

Modificación del comportamiento catalítico de una zeolita MFI mediante tratamiento con LiOH

*Dorisbeth Gómez Castillo, Álvaro Uzcátegui, Jose Adanosky Mercado y Freddy Emilio Imbert**

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA). La Hechicera, Mérida-Venezuela.

Recibido: 20-04-09 Aceptado 21-09-10

Resumen

Se estudiaron los efectos de la concentración de LiOH (0,05 y 0,20 M), de la temperatura (24 y 78°C) y del tiempo (30 min y 24 h) del tratamiento alcalino sobre la acidez, las propiedades texturales y el comportamiento catalítico de una zeolita tipo MFI (Si/Al=10). Los sólidos tratados se caracterizaron mediante difracción de rayos-X, adsorción de N₂, análisis elemental semi-cuantitativo por energía dispersiva de rayos-X, y termodesorción de amoníaco. La extracción selectiva de Si modificó la composición química de la zeolita y condujo a un aumento en el área superficial externa y en el volumen de mesoporo. Los diversos procesos, que ocurren durante el tratamiento alcalino, tienen efectos opuestos y determinan que, la acidez final sea una función compleja de las variables concentración, temperatura y tiempo del tratamiento. Los ensayos catalíticos demostraron, que para el caso del craqueo de n-hexano la actividad catalítica fundamentalmente está controlada por la acidez de los sólidos, mientras que, en el caso de la isomerización de m-xileno, la actividad está controlada por la accesibilidad a los sitios activos y la selectividad por el camino difusional. El tratamiento alcalino con LiOH fue efectivo en modificar el acceso a los sitios activos, reducir el bloqueo de los canales y el camino difusional, incrementando la actividad de los sólidos y reduciendo la para-selectividad.

Palabras clave: MFI, LiOH, craqueo de n-hexano, isomerización de m-xileno.

MFI catalytic behavior modified by alkaline treatment with LiOH

Abstract

The effect of alkaline treatment with LiOH, at two concentrations (0.05 and 0.20 M) and at two temperatures (24 and 78°C), on the acidity, textural properties and catalytic behaviour of a zeolite type MFI (Si/Al=10) was studied. The solids were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, energy dispersive x-ray and ammonium thermodesorption. The Si selective extraction changed the chemical composition and led to an increase in the external surface and mesopore volume. The oppose effects of the diverse processes occurring during the alkaline treatment make that final acidity be a complex function of the treatment variables concentration, temperature and time. Mesopore formation high temperature treatment led to higher specific surface areas and pore volumes. The catalytic tests showed, that the catalytic activity, in the case of n-hexane cracking is controlled by catalyst acidity, while, in the case of m-xylene

* Autor para la correspondencia: imbert@ula.ve

isomerization, the activity is rather controlled by the accessibility to the acid sites and the selectivity by the diffusional path. The treatment with LiOH was effective for increasing the access to the acid sites, reducing the channel blockage and the diffusional path; thus, increasing catalyst activity and reducing the para-selectivity.

Key words: MFI, LiOH, n-hexane cracking, m-xylene isomerization.

Introducción

Las zeolitas han sido utilizadas en muchos procesos catalíticos debido a sus propiedades, como son: las dimensiones de sus poros y su acidez intrínseca. Las características microporosas de estos materiales conducen, en algunos casos, a limitaciones difusionales, lo cual tiene un efecto importante en el desempeño catalítico.

Ogura y col. (1-3), estudiaron el tratamiento alcalino en la zeolita MFI, usando carbonato de sodio e hidróxido de sodio como bases, bajo condiciones relativamente suaves, observaron la creación de mesoporos de tamaño uniforme, sin deterioro de la cristalinidad. Groen y col. (4-6), estudiaron el tratamiento alcalino utilizando NaOH, detectando una extracción selectiva de silicio de la estructura, lo que llamaron una desilicación. La desilicación conlleva a la formación de mesoporos sin pérdida de cristalinidad. Suzuki y col. (7) reportaron que la cristalinidad del sólido no se ve afectada al tratar la zeolita MFI con una solución de NaOH. Las isotermas de adsorción de N_2 de las zeolitas tratadas con NaOH presentaron histéresis, lo que fue atribuido a la formación de mesoporos, también notaron un aumento en el área superficial y volumen de poro. Ohayon y col. (8) realizaron estudios para modificar el tamaño de poro de la MFI por el método de desilicación-estabilización, el cual consiste en remover algunos silicatos de la zeolita de una manera controlada, a elevadas temperaturas, en presencia de vapor; y por el método de desilicación-reinserción-estabilización. Ha sido reportado, que la formación de mesoporos se inicia preferencialmente en los bordes o defectos de los cristales de la zeolita (1, 9, 10). Como conse-

cuencia de la introducción de la mesoporosidad, el área superficial externa incrementa en las muestras tratadas con alcali. Se ha reportado que, en las muestras con $Si/Al < 20$, los altos contenidos de aluminio previenen la extracción de silicio, limitando así la formación de mesoporos (3, 8). En la búsqueda realizada no hemos encontrado referencia en la literatura al efecto del tratamiento con LiOH sobre zeolitas. Con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre los métodos de tratamiento alcalino post síntesis, en el presente trabajo nos hemos planteado evaluar el efecto del tratamiento alcalino con LiOH sobre la acidez, las propiedades texturales y el comportamiento catalítico de una zeolita tipo MFI con $Si/Al = 10$.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se empleó una zeolita tipo MFI, con una relación $Si/Al = 10$ en forma sódica, la cual se trató por 30 min ó 24 h con solución de LiOH en diferentes condiciones de: concentración: 0,05 y 0,20 M, y temperatura: 25 y 78°C. Los códigos de las muestras denotan las condiciones del tratamiento; así, LiOH 027824 significa muestra tratada con solución 0,20 M de LiOH a 78°C por 24 h y LiOH 0052530 significa muestra tratada con solución 0,05M de LiOH a 25°C por 30 min. Luego del tratamiento los sólidos se lavan, se filtran, y se secan a 120°C por una noche. Con el objeto de convertir la zeolita a su forma ácida, se intercambia en una solución de NH_4NO_3 0,05M, a una temperatura de 78°C durante 24h, la muestra se lavó con agua desionizada (18 Ω), este procedimiento se repite tres veces. Los sólidos se secan en una estufa por 15 h a una temperatura de

120°C, después se calcinan en un horno eléctrico a una temperatura de 500°C por 4h, con el objeto de eliminar el amoníaco, ya preparados estos catalizadores se caracterizaron.

Caracterización

La integridad estructural de las muestras, después de cada tratamiento, se verificó empleando la difracción de rayos-X (DRX). Los difractogramas fueron tomados en un difractómetro marca Phillips modelo PW 1050/25, empleando el método de polvo. Para cada análisis se empleó un portamuestra plano, utilizando una radiación de Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a una velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{s}$, en un rango de 2θ de 5 a 70° . Para el estudio de los cambios morfológicos y de la composición química, consecuencia de los tratamientos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI S2500 provisto de un espectrómetro de rayos-X por dispersión marca KEVEX modelo DELTA-3. Las isotermas de adsorción de N_2 se obtuvieron en un sortómetro marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. Para el análisis se empleó 100 mg de muestra, se desgasifican en vacío (10^{-3} mmHg) por un período de 4 h a 350°C . Se utilizó nitrógeno (N_2) como adsorbato a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C), en un rango de presiones relativas entre 0,01-0,95 P/Po. La acidez de las muestras se evaluó mediante la termodesorción de amoníaco (TPD- NH_3). Las medidas de TPD- NH_3 se llevaron a cabo en un sistema de adsorción y termo-desorción de gases marca Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. Para el análisis de acidez se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U, en el que se colocaron 50 mg de catalizador. Las muestras se sometieron a pretratamiento en un flujo de aire de 30 mL/min, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 500°C , por 2 horas. A continuación se disminuye a la temperatura ambiente, se pasa a través del reactor un flujo de amoníaco de 30 mL/min por 30 min, con la finali-

dad de saturar la muestra con NH_3 . Posteriormente, para eliminar el exceso de amoníaco presente en el sistema, se hizo pasar un flujo de Helio de 60 mL/min en un lapso de 1 hora. La desorción programada se realizó utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 600°C , la que se mantiene por un período de 30 min. El amoníaco desorbido de la muestra, es seguido mediante un detector de conductividad térmica. La corriente, que sale del detector, pasa por una trampa, en la que el amoníaco es atrapado en 50 mL de una solución de ácido bórico 0,04 M; de esta solución se toman 10 mL que se titulan con una solución de ácido clorhídrico (0,10 M), utilizando como indicador una mezcla 1:1 de verde bromocresol y rojo de metilo, esto con la finalidad de cuantificar el amoníaco desorbido en la muestra.

Ensayos catalíticos

Las pruebas catalíticas se realizaron en flujo, en un reactor de lecho fijo construido de cuarzo, calentado por un horno tubular marca Lindberg/Blue. La activación de los sólidos, se llevó a cabo bajo un flujo de nitrógeno de 30 mL/min a 500°C durante 4 horas. El reactante (n-hexano o m-xileno) se introduce al reactor, mediante una jeringa actuada por una bomba de desplazamiento positivo, marca Harvard Apparatus 22, para controlar el flujo del reactivo y el tiempo de inyección. Se empleó nitrógeno (99,999%, AGA) como gas portador en una relación $\text{N}_2/\text{HC} = 4$. Para el craqueo de n-hexano, la masa del catalizador fue de 0,1g, los tiempos de reacción fueron 30, 60, 120, 180 y 240 seg, a la temperatura de reacción de 400°C . En el caso de isomerización de m-xileno, la masa del catalizador fue de 0,05 g, los tiempos de reacción fueron 30, 60, 90, 120 y 150 s, a una temperatura de reacción de 350°C . La salida del reactor se acopló a un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard 5890, se empleó una columna capilar PONA y un detector de ionización de llama (FID). Los cromatogramas fueron obteni-

dos en un integrador marca Hewlett-Packard modelo 3392 A (11).

Resultados y discusión

En la tabla 1, se presentan los resultados del análisis por EDX en términos de % atómico de los elementos presentes: oxígeno, aluminio, silicio y las relaciones Si/Al de las muestras. La muestra de partida contenía 2% atómico de sodio, que fue completamente removido luego del intercambio iónico con NH_4NO_3 . El detector empleado para las medidas de EDX está dopado con Litio, por lo que no pudimos determinar el contenido de este elemento.

Como se puede observar en la tabla 1, el tratamiento alcalino afecta la relación Si/Al, en consecuencia, cierta cantidad de Si esta siendo disuelta, en las condiciones de tratamiento aplicadas (temperatura, concentración y tiempo). En efecto, Ogura y col. (1-3), Groen y col. (4-6), Suzuki y col. (7) trataron zeolitas tipo ZSM-5 (de relaciones Si/Al = 39-37) con soluciones diluidas de NaOH y obtuvieron resultados interesantes, en los que se evidenció que el tratamiento alcalino con NaOH remueve parte del Si de la estructura zeolítica o restos de sílice amorfa de la superficie de los cristalitas. Sin embar-

go, la remoción es menos drástica en nuestro caso, debido a que el contenido de aluminio es mayor, lo que estabiliza al silicio estructural, por otro lado también nuestras muestras tienen menos cantidad de sílice amorfa alojada en la interface de los microcristalitos. Nuestros resultados revelan que al aumentar la temperatura y el tiempo, aumenta la extracción de Si, disminuyendo la relación Si/Al en la zeolita (tabla 1). Este resultado coincide con lo reportado en la literatura (1-7) para ZSM-5 (Si/Al = 37-39) tratada con NaOH. Otros autores han reportado que durante el tratamiento alcalino puede ocurrir la extracción de aluminio y silicio (3, 12), dominando la extracción de éste último, también se ha reportado que en condiciones suaves puede ocurrir la deposición de parte del silicio extraído (12, 13). Recientemente, Zhou y col. (12) observaron mediante ^{27}Al NMR MAS que el tratamiento alcalino suave condujo a la remoción de Al extrared de su muestra de ZSM-5 de partida, lo que produjo la disminución de sitios ácidos fuertes, determinados por TPD- NH_3 y adsorción de piridina seguida por IRFT. El tratamiento severo condujo a la creación de sitios ácidos fuertes y mesoporosidad, asociadas a la desaluminación y desilicación, respectivamente.

Tabla 1
Composición química determinada por EDX

Muestra	(% atómico)			Si/Al
	O (± 0.3)	Al (± 0.03)	Si (± 0.14)	
En forma ácida	60,46	3,45	35,68	10
LiOH 0052530	56,89	2,87	29,63	10
LiOH 0057830	58,33	3,43	34,32	10
LiOH 022530	58,95	3,30	33,23	10
LiOH 027830	57,43	3,31	30,94	9
LiOH 0052524	60,81	3,98	34,07	9
LiOH 0057824	61,97	3,90	36,92	9
LiOH 022524	63,08	3,64	33,03	9
LiOH 027824	60,33	3,83	35,57	9

Difracción de Rayos-X

En la figura 1, se muestran los patrones de difracción para las muestras tratadas con LiOH (a) 30 min y (b) 24 h, a dos niveles de concentración (0,05 y 0,20 M), y a dos temperaturas (25 y 78°C). Se puede observar que la estructura cristalina se preservó en las condiciones estudiadas. Al comparar los patrones de las muestras tratadas a diferentes condiciones, se puede notar que la intensidad de los picos se mantiene, indicando que la cristalinidad se ha preservado, tal como ha sido reportado para los tratamientos con NaOH (3, 5, 7, 12). Tampoco se observa desplazamiento de los picos, lo cual indica que, no hubo cambio en la composición química estructural de las muestras. La propuesta nuestra es que efectivamente está ocurriendo la desilicación de material amorfo, que se disuelve en el medio alcalino, mientras los átomos de silicio estructurales de la zeolita permanecen, debido a que, la cantidad de aluminio, que ésta contiene, impide la extracción del silicio, en nuestras condiciones. La creación de mesoporosidad proviene de la disolución del material amorfo y por lo tanto el patrón de DRX permanece sin cambios. Esto coincide con lo reportado, para muestras con Si/Al < 20, tratadas con NaOH, en las que los altos contenidos de aluminio previenen la extracción de silicio (2, 8), y con lo reportado, incluso, para relaciones Si/Al > 20 (9). Este material amorfo puede estar alojado en defectos, en la paredes de supermicroporos y/o en la superficie de los dominios cristalinos. La hidrólisis de los enlaces Si-O-Al, en medio alcalino (OH⁻) está impedida por las cargas negativas de los tetraedros de AlO₄⁻, comparado con la facilidad de ruptura del enlace Si-O-Si en ausencia de tetraedros de Al vecinos. La baja reactividad del enlace Si-O-Al frente al tratamiento alcalino preserva los sitios ácidos Bronsted. Solo en el caso de la muestra tratada en las condiciones más extremas (0,2 M, 78°C, 24 h) de este estudio, se observó la disminución de la intensidad de los picos de difracción.

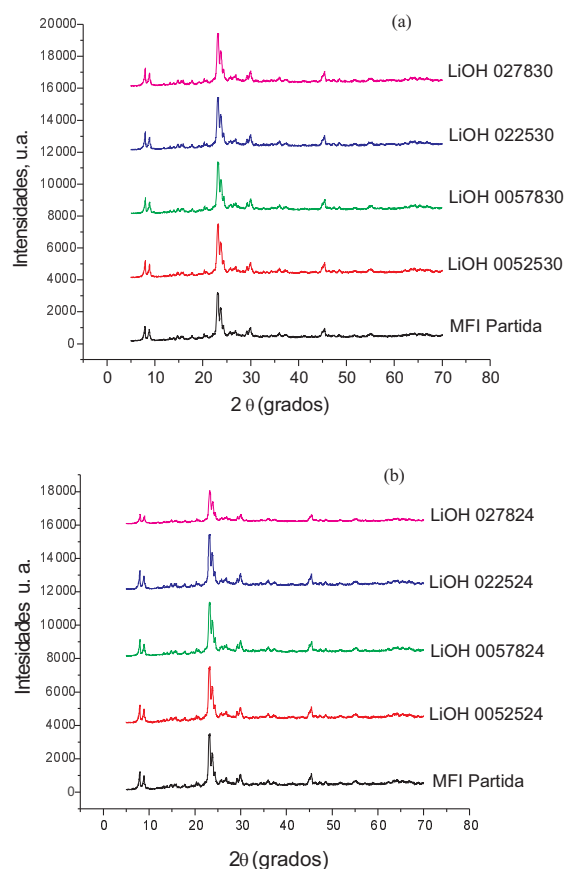


Figura 1. Patrones de difracción de la zeolita MFI tratada con LiOH: (a) 30 min y (b) 24 h.

Adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂, obtenidas para las zeolitas tratadas, se presentan en las figuras 2 y 3, donde se observa que todas las zeolitas presentaron isothermas de adsorción del tipo I, que corresponden a sólidos microporosos y durante el proceso de desorción presentaron una histéresis, lo cual es un indicio de la presencia de mesoporosidad en los sólidos (12-15). Esta histéresis aumenta, al aumentar la intensidad del tratamiento (concentración, temperatura y tiempo del tratamiento).

En la tabla 2, se reportan los valores del área superficial específica evaluada mediante la isoterma de Langmuir (A_L , m²/g), el

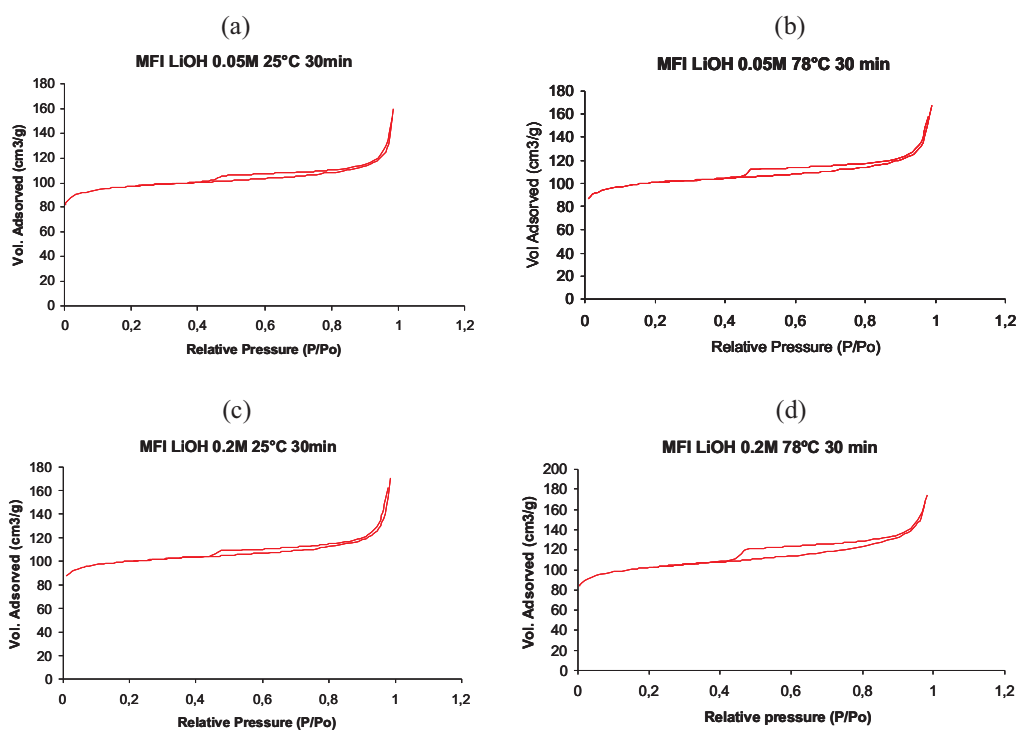
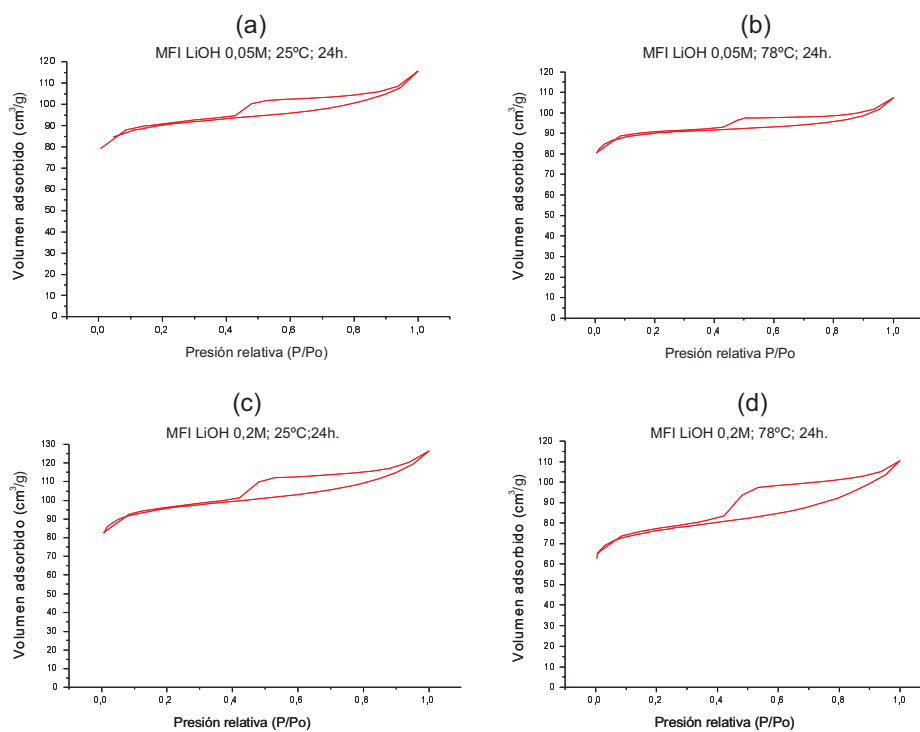
Figura 2. Isothermas de Adsorción de N₂ correspondientes a las muestras tratadas 30 min.Figura 3. Isothermas de Adsorción de N₂ correspondientes a las muestras tratadas 24 h.

Tabla 2
 Área superficial específica (A_L , m^2/g), el área superficial externa (A_E , m^2/g),
 volumen de mesoporo V_{Mes} (cm^3/g), y el área superficial de microporo (A_{Mic} , m^2/g) de zeolitas MFI
 tratadas con LiOH

Muestra	A_L ($\pm 5m^2/g$)	A_E (m^2/g)	V_{Mes} (cm^3/g)	A_{Mic} ($\pm 5m^2/g$)
Forma ácida	445,45	26,01	0,07	419,44
LiOH 0052530	435,35	25,40	0,08	409,95
LiOH 0057830	452,35	31,99	0,09	420,36
LiOH 022530	448,11	28,34	0,09	419,77
LiOH 027830	464,40	50,25	0,12	414,15
LiOH 0052524	408,54	54,30	0,18	354,23
LiOH 0057824	398,07	34,00	0,17	364,07
LiOH 022524	427,68	62,81	0,20	364,87
LiOH 027824	343,62	61,62	0,17	282,01

área superficial externa (A_E , m^2/g) y el área superficial de microporo (A_{Mic} , m^2/g) evaluadas mediante el método del t -plot y el volumen de mesoporo (V_{Mes} , cm^3/g). Para las muestras tratadas media hora, cuando se aumentó la temperatura y la concentración del tratamiento, se observó un incremento en el área superficial de Langmuir (área total), el área externa y el volumen de mesoporo. Por un lado, el aumento del área externa y el volumen de mesoporo confirman que se ha desarrollado mesoporosidad en los sólidos tratados, tal como lo reporta la literatura para muestras tratadas con NaOH (3, 9) por el otro lado, el aumento del área total y área de microporo indican que la estructura microporosa, en estas condiciones prevalece. Los altos valores del área superficial indican que las muestras son altamente cristalinas; en consecuencia, no hubo destrucción de la estructura cristalina de los catalizadores. En estas condiciones, la desilicación y la mesoporosidad provienen de la disolución de sílice amorfa. Cuando el tiempo del tratamiento alcalino se aumentó de 0,5 a 24 h, observamos que la histéresis es mayor (figura 3); en consecuencia, tanto el área externa como el volumen de mesoporo crecieron, mientras el área de microporo decreció

(tabla 2), en este caso el tratamiento alcalino causó una ligera pérdida de cristalinidad. Para la muestra tratada en las condiciones más extremas (0,2 M, 78°C, 24 h) de este estudio, el área de microporo fue reducida de manera importante lo cual coincide con la disminución de la intensidad de los picos de difracción para esta muestra. Por lo que, en estas condiciones, el volumen de mesoporo aumentó a expensas de la microporosidad. Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura para las muestras de ZSM-5 tratada con NaOH (12, 13). Xu y col. (13) mostraron que la concentración de NaOH fue la variable más efectiva para crear mesoporosidad en ZSM-5. También señalaron que concentraciones excesivamente altas colapsan la estructura zeolítica, mientras las altas temperaturas y largos tiempos de tratamiento inducen la deposición de Si amorfo sobre la zeolita, lo cual decrece la cantidad de mesoporos formados.

Termodesorción de NH_3

En la figura 4 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco en función de la temperatura, para la zeolita MFI tratada 30 min y 24 h con LiOH en diferentes condiciones de temperatura y concentración. En

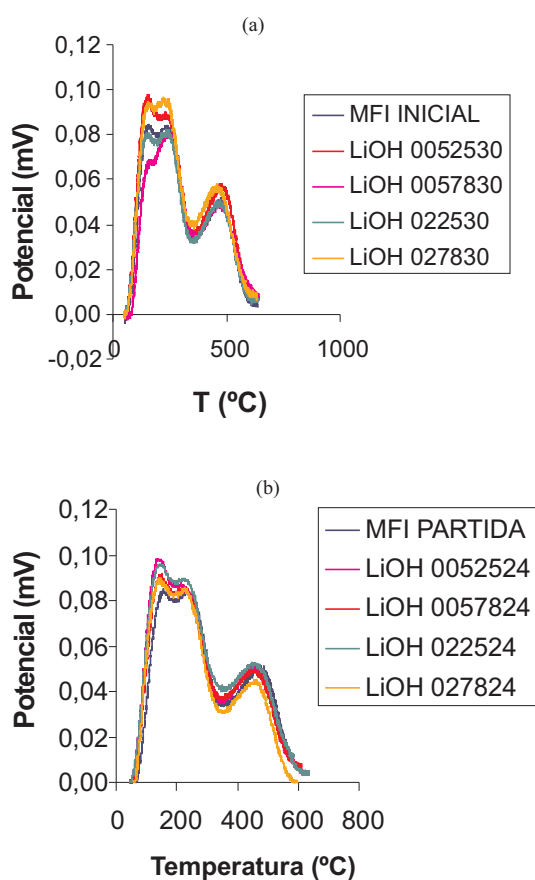


Figura 4. Perfiles de desorción de NH_3 para las muestras tratadas con LiOH a) 30 min y b) 24 h.

la tabla 3, se reportan los valores de la acidez total (A_T , meq/g) y de la acidez parcial de las muestras, estos resultados se obtuvieron mediante la deconvolución de las señales de la figura 4, empleando el programa origin pro 7.0 (11). Así, se obtuvieron 4 picos, 2 a bajas temperaturas entre 100 y 350°C, los cuales son atribuidos al amoníaco débilmente enlazado (fisisorbido) y los otros 2 picos, a altas temperaturas entre 350-500°C correspondientes a los sitios ácidos más fuertes (A_F , meq/g). Al aumentar el tiempo aumenta la acidez total; excepto para la condición extrema, donde la acidez disminuye, debido al deterioro parcial de la estructura de la zeolita, como hemos visto previamente. A 0,5 h la acidez total, como una función de la temperatura y de la concentración ($A_T(T, C)$), es compleja, no observamos un comportamiento claro y definido. A 24 h A_T decrece al aumentar la temperatura, por el contrario la dependencia con respecto a la concentración es compleja (no presenta una tendencia definida). La acidez es una función compleja de los parámetros (concentración, temperatura y tiempo del tratamiento), ya que, estos últimos afectan de diferente manera los diversos procesos que ocurren durante el tratamiento alcalino: a) extracción de silicio de la red, b) ex-

Tabla 3
Distribución de los sitios ácidos (meq/g) determinados por TPD- NH_3

Muestra	Acidez Parcial (meq/g)		Acidez total (meq/g)
	100-350°C	350-500°C	
Forma ácida	1,69	0,92	2,61
LiOH 0052530	1,73	0,91	2,63
LiOH 0057830	1,62	0,70	2,33
LiOH 022530	1,61	0,85	2,47
LiOH 027830	1,86	0,88	2,74
LiOH 0052524	1,88	0,82	2,70
LiOH 0057824	1,89	0,75	2,63
LiOH 022524	2,18	0,75	3,01
LiOH 027824	1,47	0,60	2,07

tracción de silicio amorfo (extrared), c) precipitación de silicio amorfo de la solución sobre la zeolita, d) extracción de aluminio extrared, e) extracción de aluminio de red y f) precipitación de aluminio extrared sobre la zeolita. Por otro lado, la A_F decrece al aumentar el tiempo, la temperatura y la concentración del tratamiento alcalino.

Ogura y col. (3) reportaron, que el aumento del tiempo de tratamiento de su muestra de MFI con 0,2 M NaOH resultó en una ligera disminución de la cantidad de sitios ácidos fuertes, medidos por TPD-NH₃, con lo cual coinciden nuestros resultados. Un estudio de una serie de muestras de ZSM-5 sometidas a distintos tratamientos alcalinos (12) reveló que los tratamientos suaves conducen a la reducción de los sitios ácidos fuertes, mientras los tratamientos más severos resultan en la creación de éstos. Otros autores han propuesto que como consecuencia del tratamiento alcalino se forman especies de aluminio que constituyen sitios ácidos de Lewis (16), conduciendo a un aumento de la fuerza ácida.

Pruebas catalíticas

Conversión de n-hexano. En la figura 5, se presentan los resultados de la conversión de n-hexano vs el tiempo de reacción, donde se puede observar que las muestras tratadas con LiOH, inicialmente, tienen una actividad catalítica similar a la muestra de partida, lo que era de esperar, debido a que la acidez es similar (tabla 3), la muestra tratada con 0,05M, a 78°C posee una acidez menor y resultó, en consecuencia, menos activa. En algunos casos el tratamiento alcalino aunque aumenta la mesoporosidad no mejora el comportamiento catalítico. Por ejemplo se reportó para zeolita H-BEA (17), que el tratamiento alcalino en condiciones suaves condujo a una extensiva extracción. Lo que originó una mesoporosidad substancial, sin embargo tuvo un impacto negativo sobre la microporosidad y sobre la acidez. En consecuencia, se obtuvo

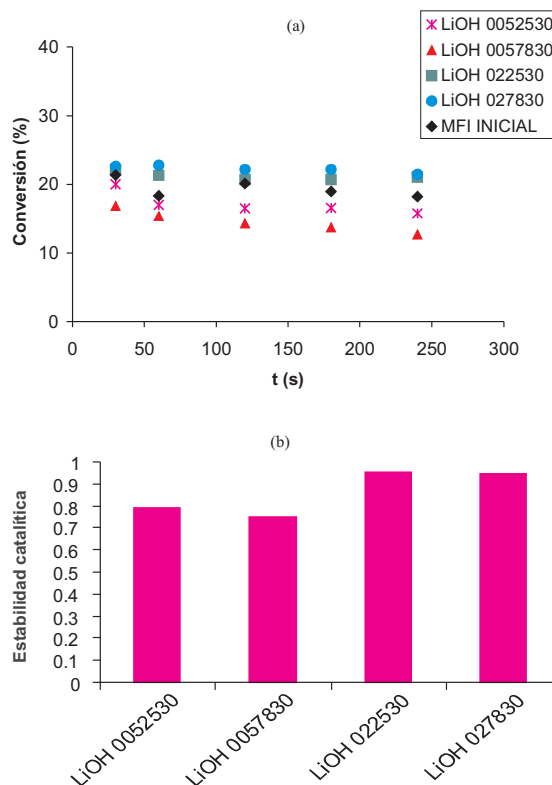


Figura 5. Efecto de las condiciones del tratamiento alcalino sobre el comportamiento catalítico en el craqueo de n-hexano: a) actividad en función del tiempo de reacción y b) la estabilidad catalítica.

una baja actividad catalítica en la alquilación de benceno en fase líquida.

Para concentraciones bajas (0,05 M) el aumento de la temperatura conyeva a una disminución de la actividad en concordancia con la disminución de la acidez, aun cuando el área externa y el volumen de mesoporo incrementan. Mientras que para concentraciones altas (0,2 M) este aumento de temperatura conduce a un ligero aumento de la actividad siguiendo la variación en la acidez, el área externa y el volumen de mesoporo. Resultados similares fueron reportados por Zhou y col. (12) para la isomerización de n-hexano, por Xu y col. (13) para la

conversión de 1-hexeno y por Jung y col. (18) en el craqueo de n-octano. A ambas temperaturas el aumento de la concentración mejora la actividad catalítica. Esta mejora en la actividad esta probablemente asociada a la disolución de la silica amorfa, lo que simultaneamente genera la mesoporosidad y por lo tanto mejora el acceso a los sitios ácidos. En consecuencia, el tratamiento alcalino con LiOH, en condiciones apropiadas, permite mejorar la actividad catalítica de la zeolita tipo MFI.

La estabilidad catalítica fue evaluada, en este trabajo, como el cociente entre la conversión a 240 s y la conversión a 30 s. La estabilidad catalítica mejora sustancialmente en las muestras tratadas con 0,20 M a ambas temperaturas (figura 5b) siguiendo el aumento de la actividad, en la acidez, en el área externa y en el volumen de mesoporo, de acuerdo con lo reportado por otros autores (13, 16), esta estabilidad se puede asociar a que la mesoporosidad creada reduce el paso difusional y el bloqueo de los canales.

Conversión de m-xileno. La conversión de m-xileno de la muestra tratada con una concentración de 0,05 M a 25°C durante 30 min, es ligeramente superior a la de la muestra de partida; mientras la conversión de la muestra tratada con una concentración de 0,20 M es similar a la de la muestra de partida (figura 6a). La secuencia observada se debe a que, la muestra LiOH0052530 presenta mayor acidez total y mayor volumen de mesoporo. Las actividades de las muestras tratadas a 78°C siguen la secuencia: A (LiOH027830) > A (LiOH0057830) > A (MFI partida), debido a que el tratamiento alcalino, en estas condiciones, genera una mayor accesibilidad a los sitios activos. Por su parte, las muestras tratadas a 78°C, a ambos niveles de concentración, presentan una actividad catalítica claramente superior a las muestras tratadas a 25°C, como consecuencia de su mayor área externa y mayor volumen de mesoporo, mayor accesibilidad a los centros activos (tabla 2).

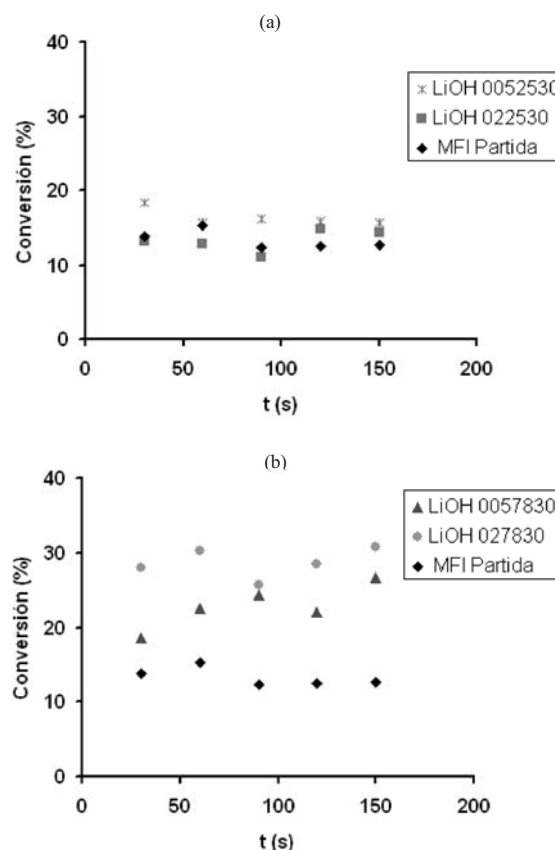


Figura 6. Efecto de las condiciones del tratamiento alcalino sobre el comportamiento catalítico en la conversión de m-xileno: a) 25°C y b) 78°C.

La selectividad *p/o* cambia según el tratamiento, mientras más severo mayor es la disminución de la relación *p/o* (figura 7). La condición más extrema empleada conduce a una disminución aun mayor de la selectividad *p/o*. Los valores de la relación *p/o* aun indican que estamos en presencia de un sólido altamente *para*-selectivo; sin embargo, hemos mostrado que podemos modificar el camino difusional, sin disminuir la actividad del catalizador. El tratamiento alcalino con LiOH mejora la accesibilidad a los sitios activos, aumentando, así, la actividad catalítica y disminuye la *para*-selectividad, en las condiciones de temperatura, tiempo y concentración del presente trabajo.

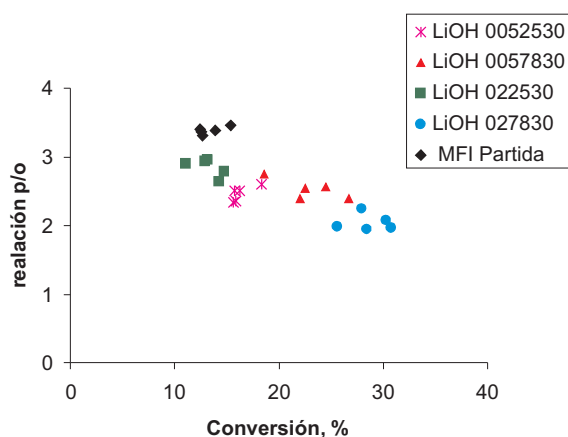


Figura 7. Efecto de las condiciones del tratamiento alcalino sobre la selectividad en la conversión de m-xileno.

Conclusiones

Se determinó que, la integridad estructural de las zeolitas se preserva, después del tratamiento con LiOH, solo en condiciones severas, la pérdida de cristalinidad comienza a ser apreciable. La extracción preferencial de silicio genera cambios significativos en la composición química de la zeolita. Las variables concentración, temperatura y tiempo del tratamiento alcalino tienen una influencia compleja sobre la acidez final de la zeolita dado los diversos procesos que ocurren durante el tratamiento pueden tener efectos opuestos. La creación de mesoporosidad mejora la actividad catalítica, al aumentar el acceso a los sitios activos, disminuir el camino difusional y reducir el bloqueo de los poros. El tratamiento alcalino con LiOH mejora la accesibilidad a los sitios activos, aumentando la actividad catalítica y disminuyendo la *para*-selectividad, en las condiciones de temperatura, tiempo y concentración del presente trabajo. En consecuencia, el tratamiento alcalino con LiOH, en condiciones apropiadas, permite mejorar la actividad catalítica de la zeolita tipo MFI.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CDCHT-ULA (C-1459-07-08-B).

Referencias bibliográficas

- OGURA M., SHINOMIYA S., TATENO J., NARA Y. Y., KIKUCHI E., MATSUKATA M. **Chem Lett** 29(8): 882-883. 2000.
- OGURA, M., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M. **Stud Surf Sci Catal** 135: 216, 2001.
- OGURA M., SHINOMIYA S., TATENO J., NARA Y., NOMURA M., KIKUCHI E., MATSUKATA M. **Appl Catal A-Gen.** 219: 33-43, 2001.
- GROEN J. C., PÉREZ J., PEFFER L. A. **Chem Lett** 31(1): 94-95. 2002.
- GROEN J. C., PEFFER L.A.A., MOULIJN J.A., PÉREZ-RAMÍREZ J. **Colloid Surface A.** 241: 53-58. 2004.
- GROEN J. C., PEFFER L.A.A., MOULIJN J.A., PÉREZ-RAMÍREZ J. **Micropor Mesopor Mat** 69: 29-34. 2004.
- SUZUKI T., OKUHARA T. **Micropor Mesopor Mat** 43: 83-89. 2001.
- OHAYON D., LE VAN MAO R., CIARAVINO D., HAZLE H. **Appl Catal A-Gen** 217: 241-251. 2001.
- TAO Y., KANO H., ABRAMS LL., KANEKO K. **Chem Rev** 106: 896-910. 2006.
- GROEN, J. C.; JANSEN J. C.; MOULIJN J. A.; PEREZ-RAMIREZ, J. **J Phys Chem B** 108: 13062, 2004.
- GÓMEZ CASTILLO, D. Modificación de actividad en boca de poro de sistemas zeolíticos tipo MFI (para obtener el título de Licenciada en Química). Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida (Venezuela). 140 pps. 2006.
- SONG, Y.Q., FENG, Y.L., LIU, F., KANG, Ch.L., ZHOU, X.L. **J Mol Catal A-Chem** 310 (1):130-137. 2009.
- LI, Y., LIU, S., ZHANG, Z., XIE, S., ZHU, X., XU, L. **Appl Catal A-Gen** 338 (1):100-113. 2008.
- WEB, P. A., ORR C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology.** Micromeritics Instrument Corporation, Norcross (USA). 56,57pp. 1997.

-
15. GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press. New York (USA). 111 pp. 1982.
 16. JIA, A., LOU, L.L., ZHANG, C., ZHANG, Y., LIU, S. **J Mol Catal A-Chem** 306 (1):123-129. 2009.
 17. GROEN, J. C., ABELLÓ, S., VILLAESCUSA, L. A., PÉREZ-RAMÍREZ J. **Micropor Mesopor Mat** 114(1-3): 93-102. 2008.
 18. JUNG, J.S., PARK, J.W., SEO, G. **Appl Catal A-Gen** 288 (1):149-157. 2005.