, cada sitio sería de 150 a 250 veces más activo que aquellos en HY, y si solo 10% de los sitios fuese inusualmente activo, cada uno de ellos tendría una actividad 1500 veces mayor [6]. La desactivación de catalizadores zeolíticos, en el craqueo de n-hexano, ha sido atribuida al envenenamiento selectivo de sitios Bronsted muy activos [4, 7], ya que no se observó ni una disminución significativa del número de sitios Bronsted o Lewis ni reducción de la difusividad del reactante, en presencia de coque, estos autores [4] también observaron que en la medida que el catalizador se desactiva la distribución de productos es típica del craqueo protolítico.

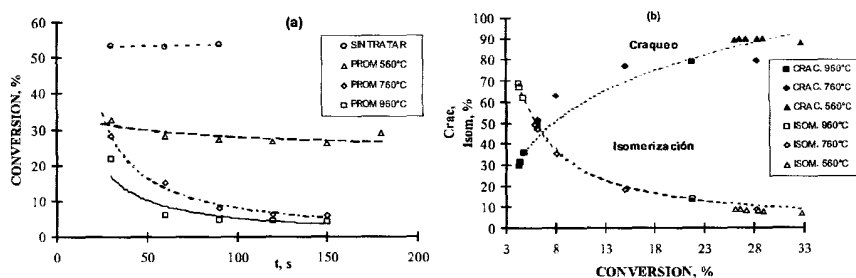
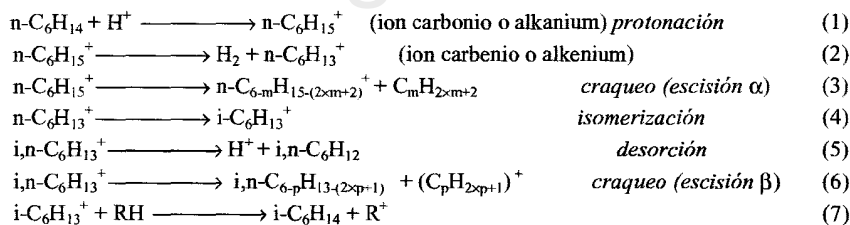


Figura 1. (a) Comparación de la conversión del aditivo no tratado con el tratado a 560, 760 y 960°C en función del tiempo en corriente (t , s) y (b) Efecto de la desactivación del catalizador sobre la selectividad a productos de craqueo (Crac, (%)) e isomerización (Isom, (%)), para los catalizadores hidrotratados a 560 - 960°C.

Se analizó el efecto de la desactivación del catalizador sobre la selectividad tanto a productos de craqueo (Crac (%) = $\Sigma(C_1: C_5)$) como a productos de la isomerización de n -hexano (Isom, % = $\Sigma i-C_6$). Se observó que mientras el porcentaje de craqueo (Crac, (%)) aumenta con la conversión, el de los isómeros del C_6 (Isom, %) disminuye, particularmente cuando el catalizador es sometido a altas temperatura de hidrotratamiento (760 - 960°C) (ver figura 1b). Esto indica que en el proceso de craqueo de n -hexano, la isomerización es una reacción primaria y luego estos isómeros se consumen en un craqueo secundario.

El mecanismo propuesto sigue los siguientes pasos:



El ion carbonio formado en la protonación (reacción 1) puede deshidrogenarse de acuerdo a la reacción (2) o craquear mediante una escisión tipo α siguiendo la reacción (3) dando lugar a la formación de un alcano pequeño ($C_1 - C_4$) más un ion carbenio (que se desorbe como olefina: $C_2 - C_5$). Los iones carbenios formados en la reacción (2) pueden isomerizar (reacción 4), desorberse dando lugar a la formación de olefinas (reacción 5) y/o craquear siguiendo una escisión tipo β (reacción 6), y/o participar en reacciones de transferencia de hidruro (reacción 7) para formar los isómeros del hexano, este mecanismo predice que las relaciones H_2/C_6^- , C_1/C_5^- , C_2/C_4 y C_3/C_3^- , deben ser igual a la unidad. Aunque no se analizó hidrógeno, la presencia de hexenos

indica que probablemente se formó hidrógeno molecular. En la tabla 1 se presenta la distribución de productos y la razón del mecanismo de craqueo ($CMR = (C1+\Sigma C2)/i-C4$) en función de la conversión, para la muestra no tratada.

Tabla 1. Distribución de los productos de reacción a 500°C en función de la conversión para la muestra no tratada.

Compuesto	Conversion, %			
	13,2	17,7	28,0	53,0
metano	0,93	1,32	1,42	1,75
etano	5,51	6,01	5,77	6,06
etileno	7,36	8,96	10,47	10,64
propano	17,65	20,37	23,17	28,74
propileno	26,21	26,18	24,44	19,10
iso-butano	1,70	2,23	2,95	4,59
n-butano	4,68	5,16	5,98	6,91
t-2-buteno	3,11	2,97	3,01	2,29
1-buteno	2,17	2,08	1,93	1,60
iso-buteno	4,93	4,82	4,56	3,86
cis-2-buteno	2,30	2,18	2,06	1,69
iso-pentano	0,22	0,14	0,20	0,30
n-pentano	0,33	0,37	0,51	0,82
1,3-butadieno	0,39	0,42	0,61	0,73
3-metil-1-buteno	0,13	0,08	0,09	0,10
trans 2-penteno	0,35	0,34	0,39	0,37
2-metil-2-buteno	0,92	0,88	1,01	0,94
1-penteno	0,22	0,14	0,15	0,14
2-metil-1-buteno	0,46	0,44	0,50	0,48
cis 2-penteno	0,19	0,18	0,21	0,20
2,2-dimetil-butano	6,09	3,97	2,31	0,81
2,3-dimetil-butano	0,15	0,00	0,00	0,00
2-metil-pentano	3,15	2,34	1,34	0,57
3-metil-pentano	8,35	6,06	3,31	1,16
hexenos	1,31	1,59	0,68	0,71
aromáticos	1,42	0,77	2,95	5,43
CMR	8,14	7,31	5,98	4,02

En las condiciones del presente trabajo, el craqueo de n-hexano esta acompañado por isomerización, deshidrogenación y aromatización; no se observaron productos con un número de carbonos superior a 6, por lo que es poco probable que ocurra la reacción de dimerización de n-hexano. La distribución de productos indica que los mecanismos, el clásico bimolecular y el monomolecular o protolítico ocurren simultaneamente, con predominio de éste último; sin embargo, la disminución de CMR con el aumento de la conversión indica que la contribución relativa del mecanismo bimolecular aumenta. La concentración de las olefinas, principalmente C₃,

C₄ y C₆, disminuyen a medida que la conversión aumenta, debido a que participan en múltiples reacciones secundarias.

La temperatura de hidrot tratamiento tiene un efecto pronunciado en la distribución de los productos; así, se observa que las fracciones C₃ y C₄ disminuyen, mientras que las fracciones C₁, C₂, C₅, i-C₆ y aromáticos aumentan con la temperatura de tratamiento, ver figura 3a. Esto refleja un cambio en la contribución relativa de los mecanismos mono y bimolecular de reacción, en el sentido de que el mecanismo monomolecular se acentúa, en la medida que el tratamiento se hace más severo. La relación C₅/C₁ es igual a la unidad, al inicio de la reacción, para las muestras tratadas a 760 y 960°C (HT 760 y HT 960), y en la medida que estas se desactivan disminuye ligeramente, como se ilustra en la figura 3b, por el contrario la muestra tratada a 560°C (HT 560) presenta el comportamiento opuesto. La relación olefinas/parafinas (O/P) totales tanto para la muestra no tratada como para la tratada a 560°C, está alrededor de 1, mientras en las muestras tratadas a 760 y 960°C, esta relación es inicialmente superior a la unidad y decrece en la medida que el catalizador se desactiva (ver figura 3c), probablemente como consecuencia de la participación del coque en reacciones de transferencia de hidrógeno, disminuyendo así la cantidad de olefinas, en favor de la formación de parafinas; lo que no ocurre en la muestra no tratada o en la tratada a 560°C, ya que estas son más resistentes a la formación de coque.

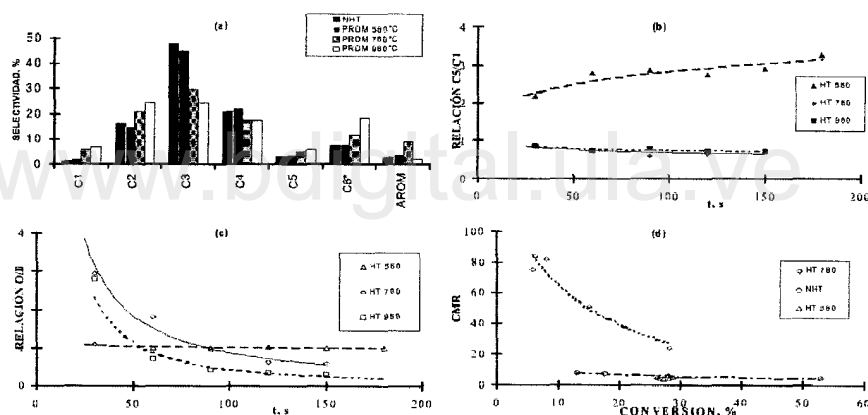


Figura 3. (a) Distribución de los productos del craqueo de n-hexano en función del número de átomos de carbono para el aditivo no tratado y tratado a 560, 760 y 960°C. (b) Relación C₅/C₁ en función del tiempo de reacción (t, s). (c) Relación olefinas/parafinas (O/P) en función del tiempo de reacción (t, s). (d) Relación del mecanismo de reacción en función de la conversión.

Los cambios en la relación O/P reflejan cambios en la naturaleza de los sitios, en la longitud cinética de cadena; bajos valores de O/P indican longitudes cortas de cadena [8]. La longitud de cadena es dependiente de la fuerza de los sitios Bronsted donde se forman y residen los iones carbenios. La figura 3d muestra la razón del mecanismo de craqueo (CMR) en función de

la conversión, para la muestra no tratada hidrotérmicamente (NHT) y la hidrotratada a 560°C (HT 560) los valores obtenidos son similares; mientras para la muestra tratada a 760°C (HT 760), se observa que CMR es superior a los mismos niveles de conversión y que aumenta en la medida que el catalizador se desactiva, sobre la muestra tratada a 960°C no se forma i-C₄, lo que puede interpretarse como que los sitios activos en ésta catalizan la reacción casi exclusivamente vía protolítica.

Conclusiones

Se investigó el efecto de la temperatura de hidrotratamiento (560 - 960°C) de una muestra de zeolita MFI con relación nominal Si/Al = 10. Se encontró que al aumentar la temperatura de hidrotratamiento, tanto la actividad específica como la estabilidad catalítica disminuyen. La actividad específica decrece como consecuencia de la rápida desaluminación, y la estabilidad catalítica cae debido a la formación de coque. Este coque participa en reacciones de hidrogenación de olefinas, pero no en la transferencia de hidrógeno con iones carbenios. Estos resultados parecen indicar que en la medida que aumenta la temperatura del hidrotratamiento se favorecen los productos del craqueo protolítico (C₁ - C₂, H₂) y se desfavorecen los de transferencia de hidruro, en particular en las muestras tratadas a 760 y 960°C.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer a Intevep S. A. por su autorización para publicar el presente trabajo.

Bibliografía

1. J. S. Buchanan, Appl. Catal. A: general, 171 (1998) 57.
2. F. J. Machado, C. M. López, M. A. Centeno y C. Urbina, Appl. Catal. A: general, 181 (1999) 29.
3. T. Masuda, Y. Fujikata, Sh. R. Mukai and K. Hashimoto, Appl. Catal., 172 (1998) 73.
4. B. Paweewan, P. J. Barrie and L. F. Gladden, Appl. Catal. A: general, 185 (1999) 259.
5. R. M. Lago, W. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt and G. T. Kerr, in: Y. Marakomi, A. Iijima and J. W. Ward (Eds.), New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Kodansha, Tokyo, 1986, p. 677.
6. B. A. Williams, S. M. Babitz, J. T. Miller, R. Q. Snurr, and H. H. Kung, Appl. Catal. A: general, 177 (1999) 161.
7. P. D. Hopkins, J. T. Miller, B. L. Meyers, G. J. Ray, R.T. Roginski, M. A. Kuehne and H. H. Kung, Appl. Catal. A: general, 136 (1996) 29.
8. K. A. Cumming and B. W. Wojciechowski, Catal. Rev.-Sci. Eng., 38(1) (1996) 101.

g was used. The catalyst was activated under air flow at 500°C for 16 h. The time on stream (tos) was varied from 30 s to 5 h, and the contact time (W/F) from 1.97 to 13.77 g*h/mol.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The catalyst is stable at all temperatures and contact times tested, at least up to 5 h on stream, as shown in figure 1a. The selectivities to cracking, isomerization, aromatics formation are also stable. The apparent pseudo-first order kinetic constants were evaluated from the first order plot (see figure 1b) and are given in table 1. The activation energy derived from these constants is 29 KJ/mol, which is closed to the one reported by Wielers et al [4] (30 KJ/mol) for a MFI zeolites with high aluminium contents and at low temperatures (average $T \sim 360^\circ\text{C}$). This low activation energy can be attributed to diffusion limitations.

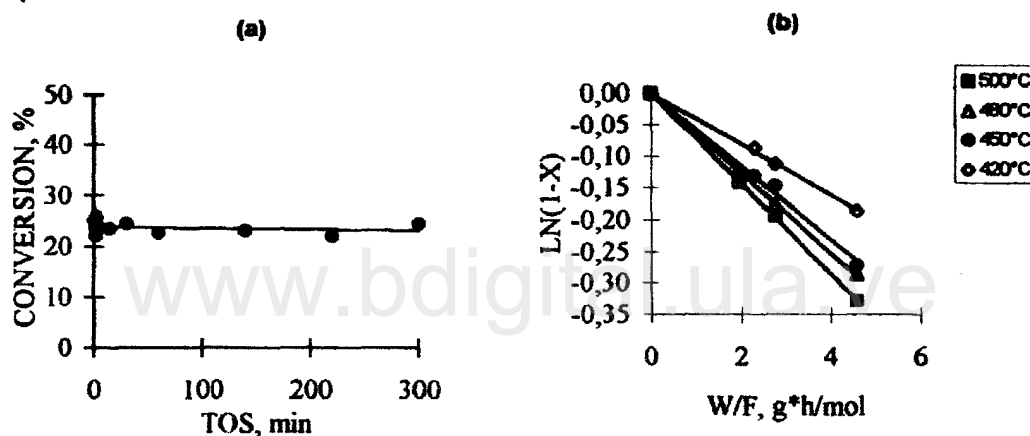


Figure 1. (a) Conversion as a function of time on stream at 450°C. (b) First order plot.

Table 1. Apparent pseudo-first-order kinetic constants.

T, °C	420	450	480	500
k, mol/g*h	0.040	0.055	0.064	0.071

The product distribution shows, that among the cracking products, the C_3 fraction is the predominant one ($\approx 50\%$) followed by C_4 fraction ($\approx 18\%$), and C_2 fraction (12-13 %), in table 2 a typical distribution is given as a function of conversion at 480°C. Hydrogen was not analysed, but it is probably formed as hexenes appear in the exit.

The n-hexane cracking product distribution depends strongly on conversion. It can be seen that C_1 and C_2 are practically independent of conversion or show slow decrease with conversion, but C_3 , C_4 and C_5 paraffin fractions increase, while propene decreases with increasing conversion, the C_4 olefin fraction seems to be constant up to 25% conversion and

percentage increases with conversion and reaches a plateau of 90 % for all temperatures, while the isomerization percentage decreases, as shown in figure 2, probably due to re cracking, this selectivity appears to be only a function of conversion and is not affected by the temperature.

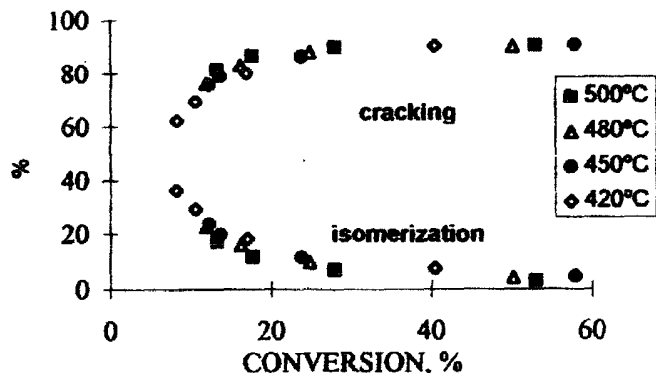


Figure 2. Dependence of cracking and isomerization with conversion at various temperatures.

The C_3/C_1 and C_4/C_2 ratios increase with conversion for all temperatures, but as temperature decreases they become less and less sensitive to conversion, and for a given conversion they increase with decreasing temperature, as shown in fig. 3(a) for C_4/C_2 ratio, this can be rationalised, since the bimolecular mechanism (disproportionation reactions) are favoured at decreasing temperatures and increasing conversions [5, 6]. The olefin to paraffin (O/P) ratios for C_3 , C_4 , C_5 fractions decrease with conversion and decreasing temperature, as illustrated in fig 3(b), as an example for C_3 fraction, just as hydrogen transfer is favoured at low temperatures and high conversions, for example, there is very low olefins formed in the C_5 fraction at 420°C. Similarly, Jolly et al. [6] has shown that O/P ratio increases with decreasing conversion and increasing Si/Al ratio at 400°C. However, from our results the excess of C_4 and C_5 paraffins do not appear to be formed at the expense of the partner olefins, instead it may come from C_6 isomer cracking. The isomer to normal (I/N) paraffin ratio for C_4 (fig. 3(c)) increases with conversion, and diminishes slightly with temperature, in contrast for C_5 (fig. 3(d)), the I/N ratio increases with temperature and initially at low conversions (~ 10 %), for 420 and 450°C, there is not i- C_5 , but as conversion increases, the ratio shows a sharp increase and then decreases slightly with conversion, as can be seen in fig. 3(d). The cracking mechanism ratio (CMR) decreases with increasing conversion and decreasing temperature (fig. 3(e)), in full agreement with Wielers et al [4] and, Haag and Dessau [5]. From these results one can conclude that although MFI zeolites are known to be of lower hydrogen transfer activity than USY or REY, still there is an important contribution.

On the basis of calculated proportion of the individual olefins within C_4 and C_5 olefin fractions from the data for each temperature as the ones given table 2, results that olefin isomerization is very rapid relative to n-hexane cracking, since the of C_4 and C_5 olefins are formed in approximately equilibrium proportions, as has been noted by other authors [5, 7].

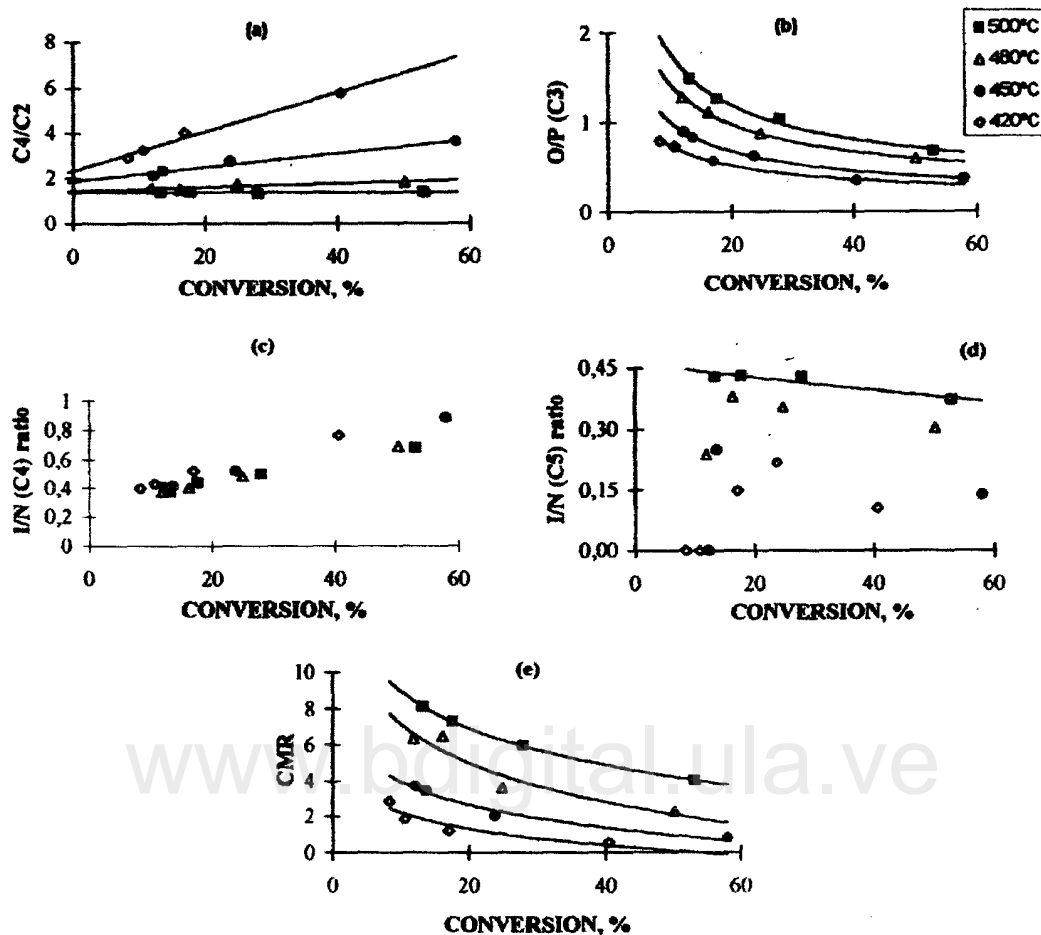


Fig. 3 (a) C_2/C_4 ratio, (b) $O/P (C_3)$, (c) $I/N (C_4)$, (d) $I/N (C_5)$, and (e) CMR as function of conversion for different temperatures.

4. CONCLUSIONS

The sample of MFI ($Si/Al=10$) investigated is very active and stable. The conversion of n-hexane on the catalyst is first order respect to n-hexane pressure. The low activation energy suggests diffusional limitations. The product distribution indicates that both mechanisms the protolytic monomolecular and classical bimolecular hydride transfer govern the process; however, the monomolecular one predominates at low conversion and high temperatures, while at increasing conversions the hydrogen transfer reactions become more important. This catalyst has very high isomerization activity at low contact time or low conversions. As an additive it should give less light gas at a given octane boost without much reduction in gasoline yield.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank INTEVEP S. A. for allowing the publication of the present work.

REFERENCES

1. S. J. Miller, C. R. Hsieh, in M. L. Occelli (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking II: Concepts in Catalyst design*, Am. Chem. Soc. Symp. Series, vol. 452 (1991) p. 96.
2. C. W. Kuehler, *Symposium on Advances in FCC Conversion Catalysts*, 211th National Meeting, Am. Chem. Soc., 1996.
3. J. S. Buchanan, *Appl. Catal. A General*, 171 (1998) 57.
4. A. F. H. Wielers, M. Vaarkamp, and M. F. M. Post, *J. Catal.*, 127 (1991) 51.
5. W. O. Haag and R. M. Dessau, *Proc. 8th Intern Cong. Catal.*, Berlin, 1984, p. 305.
6. S. Jolly, J. Saussey, M. M. Bettahar, J. C. Lavalley and E. Benazzi, *Appl. Catal. A General*, 156 (1997) 71.
7. G. M. Mavrovouniotis, Wu-Cheng Cheng and A. W. Peters, *ACS Symposium Series* 571 (1994) 16.

www.bdigital.ula.ve