

Análisis textural de un aditivo para FCC, tipo MFI, sometido a tratamiento hidrotérmico

*Luis Fioravanti Isernia Trebols**

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

Recibido: 15-11-08 Aceptado 02-12-09

Resumen

A partir de un aditivo para FCC tipo MFI con una relación Si/Al = 10 nominal, se obtuvieron tres nuevos sólidos, como resultado de tratamientos hidrotérmicos a 560°C, 760°C y 960°C. Las propiedades texturales de estos cuatro sólidos, fueron estudiadas mediante la adsorción de N₂ a 77K. La aplicación del modelo de adsorción de Langmuir en combinación con las metodologías de HKSF y del método "t", basado en la aplicación de la curva patrón de Lippens, Linsen y Boer, proveyeron una imagen fidedigna del proceso de degradación de la estructura cristalina de la zeolita estudiada. Se observó una fuerte 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 de la zeolita a altas temperaturas.

Palabras clave: fisisorción, adsorción de N₂, MFI, propiedades texturales.

Textural analysis of an additive for FCC, MFI type, after hydrothermal treatment

Abstract

From a MFI additive type with a nominal Si/Al = 10 for FCC, three new solid were obtained as a result of hydrothermal treatment at 560°C, 760°C and 960°C. The textural properties of these solids were studied by N₂ adsorption at 77 K. The application of Langmuir adsorption model along with the HKSF methodology and "t-plot" method, based on the application of the Lippens, Linsen and Boer approach, provided a trustworthy image of degradation process of the crystalline structure. A strong diminution of micropore, external and total areas, was observed when the treatment was carried out at 960°C, without substantial changes in the percentage of microporous and external area. Since the microporous area remains between 90 and 93% of the total area, it is deduced that the dominant texture processes are the collapse of the microporosity to greater porosities and the sintering of catalyst particles at higher temperature.

Key words: physisorption, N₂ adsorption, MFI, textural properties.

* Autor para la correspondencia: lisernia@yahoo.com

Introducción

El calentamiento del material zeolítico a altas temperaturas, en presencia de vapor de agua, durante un tratamiento hidrotérmico, puede conducir a una salida parcial del aluminio, coordinado tetraédricamente a 4 átomos de oxígeno, fuera de la red cristalina zeolítica y a cambios en su estructura, estabilidad térmica, porosidad, acidez y actividad catalítica.

La zeolita MFI, es un interesante tema de estudio, habida cuenta de que, empero su amplia utilización en una variedad de procesos petroquímicos, sus propiedades fisicoquímicas están lejos de ser entendidas totalmente. Esta zeolita, basada en el "pentasil" (1) como unidad estructural, se caracteriza por un bajo contenido de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} \geq 10$), un ancho intermedio de poro ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$), resistencia a la desactivación por coque y elevada estabilidad térmica.

Las medidas de adsorción de gases, son una parte esencial de la investigación de la naturaleza de las superficies sólidas, de una variedad de materiales, como adsorbentes industriales, catalizadores, cementos y cerámicas, entre otros. De los modelos de adsorción, los más conocidos y utilizados son los modelos de Langmuir (2) y de Brunauer, Emmet y Teller (3). El Modelo de Langmuir, formulado por Irving Langmuir en 1918, se basa principalmente en la idea de que cada partícula, al ser adsorbida en la superficie, esta unida a un sitio activo y cada sitio activo acepta sólo una partícula. Siendo su representación matemática la ecuación [1]:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m \cdot K} + \frac{P}{V_m} \quad [1]$$

donde V_a es el volumen adsorbido en CNTP, P es la presión del adsorbato gaseoso en equilibrio y V_m es el volumen de adsorbato en CNTP necesario para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente. Cuando hay concordancia con el modelo de

Langmuir, la gráfica P/V_a en función de P conduce a una línea recta cuya pendiente es la recíproca de V_m y cuya ordenada en el origen permite obtener el valor de K .

El modelo de BET fue propuesto por: Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller (3), quienes entre otras consideraciones, postularon la posibilidad de que durante el proceso de fisisorción se formen "multicapas" de moléculas de adsorbato, sobre la superficie del sólido. Siendo su representación matemática la ecuación [2]:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{P(C-1)}{P_o V_m \cdot C} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad [2]$$

donde P_o es la presión de saturación (normalmente 1 bar) y C es una constante que depende del adsorbente y el adsorbato. Si se toma $P \cdot V_a^{-1} (P_o - P)^{-1}$ como una función de P/P_o , se puede obtener una gráfica lineal cuya pendiente y ordenada en el origen proveen los valores de C y V_m . Una forma "extendida" de esta ecuación, surge de la idea, de que existe un número finito n de capas adsorbidas:

$$\frac{\Phi(n, X)}{V_a} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{\theta(n, X)}{V_m} \quad [3]$$

donde:

$$\Phi(n, X) = \frac{X[1 - X^n(1+n-nX)]}{(1-X)^2} \quad [4]$$

$$y \theta(n, X) = \frac{X(1 - X^n)}{1 - X} \quad [5]$$

siendo X numéricamente igual a P/P_o , al tiempo que n y V_m tienen los mismos significados ya descritos.

La evaluación del espesor estadístico t se ha utilizado en la obtención del volumen de poro y el área superficial, de sistemas microporosos (4). Dado que la adsorción en los poros, ocurre en orden creciente de su diámetro d_p , las moléculas de adsorbato ocu-

pan, primeramente los microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$) a presiones muy bajas, luego los mesoporos ($20 \text{ \AA} \leq d_p < 500 \text{ \AA}$) y finalmente la superficie externa. Si se gráfica el volumen adsorbido V_a , en función del espesor estadístico t (5) de referencia, de la capa adsorbida sobre un sólido microporoso, se obtiene una gráfica ($V_a - t$), regida por la ecuación:

$$V_a = A \cdot V_o + A \cdot 10^{-4} \cdot S_{ext} \cdot t \quad [6]$$

donde t es el espesor en \AA de la capa adsorbida, A es una constante que permite la conversión del volumen de las moléculas de adsorbato en empaquetamiento compacto a un volumen gaseoso en CNTP ($A = 646,4$ cuando se utiliza N_2 como adsorbato), V_a se expresa en cm^3/g , S_{ext} es el área externa en m^2/g , V_o es el volumen de microporo en cm^3/g y $1 \cdot 10^{-4}$ es un factor de conversión cuyas unidades son $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Con el objeto de describir el espesor de la capa adsorbida, se han desarrollado numerosas expresiones explícitas, entre las cuales resaltan las ecuaciones de Harkins-Jura (6) y Halsey (7) y la curva patrón (t vs P/P_o) de Lippens (5) Linsen y Boer " $V_a - t/\text{LLB}$ ".

Un método alternativo al uso de la gráfica $V_a - t$, se basa en la ecuación [7] de Dubinin-Astakhov (DA) (4):

$$\ln(V_a) = \ln(V'_o) - \left(\frac{RT}{E}\right)^m [\ln(P_o / P)]^m \quad [7]$$

donde m , se hace variar entre 1 y 3 (frecuentemente 2) hasta obtener el mejor ajuste, E es la energía característica de adsorción para un sistema adsorbato-adsorbente, T es la temperatura absoluta y V'_o es el volumen de las moléculas de adsorbato, que pueden ocupar el sistema microporoso, en empaquetamiento compacto, convertido a volumen gaseoso en CNTP. Las demás constantes y variables tienen los significados ya des-

critos. La ecuación DA obtiene información a partir de la data proveniente de la región de baja y media presión, de la isoterma de adsorción.

El método de Horvath y Kawazoe (8) (HK), se basa en un modelo cuasi-termodinámico que relaciona la función de potencial dentro de los poros, la energía de interacción de la molécula adsorbida y su cambio de energía libre durante la adsorción. Para que este modelo funcione adecuadamente, deben incluirse valores a presiones $P/P_o < 0,01$, en la región de llenado de microporos, cuando el radio de los poros llenos no es mayor de 1,5 nm. En el caso de sólidos con poros cilíndricos, como las zeolitas, se ha propuesto la modificación de Saito y Foley (4) (Metodología de HKSF), representada por la ecuación [8]:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_o} = \frac{3}{4} \cdot N \cdot \pi \cdot \left[\frac{IP \cdot 1 \cdot 10^{32}}{d^4} \right]$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2k+1} \left(1 - \frac{d}{r}\right)^{2k} - \left(\frac{21}{32} \alpha_k \left\{\frac{d}{r}\right\}^{10} - \beta_k \left\{\frac{d}{r}\right\}^4 \right) \right] \quad [8]$$

donde k es el índice de la sumatoria, r es el radio de poro, R es la constante de los gases ($R = 8,3144 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); N es el número de Avogadro, $1 \cdot 10^{32}$ es un factor que permite la conversión de cm^4 a \AA^4 ; T es la temperatura absoluta ($T = 77 \text{ K}$ cuando N_2 es el adsorbato), d es el diámetro de la molécula de adsorbato ($d \approx 3,5 \text{ \AA}$ para el N_2), IP es el parámetro de interacción ($IP = 3,49 \cdot 10^{-43} \text{ erg} \cdot \text{cm}^4$ para el N_2) y los factores α_k y β_k son calculados a partir de las ecuaciones [9] y [10]:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k}\right)^2 \alpha_{k-1}, \alpha_0 = 1,0 \quad [9]$$

$$y \beta_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k}\right)^2 \beta_{k-1}, \beta_0 = 1,0 \quad [10]$$

Materiales y métodos

Porciones de 0,7 g de un aditivo para FCC, tipo MFI (nombre clave NHT) con una relación Si/Al = 10 nominal, suministrado por INTEVEP, fueron sometidas a temperaturas de 560°C, 760°C y 960°C, por dos horas en presencia de un flujo de 0,04 mol/min de vapor de agua, dando lugar a los sólidos denominados HT560, HT760 y HT960. Posteriormente, se obtuvieron las isothermas de adsorción de los sólidos resultantes del tratamiento con vapor de agua y del material original sin tratar, utilizando N₂ a 77 K como adsorbato.

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, permitió introducir a la muestra cantidades crecientes del adsorbato, mediante el incremento de su 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. Previa a la determinación experimental de la isoterma, las especies adsorbidas fueron removidas de la superficie del adsorbente, por desgasado a 350°C/1.10⁻⁶ Torr. El número de moles introducidos n_{int} en el portamuestra, a través del sistema de válvulas es igual al número de moles adsorbidos n_{ad} más el número de moles que ocupan el espacio vacío dentro del portamuestra n_g a la misma presión. Luego la cantidad adsorbida en cada punto de la gráfica, se calculó por la diferencia entre n_{int} y n_g ($n_{ad} = n_{int} - n_g$). El espacio vacío se obtuvo por precalibración del portamuestra y substracción del volumen del adsorbente.

Resultados

La tabla 1, muestra un resumen de los resultados del análisis textural de los

sólidos NTH, HT560, HT760 y HT960. En la figura 1, se superponen las isothermas experimentales de adsorción de nitrógeno de los mismos sólidos; al tiempo que la figura 2, muestra sus distribuciones por diámetro de poro, obtenidas a partir de la ecuación Horvath-Kawazoe-Saito-Foley.

En la figura 3, se muestran las isothermas de adsorción experimentales y las simuladas a partir de la data provista por los modelos de Langmuir y de BET, de tres (BET3P) y dos (BET2P) parámetros.

En la figura 4, se representan las isothermas de adsorción resultantes de la aplicación del modelo de Dubinin-Astakhov, a los sólidos estudiados; mientras que la figura 5 muestra las curvas $V_a - t/LLB$ resultantes del tratamiento de Lippens, Linsen y Boer para la determinación del espesor estadístico t .

Finalmente, en la figura 6, se observa la variación del área superficial asociada a microporo S_{ot} y del área superficial externa S_{ext} respecto al área superficial de Langmuir S_{Lang} , tomando como área superficial molecular del N₂ el valor de 16,2 Å².

Discusión

La comparación entre las isothermas de adsorción de los sólidos estudiados (figura 1), revela una fuerte disminución en la capacidad de adsorción, en el sólido HT960, como resultado del tratamiento hidrotérmico. Ello coincide, con la evidencia provista, por las gráficas de distribución de poro de Horvath-Kawazoe-Saito-Foley (HKSF) (4,8) (figura 2), de la aparición, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, de un segundo sistema poroso, con diámetros crecientes, entre 15Å y 20Å, aparte del sistema microporoso principal, caracterizado por la presencia de aberturas menores de 6Å. Esta evolución probablemente es el resultado del colapso parcial de los microporos en favor de poros de mayores dimensiones.

Tabla 1
Resumen del análisis textural de los sólidos NTH, HT560, HT760 y HT960 mediante los modelos de Langmuir y de BET de tres (BET3P) y dos (BET2P) parámetros

	NTH	HT560	HT760	HT960
n_{BET3P}	1,6	1,8	1,9	2
V_{ot} HJ (cc/g)	0,122	0,120	0,125	0,0960
V_{ot} H (cc/g)	0,114	0,111	0,112	0,0827
V_{ot} LLB (cc/g)	0,130	0,127	0,129	0,0958
V_{od} (cc/g)	0,130	0,124	0,129	0,0914
E (Kj/mol)	11,72	11,39	11,40	12,86
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 ($S_{\text{BET3P}} - S_{\text{BET2P}}$)	9,49	7,56	7,17	6,60
%Desv ($S_{\text{Lang}} - S_{\text{BET3P}}$)	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}	9,61	10,1	10,4	8,73
% S_{ot}	90,6	90,4	89,7	92,6

V_{od} : volumen de microporo por Dubinin-Astakhov. V_{ot} HJ, H y LLB: Volúmenes de microporo por Harkins-Jura, Halsey y Lippens-Linsen-Boer, respectivamente. S_{ot} y S_{ext} provienen de las curvas de $V_a - t$ resultantes de la aplicación de Lippens, Linsen y Boer. % S_{ext} y % S_{ot} : respecto a S_{Lang} .

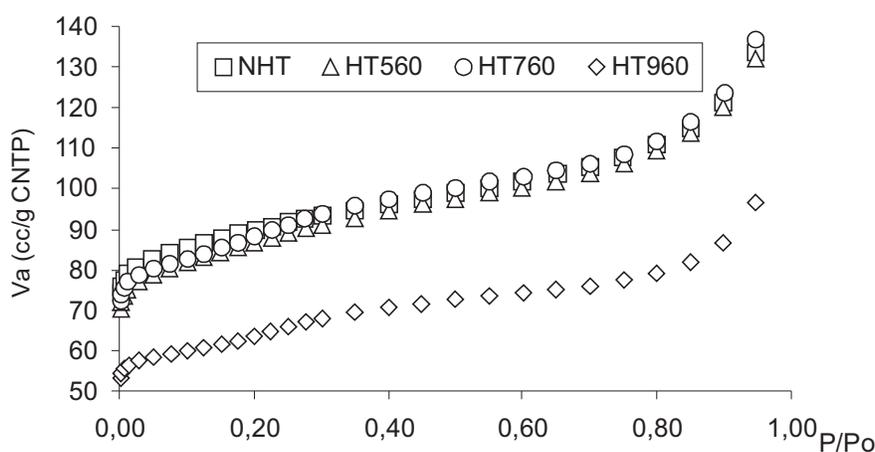


Figura 1. Superposición de las isothermas de adsorción de nitrógeno de los sólidos NTH, HT560, HT760 y HT960.

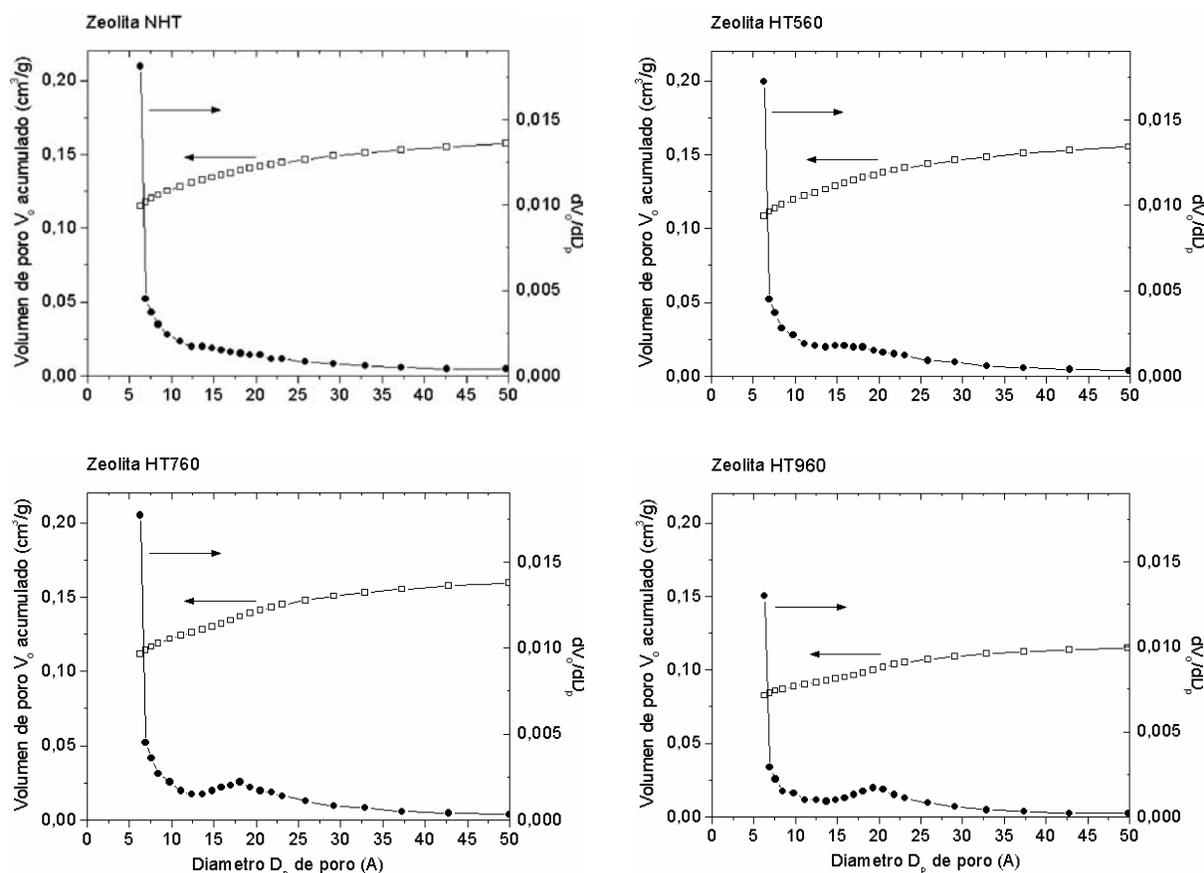


Figura 2. Evolución de las distribuciones por diámetro de poro, obtenidas a partir de la ecuación Horvath-Kawazoe-Saito-Foley, en los sólidos NTH, HT560, HT760 y HT960.

El modelo de BET clásico, de dos parámetros, reporta áreas superficiales entre 6,60% y 9,49% inferiores a las reportadas por el modelo BET extendido, de tres parámetros, que a su vez son entre 15,1% y 22,0% inferiores a las del modelo de Langmuir (2) (tabla 1, filas 7 a 11). Estas diferencias se deben probablemente, a que la formación de multicapas, que es la base del modelo de BET, está impedida dentro de los microporos. A pesar de ello, la utilización de la data proveniente de aplicación de los modelos de Langmuir y de BET de tres parámetros, permitió simular isothermas que coinciden bien con las experimentales (figura 3). No así las isothermas provenientes de la apli-

cación del modelo de BET clásico de dos parámetros, cuyas desviaciones fueron substanciales a bajas presiones, donde la adsorción ocurre predominantemente sobre los microporos.

La aplicación del modelo de Dubinin-Astakhov (DA) (4) produjo curvas elegantes (figura 4) y originó volúmenes (V_{od}) de microporo (tabla 1, fila 5) que concuerdan bien con el rango de 0,126-0,148 cm^3/g , tomado (9,10) como característico de las zeolitas ZSM-5, con excepción del sólido HT960. Estos resultados no muestran la sobreestimación del volumen de microporo reportada por Gervasini (10) y Remy (9). Los valores de la energía característica del sistema (E) provistos por DA (tabla 1, fila 6), son algo mayo-

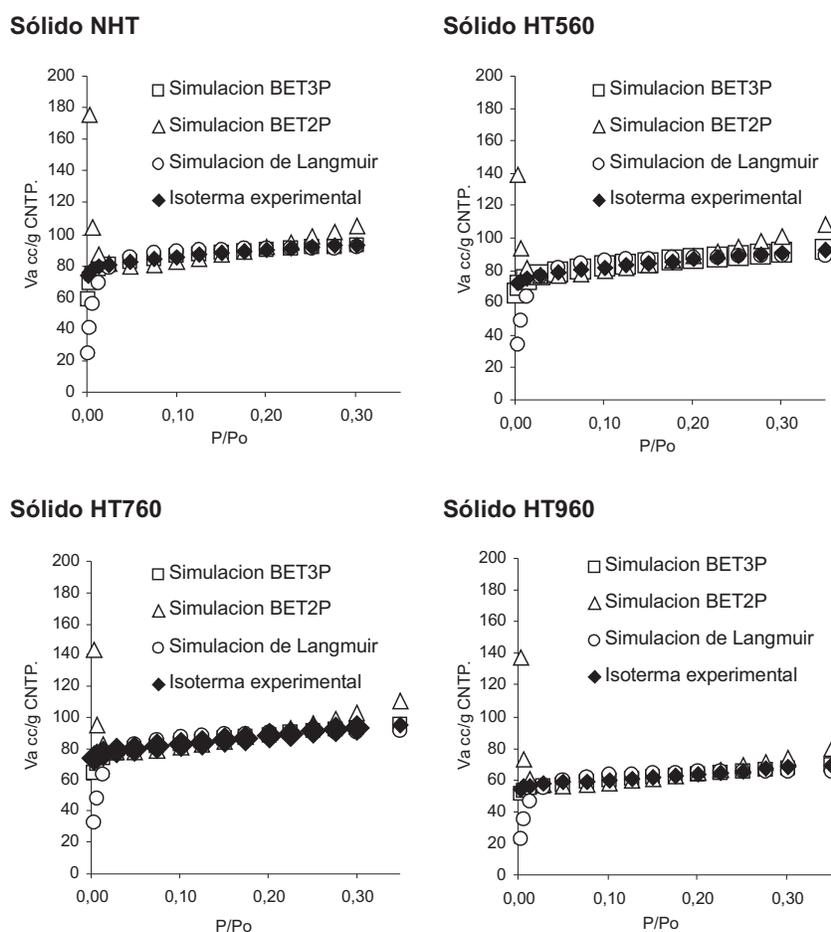


Figura 3. Isotermas de adsorción experimentales y simuladas a partir de la data provista por los modelos de Langmuir y de BET, de tres (BET3P) y dos (BET2P) parámetros.

res que los reportados en sistemas similares (9, 10) al tiempo que no muestran cambios importantes frente a la temperatura de tratamiento, ni ninguna de las variables texturales. Valores similares del volumen de microporo (tabla 1, fila 4), fueron obtenidos, como resultado de la evaluación del espesor estadístico t a través del tratamiento de Lippens-Linsen-Boer (5) ($V_a - t/LLB$) (figura 5.). En contraste, la aplicación de Harkins-Jura (6) (HJ) y Halsey (7) (H) (filas 2 y 3), conducen a valores de V_{ot} que caen por debajo del rango de 0,126-0,148 cm^3/g , tomado (9, 10) como característico de las zeolitas ZSM-5.

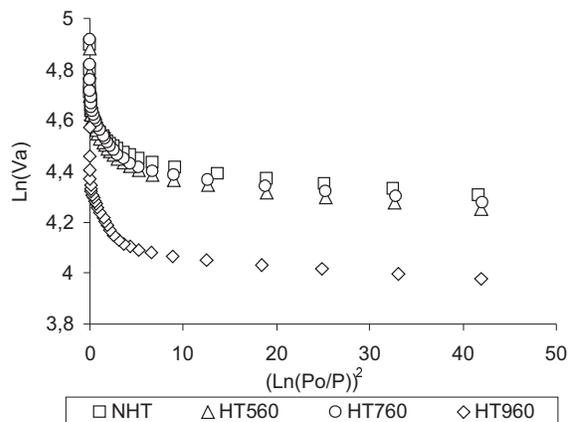


Figura 4. Isotermas de adsorción resultantes de la aplicación del modelo de Dubinin-Astakhov, a los sólidos estudiados.

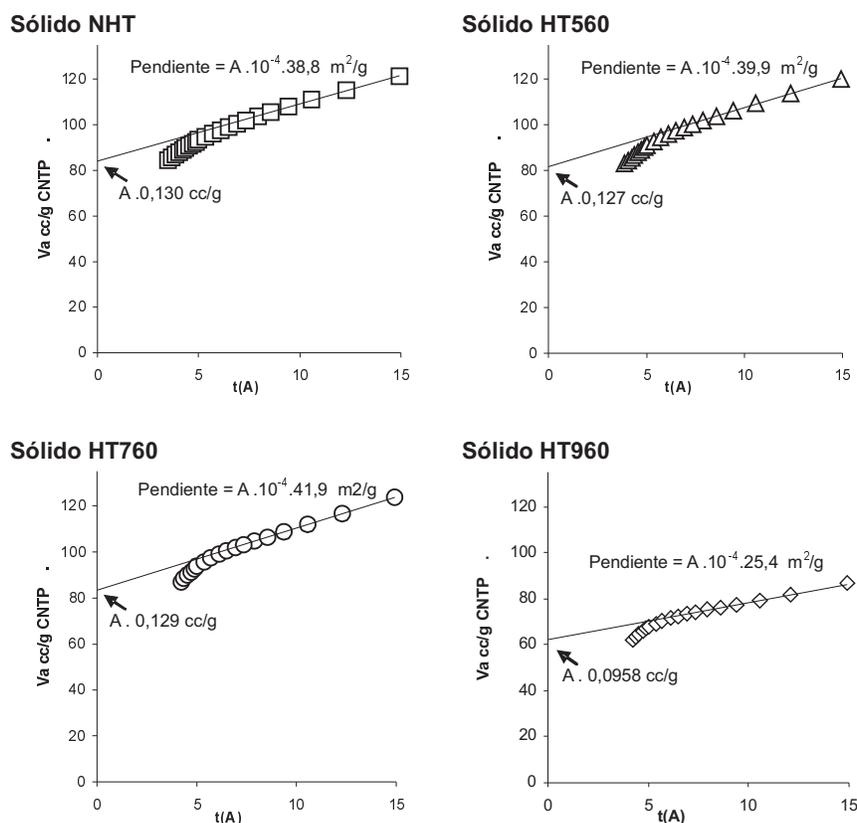


Figura 5. Curvas $V_a - t/LLB$ resultantes de la aplicación de la curva patrón de Lippens, Linsen y Boer ($A = 646,4$).

La comparación entre los modelos de BET (en sus versiones clásica y extendida) y de Langmuir, revela una mayor correspondencia entre del área superficial provista por este último modelo y la sumatoria de las áreas superficiales externa y de microporo provenientes de la aplicación de la curva ($V_a - t/LLB$) (tabla 1, filas 9, 12 y 13). La combinación de la data proveniente de la curva ($V_a - t/LLB$) y el modelo de adsorción de Langmuir, demuestra que los microporos son los contribuyentes principales del área superficial total, con un porcentaje ($\%S_{ot}$) de 90,6% a 92,6% (tabla 1, fila 15). Debido a ello, los cambios en la microporosidad conducen a cambios similares en el área superficial (figura 6 y tabla 1, fila 9). Un aspecto resaltante es que, aun cuando hay evidencia del colapso parcial de la microporosidad, por efecto del tratamiento hidrotérmico,

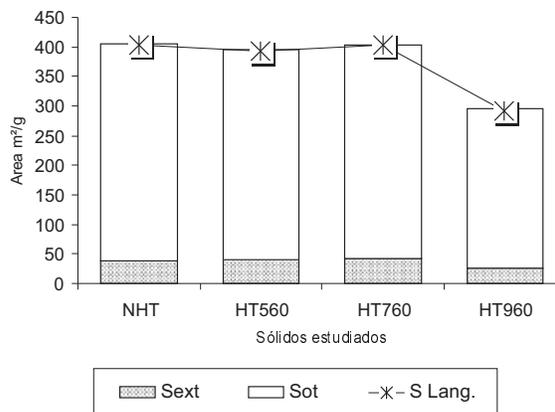


Figura 6. Variación del área superficial asociada a microporo S_{ot} y del área superficial externa S_{ext} (provenientes de las gráficas $V_a - t/LLB$), respecto al área superficial de Langmuir S_{Lang} .

$\%S_{ot}$ y $\%S_{ext}$, varían escasamente (tabla 1, filas 14 y 15), insinuando un posible proceso de sinterización de las partículas del sólido, cuando el tratamiento fue realizado a 960°C.

Conclusiones

Las gráficas de distribución de poro de Horvath-Kawazoe-Saito-Foley suministraron evidencias concluyentes de la aparición, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, de un segundo sistema poroso, resultante del colapso parcial de los microporos, en poros de mayores dimensiones.

Como cabía esperar, la comparación entre el modelo de BET (en sus versiones clásica y extendida) y el de Langmuir, muestra una mayor correspondencia del área superficial provista por este último modelo con la sumatoria de las áreas superficiales externa y de microporo provenientes de la aplicación de la curva ($V_a - t/LLB$) a sólidos microporosos. No obstante, la introducción del parámetro n del número de capas adsorbidas, en la versión extendida de tres parámetros del modelo de BET, permitió simular isothermas que coinciden mejor con las experimentales. Ello resalta la utilidad del parámetro n en el seguimiento de los cambios en la porosidad.

Las metodologías, basadas en la evaluación del espesor estadístico, a través del tratamiento de Lippens-Linsen-Boer y en la ecuación de Dubinin-Astakhov, fueron consistentes, al reportar volúmenes de microporo similares y dentro del rango caracterís-

tico de las zeolitas ZSM-5. La fuerte disminución, de las áreas superficiales de microporo y externa, con una escasa variación en sus porcentajes de contribución al área total, permitió deducir, que los procesos texturales dominantes, durante el tratamiento hidrotérmico, fueron el colapso de la microporosidad a favor de porosidades más grandes y la sinterización de las partículas del sólido a altas temperaturas.

Referencias bibliográficas

1. BAERLOCHER CH., MEIER W.M., OLSON D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Elsevier. Amsterdam (Holanda). 184-185. 2001.
2. LANGMUIR I. **J Am Chem Soc** 40: 1631-1640. 1918.
3. BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E. **J Am Chem Soc** 60: 309-319. 1938.
4. WEBB P.A., ORR C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micrometrics Instrument Corporation. Norcross. 1997.
5. LIPPENS B.C., LINSEN B.G., DE BOER J.H. **J Catal** 3: 32-37. 1964.
6. HARKINS W.D., JURA G.J. **Chem Phys** 66: 1366-1373. 1944.
7. HALSEY G.D. **J Chem Phys** 16: 931-937. 1948.
8. HORVATH G., KAWAZOE K. **J Chem Eng Japan** 16: 470-475. 1983.
9. REMY M.J., PONCELET G.A. **J Phys Chem** 99: 773-779. 1995.
10. GERVASINI A. **Appl Catal A Gen** 180: 71-82. 1999.