

# Efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, sobre las características fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de una zeolita tipo MFI

*Luis Fioravanti Isernia Trebols\**

*Departamento de Ciencias. Núcleo de Monagas. Universidad de Oriente.  
Los Guaritos. Maturín. Edo. Monagas, Venezuela,*

Recibido: 07-11-07 Aceptado: 06-02-09

## Resumen

Tres porciones de una zeolita MFI, con una relación Si/Al reticular de 13, fueron sometidas a tratamiento hidrotérmico, en 560, 760 y 960 °C. Los estudios indican que el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, conduce a una clara disminución en el número de sitios ácidos tanto débiles como fuertes, al tiempo que las especies extrarreticulares de aluminio, se transforman en otras especies de escasa acidez, desfavoreciendo la actividad y la transferencia intermolecular del hidrógeno, iniciales; como lo demostraron las pruebas catalíticas, consistentes en la inyección de n-hexano, en pulsos ( $t_c = 13,77$  g.h/mol; 500 °C). Asimismo, el efecto combinado de la aparición de nuevas cavidades y la disminución de la densidad de los sitios ácidos influye sobre la participación relativa de los mecanismos de craqueo  $\alpha$  y  $\beta$ , al tiempo que la creciente degradación de la estructura zeolítica, favorece la desactivación por coque, por efecto de la formación de cavidades capaces de alojar los voluminosos estados de transición asociados.

**Palabras clave:** pentasil, hidrotérmico, zeolita, craqueo, MFI.

## Effect of the hydrothermal treatment temperature, over the physical-chemical properties and catalytic performance of a MFI zeolite

### Abstract

Three portions of a MFI zeolite with a reticular relation of Si/Al 13, were put under processes of steam treatment, to 560, 760 and 960 °C. The studies indicate that with the increase of the steam temperature, it happens a clear diminution in the number of weak acid sites as much as strong, to the time that the extra-framework species of aluminum, are transformed into other species of little acidity, influencing negatively the activity. The catalytic test, consisting of the injection of n-hexane, in pulses ( $t_c = 13.77$  g.h/mol; 500 °C); have demonstrated the exceptional stability of the original solid. The increase of the temperature of the steam treatment, nevertheless, lead to a clear deactivation and works against transference of hydrogen with the consequential increase of the relation olefins/paraffins. The combined effect of the appearance of new cavities and the diminution of the density of the acid sites influences the par-

\* Autor para la correspondencia. E-mail: isernia@ula.ve.

ticipation of the cracking mechanisms  $\alpha$  and  $\beta$ . The increasing degradation of the zeolitic structure, by effect of the steam treatments, can lead to more sensible solids to the deactivation, due to the formation of new cavities, able to lodge the voluminous states of transition that accompany the formation of coke.

**Key words:** pentasil, hydrothermal, zeolite, cracking, MFI.

## Introducción

Dentro de la familia pentasil (1), la zeolita MFI representa una nueva clase de catalizadores, caracterizados por un bajo contenido de aluminio ( $\text{Si/Al} > 10$ ), un diámetro cercano a los 6  $\text{\AA}$ , resistencia a la desactivación por coque y elevada estabilidad térmica.

Las zeolitas del tipo MFI, son parte fundamental de los catalizadores petro-químicos (1), utilizados en una variedad de procesos como el craqueo catalítico, la conversión de metanol a gasolina, desparafinado de los destilados del petróleo y la conversión de aromáticos. Para contrarrestar el taponamiento de los poros y el envenenamiento de los sitios activos, que ocurre durante la conversión de hidrocarburos, los catalizadores basados en zeolitas se someten a ciclos repetidos de regeneración (1), 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. 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:

El efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico sobre las características fisicoquímicas de una zeolita MFI.

La relación entre las características fisicoquímicas de una zeolita MFI y la participación de los mecanismos de craqueo:  $\alpha$ -protolítico (2) y  $\beta$ -bimolecular (3).

## Materiales y métodos

Porciones 0,8 g de una zeolita MFI, facilitada por INTEVEP (rotulada MFI-NHT), contenidas en un reactor tubular de cuarzo, fueron tratadas hidrotérmicamente (4) por 2 horas, sometiéndolas separadamente a flujos de 100 mL/min de aire saturado en vapor de agua, a 560  $^{\circ}\text{C}$ , 760  $^{\circ}\text{C}$  y 960  $^{\circ}\text{C}$ , a presión atmosférica. Procedimiento que dio lugar a tres nuevos sólidos, rotulados MFI-560, MFI-760 y MFI-960.

Para la realización de las pruebas catalíticas (4), se inyectó sobre 0,2 g de catalizador, n-hexano líquido (flujo = 2 mL/h), en pulsos de 30, 60, 90, 120, 150 y 180 segundos, utilizando He como gas portador (flujo = 24 mL/min), en un reactor tubular de lecho fijo fabricado en cuarzo calentado a 500  $^{\circ}\text{C}$ . La presión total fue 1 Kg/cm<sup>2</sup> y el tiempo de contacto fue de 13,77 g.h/mol. Los gases salientes del reactor, fueron analizadas en línea, en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890, provisto de 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 de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ ; utilizando He como gas portador y aire como oxidante. Temperaturas: 70  $^{\circ}\text{C}$  (inicial por 10 minutos) y 200  $^{\circ}\text{C}$  (por 60 min.). Rampa: 10  $^{\circ}\text{C}$  / minuto. La presión en la cabeza de la columna: 16 psi. Flujos en mL/min: 50 (split), 10 (purga), 1,7 (columna), 30 (auxiliar), 30 ( $\text{H}_2$ ) y 300 (aire).

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  fueron obtenidas en un equipo volumétrico estático ASAP 2000 de Micromeritics, equipado con dos portamuestras y un baño criogénico de  $N_2$  líquido. Cada isoterma de adsorción se construyó punto por punto mediante la introducción de cargas sucesivas de aproximadamente  $6,7 \cdot 10^{-5}$  moles, de  $N_2$  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 estudio por DRX, se realizó en un difractómetro Siemens D5005 de Teta/Tela, equipado con un monocromador secundario de grafito, utilizando un rango de barrido de 5-60, con pasos de  $0,02^\circ$  cada 1,5 seg., radiación  $Cu K_\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ), operando a 40Kv y 30mA.

El estudio por RMN- $^{27}Al$  del sólido MFI-NHT, se realizó con un equipo Bruker Avance DRX-400, provisto de un software XWIN-NMR 3.0 operado a 104,274 MHz y 9,4 T, analizando muestras de 300 mg. dentro de rotores de zirconio de 0,7 cm x 1 cm. Para contrarrestar las interacciones dipolares y la anisotropía del desplazamiento químico, se aplicó la rotación de las muestras a 11 KHz., en un ángulo de  $54^\circ 44'$  (Angulo Mágico de Espín-MAS-).

Los perfiles de TPD de amoníaco, se obtuvieron mediante un equipo TPD/TPR 2900 de Micromeritics, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y un software propio. La acidez en mili-equivalentes por gramo de catalizador, se determinó a partir de la valoración del amoníaco desorbido, por titulación con HCl 0,00703 N y de las áreas de cada perfil de TPD.

Para el estudio FTIR de los grupos OH reticulares y de la acidez, se usó un equipo "Perkin Elmer FTIR System Spectrum GX", con barridos entre 400 y  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Se prepararon pastillas autosoportadas de 15 mg. y 1,3 cm. de diámetro de los sólidos estudiados, colocadas en el interior de una "celda infrarroja, de alta temperatura".

A cada pastilla se le aplicó una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ , hasta alcanzar los  $500^\circ\text{C}$  a  $1 \times 10^{-5}$  Torr., por una hora. Luego, se permitió el enfriamiento a  $200^\circ\text{C}$ , para obtener un espectro FTIR de la pastilla libre de adsorbato. A continuación, se inyectó piridina gaseosa a esta temperatura, en incrementos de 1 Torr, hasta alcanzar la saturación a 5 Torr., extrayendo posteriormente el exceso de gas, hasta regresar a la presión original de  $1 \times 10^{-5}$  Torr, para obtener un espectro FTIR de la pastilla en presencia del adsorbato.

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

## Resultados

La inspección de la región entre  $1400$  y  $1577\text{ cm}^{-1}$ , de los espectros FTIR de las pastillas autosoportadas, con piridina adsorbida (figura 1), revela bandas centradas en  $1545\text{ cm}^{-1}$  (Ión piridinio resultante de la interacción con los sitios ácidos de Bronsted),  $1490\text{ cm}^{-1}$  (Interacción de la piridina con sitios ácidos del Bronsted y de Lewis) y  $1456\text{ cm}^{-1}$  (Piridina coordinada covalentemente con los sitios ácidos de Lewis), cuyas intensidades disminuyeron con el tratamiento hidrotérmico. Por otra parte, la región entre  $3550$  y  $3820\text{ cm}^{-1}$ , de los espectros en ausencia de adsorbato (figura 2), revela una escasa variación del pico centrado en  $3746\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  de los silanoles) que contrasta con la fuerte disminución, a temperaturas de tratamiento crecientes, del pico centrado en  $3613\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  de los grupos OH en puente). Bandas medianas en  $3785$  y  $3665\text{ cm}^{-1}$  tienen su origen probable en los alargamientos  $\nu_{as}\text{OH}$  y  $\nu_s\text{OH}$  de moléculas de agua fisisorbida. Solapadas por las bandas en  $3665\text{ cm}^{-1}$  y  $3613\text{ cm}^{-1}$  se encuentran señales pequeñas en  $3683\text{ cm}^{-1}$ ,  $3640\text{ cm}^{-1}$  y  $3559\text{ cm}^{-1}$ . La señal en  $3683\text{ cm}^{-1}$  está asociada probablemente, con el alargamiento  $\nu\text{OH}$  del ion  $H_3O^+$  resultante de la interacción de moléculas de agua ad-

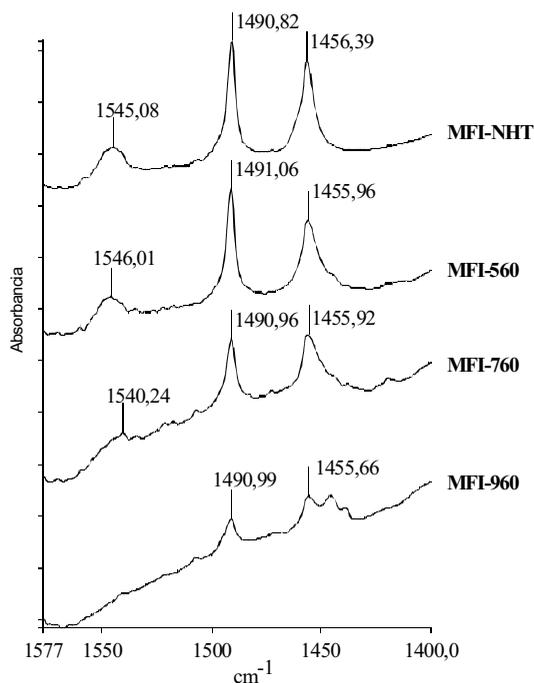


Figura 1. Espectros FTIR. De la piridina adsorbida, sobre las partillas autosoportadas, a 200 °C.

sorbida con algunos sitios ácidos de Brønsted. La formación de puentes de hidrógeno de algunas moléculas de agua fisisorbida, con los OH de los grupos silanoles, es capaz de originar la señal ubicada en  $3640\text{ cm}^{-1}$ . La señal en  $3559\text{ cm}^{-1}$ , se origina probablemente, del alargamiento  $\nu\text{OH}$  de algunos los grupos OH en puente internos, afectados por puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno estructurales de los canales zeolíticos (5-7). Algunos autores (8) asignaron una señal cercana a  $3665\text{ cm}^{-1}$  a especies Al-OH extrarreticulares. Nuestros resultados no favorecen esta última posibilidad, por cuanto la rápida desaparición de dicha banda, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, estaría en contradicción con el aumento de la presencia de especies extrarreticulares de aluminio que debería ocurrir bajo las mismas condiciones.

La cristalinidad, estimada sobre la base de la altura del pico en  $24,3^\circ 2\theta$  (9) de

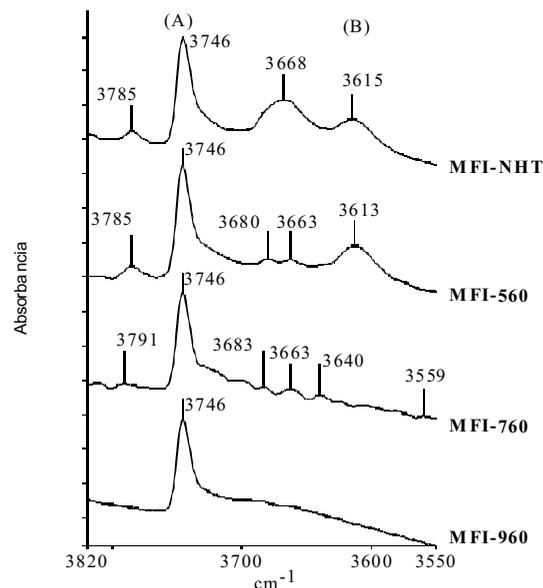


Figura 2. Espectros FTIR, en la región del alargamiento O-H de los grupos OH reticulares de los sólidos MFI-NHT, MFI-560, MFI-760 y MFI-960. A) Grupos silanoles. B) Grupos OH en puente.

los difractogramas de Rayos-X (figura 3), mostró un leve incremento inicial, seguido de un importante decrecimiento, a temperaturas crecientes del tratamiento hidrotérmico (tabla 1, fila 2). Ello sugiere, que el tratamiento hidrotérmico, fue capaz de conducir a un incremento de la cristalinidad. La cual, sin embargo, pasado cierto límite de temperatura, sufrió una reversión por efecto del colapso estructural resultante del proceso de desaluminación. El contenido de aluminio reticular (tabla 1, fila 3), calculado a partir del espaciamiento (10) entre los picos cercanos a  $45,0$  y  $45,5$  Å, de los difractogramas de rayos-X, mostró una clara disminución con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico; contrastando con la escasa variación (fila 4) de las relaciones Si/Al globales, obtenidas mediante análisis elemental por las técnicas de (ICP) y (EDX). La desorción a temperatura programada de

Tabla 1  
Resumen del análisis fisicoquímico de los sólidos estudiados y valores iniciales (TOS = 30s)  
de algunas variables catalíticas.

	Sólidos			
	MFI-NHT	MFI-560	MFI-760	MFI-960
T (Tratamiento), C	-	560	760	960
%Cristalinidad <sup>a</sup>	100	115	100	71
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P/P)	7,88	5,41	5,41	4,80
Si/Al <sup>b</sup>	7,18	7,48	7,3	7,44
Acidez fuerte <sup>c</sup> , meq/g	0,246	0,208	0,077	0,036
Acidez Débil <sup>d</sup> , meq/g	0,937	0,508	0,397	0,170
Acidez global meq/g	1,183	0,716	0,474	0,206
S <sub>Lang</sub> (m <sup>2</sup> /g)	404	394	403	291
S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	38,8	39,9	41,9	25,4
S <sub>ot</sub> (m <sup>2</sup> /g)	366	356	362	270
%S <sub>ext</sub>	9,61	10,1	10,4	8,73
% S <sub>ot</sub>	90,6	90,4	89,7	92,6
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
Aromáticos, %	13,15	4,11	9,08	2,00

O/P, R/N, CMR son respectivamente: relaciones olefinas/parafinas, parafinas ramificadas/normales y de mecanismos de craqueo. a: por difracción de rayos-X, b: Atómica total. C: Sitios que desorben el NH<sub>3</sub> por encima de los 300 °C, d: Desorben el NH<sub>3</sub> por debajo de los 300 °C. Slang: Área superficial de Langmuir. Sext: Área superficial externa. Sot: Área superficial de microporo.

amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) evidenció la disminución del número de miliequivalentes de sitios ácidos débiles y fuertes (tabla 1, filas 1,5-7). Tomando como fuertes, a aquellos sitios que desorbieron el NH<sub>3</sub> por encima de los 300 °C y, como débiles, a los sitios que lo hicieron por debajo de los 300 °C.

En la figura 4, se representa el espectro de RMN-<sup>27</sup>Al de la zeolita MFI-NHT (no se obtuvieron espectros de los sólidos restantes). La relación Si/Al reticular, calculada mediante la ecuación  $Si/Al = (Si/Al)_{global}(r+1)/r$  (1), donde r es la relación entre las intensi-

dades de los picos, centrados en 60 y 0 ppm, que pertenecen respectivamente, a especies de aluminio tetraédrico reticular (Banda ATR) y octaédrico extrarrreticular (Banda AOE), es cercana a 13. Un hombro cercano a los 30 ppm (Banda I), señala la temprana existencia de especies tetraédricas, aluminicas poliméricas (1) en dicho sólido. El pico de baja intensidad, centrado en 90 ppm, es una banda lateral y su contraparte está solapada por la señal centrada en 0 ppm.

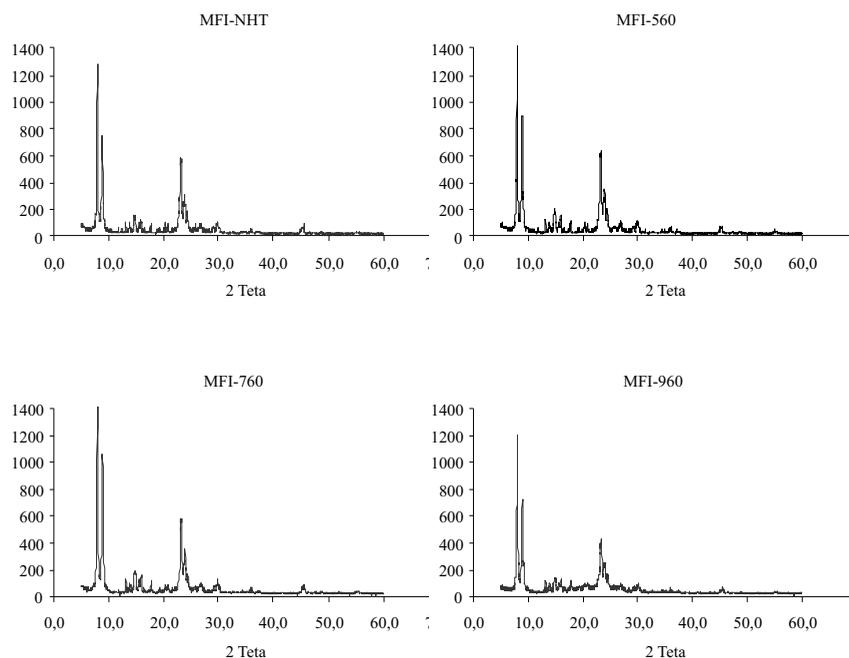


Figura 3. Patrones de difracción de los sólidos MFI-NHT, MFI-560, MFI-760 y MFI-960.

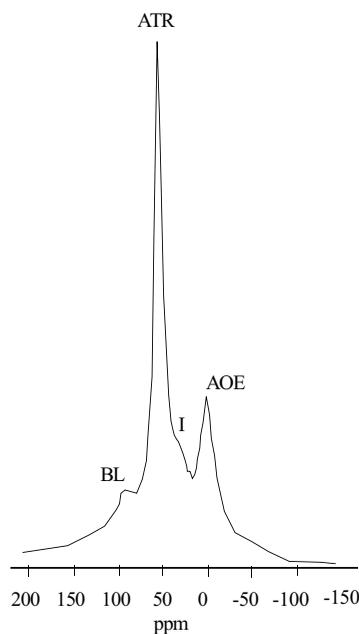


Figura 4. RMN  $^{27}\text{Al}$ , de la zeolita MFI-NHT. BL: Bandas laterales. ATR: Aluminio tetraédrico reticular. AOE: Aluminio octaédrico extrarreticular. I: Aluminio extrarreticular no octaédrico.

Los resultados del análisis textural de las zeolitas MFI-NHT, MFI-560, MFI-760 y MFI-960, se resumen en la tabla 1 (filas 8-12), mientras que la figura 5 muestra las gráficas de distribución de poro de Horvath-Kawazoe-Saito-Foley (HKSF) (11).

En las filas 13-17, se muestra la evolución de la conversión, las relaciones:  $\text{CMR} = (\text{C1} + \sum \text{C2}) / i\text{-C4}$  (2), O/P (olefinas-parafinas), R/N (parafinas ramificadas-normales) y la selectividad a aromáticos, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Mientras que la figura 6 representa la distribución de los productos del craqueo de n-hexano en función del número de átomos de carbono.

Los sólidos MFI-760 y MFI-960, muestran, con el tiempo en corriente (TOS), importantes cambios en su actividad (figura 7) y selectividad (figura 8), particularmente respecto a olefinas y parafinas.

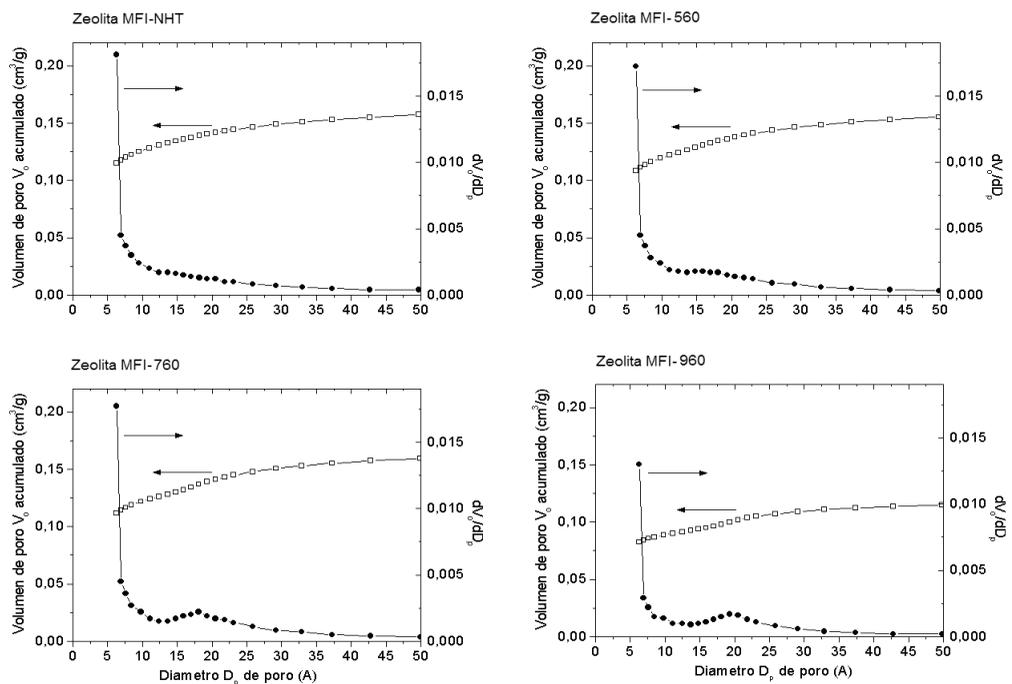


Figura 5. Distribución de microporo, por Horvath-Kawazoe-Saito-Foley.

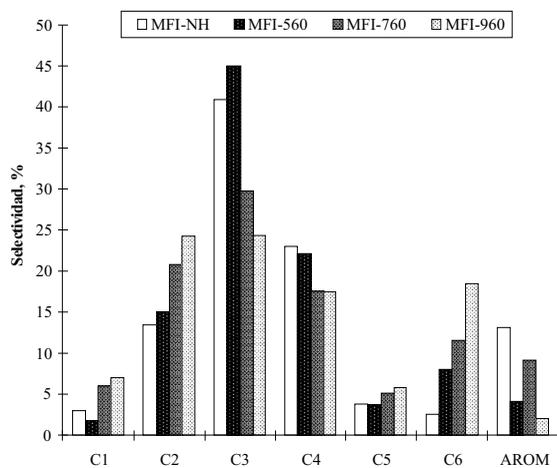


Figura 6. Distribución, en el sólido sin tratar y los tratados a 560, 760 y 960 °C, de los productos del craqueo de n-hexano en función del número de átomos de carbono (TOS = 30s,

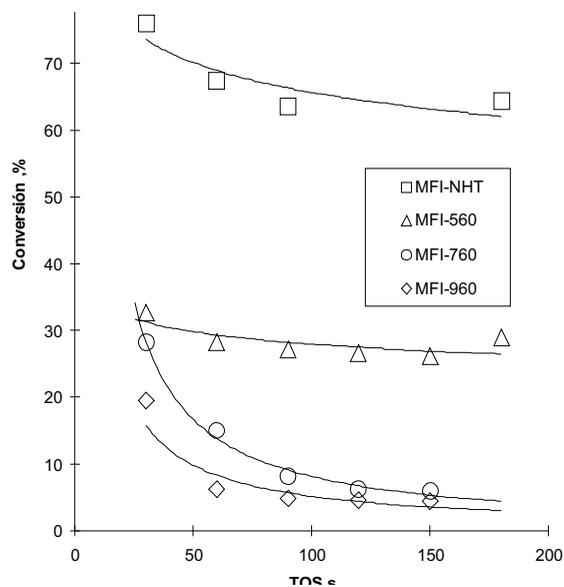


Figura 7. Conversión en función del tiempo en corriente (TOS), de los sólidos MFI-NHT, MFI-560, MFI-760 y MFI-960.

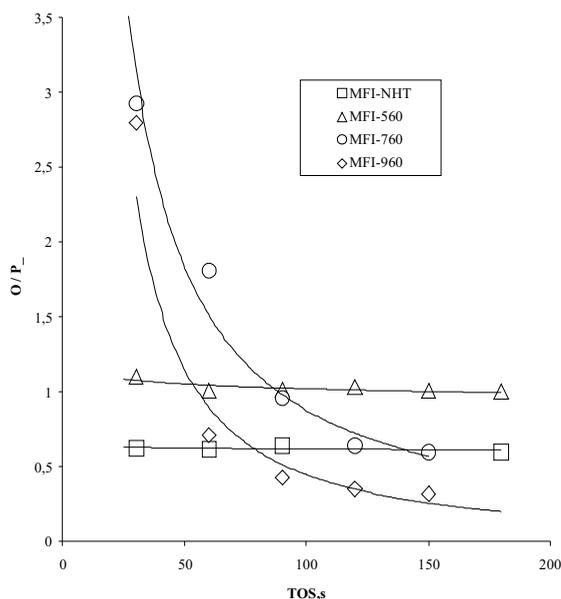


Figura 8. Relación Olefinas/Parafinas vs. tiempo en corriente (TOS) en segundos.

## Discusión

La disminución del contenido de aluminio reticular, determinada por difracción de rayos-X, a temperaturas crecientes del tratamiento hidrotérmico (tabla 1, filas 1 y 3), es consistente con la reducción de la intensidad de la banda  $\nu\text{OH}$ , de los grupos OH en puente, centrada en  $3613\text{ cm}^{-1}$  (figura 2). Estos grupos presentan acidez de Bronsted y están asociados con el aluminio tetraédrico reticular (2).

La disminución del número de miliequivalentes de sitios ácidos débiles y fuertes, detectada por TPD- $\text{NH}_3$  (tabla 1, 1,5-7), concuerda con la disminución de las densidades de los sitios de Bronsted y de Lewis, observada por la espectroscopía FTIR, por adsorción de piridina (figura 1). La cual, sin embargo, no se ajusta a la estequiometría comúnmente aceptada, que señala la transformación de dos sitios OH en puente (Sitios ácidos de Bronsted) por cada

sitio de Lewis generado durante el tratamiento hidrotérmico. Una posible explicación para este comportamiento, es la creciente transformación de las especies octaédricas extrarreticulares de aluminio (Asociadas frecuentemente con la acidez de Lewis) en especies poliméricas extrarreticulares de escasa acidez (1).

Los resultados de la distribución por tamaño de poro (figura 5) muestran una evolución hacia la mesoporosidad, con el aumento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, que probablemente está asociada a una creciente degradación de la estructura zeolítica. La formación de cavidades capaces de alojar los voluminosos estados de transición asociados al coque pueden ser la causa de la mayor sensibilidad a la desactivación (figura 7), en los sólidos tratados a  $760\text{ }^\circ\text{C}$  y  $960\text{ }^\circ\text{C}$  (MFI-760 y MFI-960).

El incremento de la relación  $\text{CMR} = (\text{C1} + \sum \text{C2}) / i\text{-C4}$ , con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico (tabla 1, filas 1 y 14), señala un aumento de la contribución relativa del mecanismo protolítico de craqueo (2), frente al bimolecular  $\beta$  (3). Ello concuerda con la tendencia general a la disminución de las fracciones C3 y C4 y el aumento de las fracciones C1, C2, C5 y C6 (figura 6). Tanto el mecanismo de craqueo  $\beta$ , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, debido a su carácter bimolecular, se ven desfavorecidas, cuando menor es la densidad de sitios ácidos. Esto es consistente con el incremento de los valores iniciales (TOS = 30s) del parámetro (CMR) y de la relación (O/P) entre olefinas y parafinas, conforme decrece el número de equivalentes de sitios ácidos (tabla 1, filas 5-7, 14 y 15). Asimismo, la relativamente alta intensidad de la banda IR, cercana a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , resultante de la adsorción de moléculas de piridina sobre los sitios ácidos de Lewis (figura 1), sugiere una importante presencia de estos sitios, que podría estar relacionada con una significativa participación de los mismos, en los procesos catalíticos. Dado que los ácidos de Lewis son abstractores de hidruros por

excelencia, capaces de generar iones carbonios (Que son las especies activas en los procesos bimoleculares aquí tratados), la disminución, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, en el número de sitios ácidos de Lewis, puede estar asociada a la reducción de la participación relativa del mecanismo  $\beta$  de craqueo a favor del protolítico.

Cuando se evalúan tiempos en corriente (TOS) crecientes, los sólidos MFI-760 y MFI-960, contrastan con los demás sólidos estudiados, al mostrar una relación O/P inicialmente favorable a la producción de olefinas (figura 8), que disminuye gradualmente en el transcurso de la reacción. Este comportamiento, podría originarse en la mayor propensión de estos sólidos, a la desactivación por coque, cuya creciente formación estaría acompañada una creciente participación de procesos de transferencia de hidrógeno entre los precursores del coque y las olefinas.

Frecuentemente, se toma el incremento de la relación ramificados/normales como un indicador de la participación del mecanismo  $\beta$  de craqueo. Sin embargo, la evidencia del aumento simultáneo de la participación del mecanismo de craqueo  $\alpha$  (aumento del CMR (2) y de la relación R/N (tabla 1, filas 1, 14 y 16), no apoya esta idea. Ello sugiere que las especies ramificadas que se generan bajo las condiciones de este trabajo son, probablemente, más el resultado de un arreglo intramolecular que de un proceso bimolecular.

En cuanto a las condiciones de regeneración más adecuadas; ellas deben conducir a un catalizador estable, que posea una actividad respetable y una alta selectividad hacia productos insaturados y ramificados, mejorando el octanaje de las gasolinas. El catalizador original (MFI-NHT), aun siendo el más activo del grupo (figura 7, tabla 1-fila 13), opera en condiciones de baja selectividad hacia productos ramificados y alta transferencia de hidrógeno, que conducen a

una proporción másica, entre olefinas y parafinas, inferior a la unidad (Filas 15 y 16) que no es necesariamente compensada, por su mayor selectividad hacia aromáticos (fila 17). Lo que actúa negativamente sobre el octanaje de las gasolinas. Los máximos valores de las relaciones O/P y R/N (filas 15 y 16), pertenecen a los sólidos MFI-760 y MFI-960, que también son los menos activos y estables (figura 7, tabla 1-fila 13). Estos sólidos necesitarían de un mayor número de ciclos de regeneración y de reposición de catalizador fresco, con el objeto de mantener la eficiencia del proceso de conversión, lo cual se expresaría en un mayor costo operativo. Se deduce, que la regeneración a 560 °C debe llevar al sólido más adecuado, obteniéndose el mejor compromiso de los factores en términos de actividad, estabilidad catalítica y selectividad hacia productos insaturados y ramificados.

## Conclusiones

El incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, está acompañado de la disminución de las densidades de los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, insinuando la creciente transformación de las especies octaédricas extrarreticulares de aluminio (Asociadas frecuentemente con la acidez de Lewis) en otras de escasa acidez. Lo cual influye negativamente sobre la actividad.

El hecho de que el mecanismo de craqueo monomolecular ( $\alpha$ ), a diferencia del ( $\beta$ ), se acentúe en condiciones de baja densidad, como las resultantes de la aplicación de altas temperaturas del tratamiento hidrotérmico, no impide el incremento de la proporción de los productos ramificados, provenientes de arreglos intramoleculares, respecto a los normales.

La creciente degradación de la estructura zeolítica, por efecto de los tratamientos hidrotérmicos, puede conducir a la formación de nuevas cavidades, capaces de alojar los voluminosos estados de transición que acompañan la formación del coque, lo cual,

además de favorecer la desactivación, impulsa el incremento con el tiempo en corriente (TOS), de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas y los precursores del coque.

Se pudo hallar, que el mejor compromiso de propiedades, en términos de actividad, estabilidad catalítica y selectividad hacia productos insaturados y ramificados, probablemente se logra cuando el sólido es tratado a 560 °C. Por contraste, el tratamiento hidrotérmico 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.

### Referencias bibliográficas

1. VAN BEKKUM, H., FLANIGEN, E.M., JACOBS, P.A., JENSEN, J.C., **Introduction To Zeolite Science and Practice**. Vol. 137, Elsevier, New York, pp. 47-406, 2001.
2. CORMA, A., ORCHILLÉS, A.V. **Microporous and Mesoporous Materials**. 35-36: 21-30, 2000.
3. KISSIN, Y.V. **Catalysis Reviews**. 43: 85 -146, 2001.
4. ISERNIA, L. Mecanismo de las reacciones de Craqueo de moléculas Modelo sobre Zeolitas tipo MFI (Tesis Doctoral). Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela), 2004.
5. WEITKAMP, J. **Solid State Ionics**. 131: 175-188, 2000.
6. JUNGSTUTTIWONG, S., LIMTRAKUL, J., TRUONG. T.N. **J. Phys. Chem.** 109: 13342-13351, 2005.
7. DI LELLA, A., DESBIENS, N., BOUTIN, A., DEMACHY, I., UNGERER, P., BELLAT, J. y FUCHS, A.H. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 8: 5396-5406, 2006.
8. BETAA, I.A., HUNGERB, B., BÖHLMANN, W., JOBICD, H. **Microporous and Mesoporous Materials**. 79: 69-78, 2005.
9. D5758-95. Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction, ASTM, 05.05, West Conshohocken, 2000.
10. PEREGO, G., **Catalysis Today** 41: 251-259, 1998.
11. XIAOMING D., ERDONG, W., **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 68: 1692-1699, 2007.