

EFFECTO DEL CONTENIDO DE OLEFINAS EN MEZCLAS DE 1-PENTENO/N-PENTANO SOBRE EL CRAQUEO CATALÍTICO EMPLEANDO ZEOLITAS TIPO MFI.

Carmen X. Segovia V., Orly R. Rivas D.

PDVSA-Intevep, Gerencia Técnica de Petroquímica y Carboquímica, Apartado 76343,
Caracas 1070-A, Venezuela

e-mail: segoviacx@pdvsa.com, rivasot@pdvsa.com

RESUMEN

Las nuevas regulaciones en gasolina demandan mayores requerimientos para que estas sean consideradas combustibles limpios. Tales normativas exigen que estén libres de componentes de azufre y con mayor control en cuanto al RVP, contenido de olefinas y aromáticos. Con respecto a RVP, más del 30 % de la gasolina está constituida por olefinas con número de carbonos de C5 a C9, donde la mayor concentración se encuentra en la fracción ligera (C5-C6). El craqueo catalítico de nafta liviana (C5-C6) constituye una de las soluciones que permiten disminuir tanto el contenido de olefinas en gasolina como su RVP, y a su vez generar olefinas ligeras tales como etileno y propileno para sus usos petroquímicos. En este estudio se evalúa la craqueabilidad del 1-Penteno a diferentes temperaturas y a presión atmosférica, utilizando catalizadores zeolíticos tipo MFI de relación Si/Al de 10 a 20.

1. INTRODUCCIÓN

Las olefinas ligeras, tales como etileno y propileno constituyen fuentes principales para la producción de polímeros y sus derivados (1). Hoy en día según varios autores se está experimentando un continuo crecimiento en la demanda mundial del etileno y propileno (2). En función a esto se conocen varios procesos que permiten alcanzar un aumento de la producción de propileno, como deshidrogenación de propano, metátesis de olefinas y en su mayoría craqueo catalítico fluido (FCC). De igual manera se conoce la existencia de catalizadores tipo zeolitas (por ejemplo, ZSM-5) eficaces para esta conversión. En experimentos de laboratorio se demuestra que la conversión se produce de manera eficiente y el rendimiento a propileno para la unidad de FCC a través del reprocesamiento de naftas, con cargas tales

como las naftas LCN (Naftas Livianas del Coker) con un contenido de olefinas del 40%. (3), considerando las modificaciones operativas ya que los diferentes esquemas propuestos dependerán del capital disponible por la refinería.

La transformación de corrientes de refinería de bajo valor comercial a olefinas ligeras representa una fuente importante de oportunidades para el desarrollo de negocios químicos y petroquímicos. Como se nombro anteriormente, los principales componentes que se generan a partir de estas corrientes son el etileno y el propileno, los cuales constituyen bases esenciales para la producción de polímeros y sus derivados. Parte de estos componentes se recupera en la sección de separación del gas de las unidades de craqueo catalítico de gasóleo (FCC) y la otra parte se genera a partir de craqueo térmico de nafta.

El craqueo térmico de nafta es la tecnología que domina en la producción de olefinas livianas, principalmente etileno, y el propileno se obtiene como subproducto. En el mundo, la solicitud de propileno está creciendo con mayor rapidez que la de etileno y se estima que la construcción de nuevos craqueadores térmicos de nafta y unidades de craqueo catalítico profundo de gasoleo (DCC) no cubrirán satisfactoriamente esta demanda, lo que obligaría a los investigadores y licenciantes de tecnologías a la búsqueda de alternativas para su producción. (4,5)

Debido a las nuevas regulaciones en gasolina en cuanto a RVP (Presión de vapor Reid), contenido de olefinas, aromáticos y azufres, se hace obligatorio para los refinadores la remoción de algunos componentes presentes en la mezcla de gasolina. En este sentido, las corrientes de gasolina más críticas de controlar en la mezcla final son amilenos de FCC (corrientes C5 con mas de 45 % de olefinas, RVP de 18) y naftas livianas provenientes de la unidad de coquificación retardada (corrientes C5/C6, con aproximadamente 40 % de olefinas y más 1500 ppm de azufre). Una de las opciones que surge como solución para la disposición de estas corrientes es a través de craqueo catalítico, lo cual abre una oportunidad para cubrir parte de este déficit de propileno (6,7).

Por otra parte, según la naturaleza de la alimentación también pueden variar los tiempos de reacción, y por ende los tiempos de residencia. El craqueo catalítico de cargas altamente parafínicas esta caracterizado por una alta producción de C_3 y C_4 en los gases, en este caso la velocidad de reacción y los productos dependen del tamaño de la cadena hidrocarbonada y de su estructura. También se tienen cargas altamente olefínicas, las cuales reaccionan mucho más rápido que sus pares parafínicos. Las reacciones que ocurren con ellas son β -rupturas, isomerización, saturación, aromatización y formación de enlaces C-C. En la Figura 1 se pueden observar las reacciones de craqueo características tanto para las parafinas como para las olefinas.

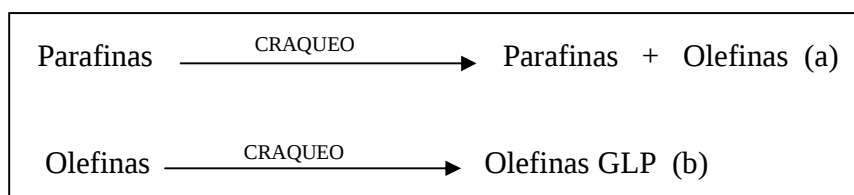


Figura 1. Reacciones de craqueo catalítico (a) parafinas (b) olefinas.

En este trabajo, se evalúan dos tipos de catalizadores zeolíticos tipo MFI, modificados por intercambio catiónico, calcinados a 700 °C y posteriormente lavados con ácido, con la finalidad de estudiar su comportamiento en el craqueo de diferentes mezclas pentano/1-penteno. Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante las técnicas DRX, área superficial (ASE) y análisis de acidez por adsorción de piridina. La comparación del desempeño de los catalizadores preparados se basa en los rendimientos y selectividad a olefinas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Modificación de la zeolita MFI

La zeolita sódica es modificada por el método convencional con una solución acuosa de sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) 1 molar. Se coloca la zeolita y la solución en un balón a razón de 2 horas con agitación y un sistema de reflujo. Posteriormente, la zeolita es filtrada y lavada hasta obtener la prueba de sulfato de bario negativa (sin la presencia de precipitado). Se consideran 5 mL de estas soluciones por cada gramo de soporte.

Luego del lavado, la muestra se seca a 120 °C por 12 horas y luego se calcina a 700°C por 5 horas. Una parte de este material es lavado con exceso de solución de ácido sulfúrico a 0.5 M, con la finalidad de extraer los aluminios contenidos en la extrared. El siguiente esquema muestra el tratamiento y la codificación de las zeolitas a ser probadas en este trabajo.

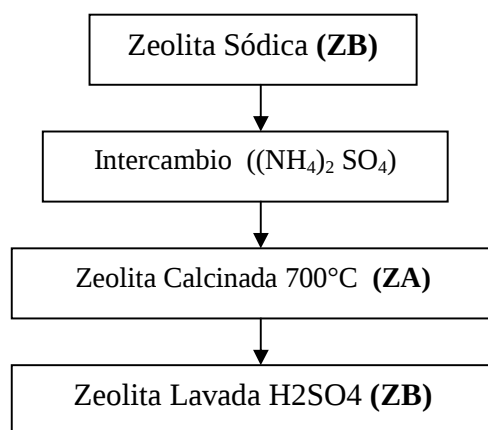


Figura 2. Muestras a probar en la reacción de craqueo

2.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos

Las propiedades texturales fueron estudiadas por el método T-plot y BET para determinar el área superficial (m^2/g) (ASE) de las zeolitas preparadas. Dicho método se aplicó en un analizador automático TriStar 3000 que funciona con la adsorción del nitrógeno.

La acidez se determina mediante la adsorción de piridina seguida por Infrarrojo (FTIR). Este análisis hace posible la determinación del número de sitios ácidos Bronsted y Lewis. Para ello se determina la cantidad de piridina adsorbida a diferentes temperaturas, tales como 250°C , 350°C y 500°C , las cuales representan a la cantidad de sitios débiles a 250°C , medios y fuertes respectivamente.

El patrón de DRX se obtuvo con un difractómetro, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, tubo de rayos-X: ánodo de Cu y geometría: Theta –Theta. Se realiza la identificación de fases con la ayuda de la base de datos de la ICDD PDF-2 Release 2005 y el software para identificación de fases (X'Pert HighScore Plus).

2.2. Prueba Catalítica

La reacción de craqueo catalítico de las diferentes mezclas de n-pentano/1-penteno se llevó a cabo en una planta de microtest con un reactor tubular. El reactor fue alimentado con dichas mezclas, a través de una bomba dosificadora con un flujo de $0,04 \text{ mL/min}$, empleando un flujo constante de nitrógeno (N_2) de 50 mL/min . El horno que contiene al reactor se programó a temperaturas de 400 a 500°C .

durante todo el tiempo de reacción. Los productos de reacción fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases marca HP modelo 5890.

Previo a la prueba catalítica, se realizó un pretratamiento para eliminar la humedad contenida en los sólidos, el cual consistió en pasar nitrógeno (N₂) a 50 ml/min con el horno operado a 400°C durante tres horas.

La conversión total (X) de la mezcla (n-pentano/1-penteno) fue calculada de acuerdo a la ecuación (1):

$$\%C = \frac{A_{\text{INICIAL(n-pentano/1-penteno)}} - A_{\text{FINAL(n-pentano/1-penteno)}}}{A_{\text{INICIAL(n-pentano/1-penteno)}}} \times 100 \% \quad (1)$$

de donde, $A_{\text{FINAL(n-pentano/1-penteno)}}$ es el porcentaje en peso final de la mezcla y $A_{\text{INICIAL(n-pentano/1-penteno)}}$ es el porcentaje en peso de la mezcla utilizada para la reacción inicialmente. Estos son conocidos por ser una mezcla equimolar y corroborados por análisis cromatográfico. La selectividad (S) fue definida de acuerdo a la ecuación (2): A_i es el porcentaje en peso del producto i.

$$\%S = \frac{A_i}{\% \text{ Conversión total}} \times 100 \% \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Catalizador

Los sólidos a probar son zeolitas tipo MFI descritas anteriormente y se denominan ZA y ZH para muestras calcinadas y lavadas, respectivamente.

3.2. Caracterización Físico Química

En la Figura 2 muestra los patrones de DRX para catalizadores ZA y ZH. Se observa que estos sólidos no presentan notable variación en las intensidades, lo cual indica que la calcinación a 700 °C y lavado

ácidos no afecta significativamente la estructura cristalina de la zeolita (cristalinidad mayor 94% con respecto al patrón de referencia). Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura (8).

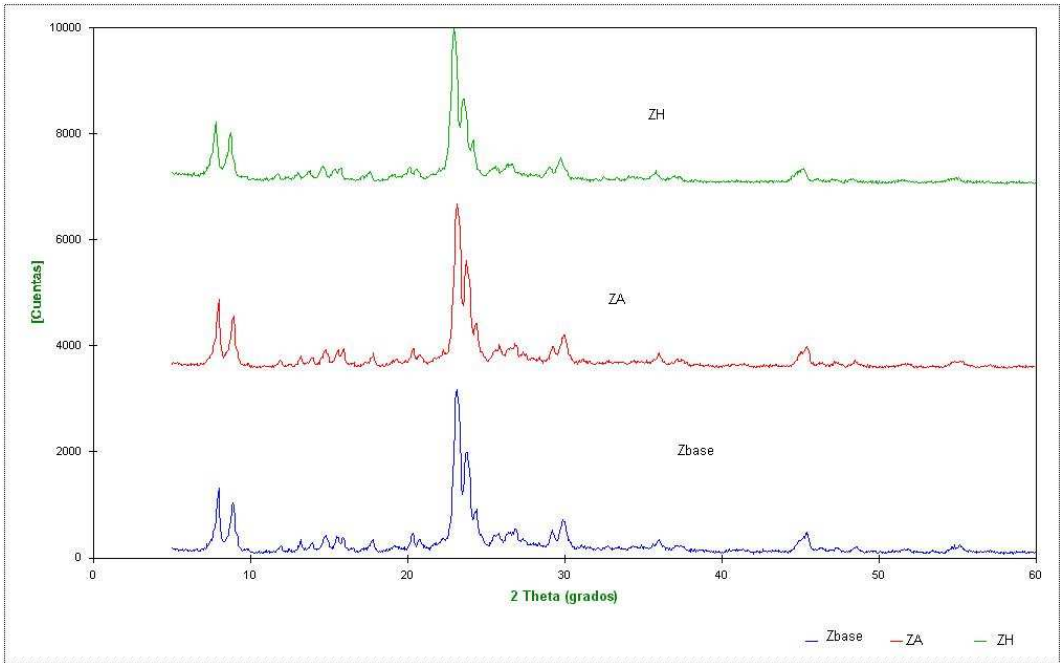


Figura 2. Patrón de DRX de la base y muestras probadas.

La zeolita ZH, muestra un incremento en el ASE con respecto a la zeolita base (ver Tabla 1), lo que implican que el lavado ácido permite remover parte del aluminio extra red. Así mismo, esta remoción provocó el incremento de la relación Si/Al en la muestra ZH.

Tabla 1. Características de las muestras estudiadas

SÓLIDO	ASE (m2/g)	DRX C %	Si/Al (FRX) molar	Na%(ICP) peso
Zbase	382,57	100,00	10,09	2,50
ZH	420,60	97,84	11,60	< 0,05
ZA	386,03	95,39	10,64	< 0,05

En la Tabla 2, se muestran los resultados de acidez por adsorción de piridina. La zeolita ZH presenta mayor concentración de sitios ácidos en Brönsted comparados a la zeolita ZA. Esta diferencia se puede atribuir al efecto del lavado ácido. De igual forma, se puede considerar que la calcinación de la zeolita a alta temperatura (700 °C) conlleva a una alta concentración de sitios Lewis.

Tabla 2. Distribución de niveles de Acidez en las muestras probadas

Muestras	#Bronsted $\mu\text{mol/g}$			#Lewis $\mu\text{mol/g}$			B/L
	Debiles 250°C	Medios 350°C	Fuertes 500°C	Débiles 250°C	Medios 350°C	Fuertes 500°C	Total
ZH	67,00	215,00	263,00	31,00	67,00	56,00	3,54
ZA	23,00	23,00	132,00	237,00	148,00	123,00	0,43

3.2. Prueba Catalítica

La prueba catalítica fue realizada variando las concentraciones de olefinas, con relaciones en peso 1-Penteno/n-Pentano comprendidas entre 15, 30, 50 y 60%, simulando la composición de una carga de nafta craqueada liviana. La reacción se realizó entre 400 y 500°C, a 1 atm de presión y velocidad espacial másica de 6 h^{-1} .

En la Figura 3, se muestra para los catalizadores ZA y ZH la variación de conversión global del 1-penteno en función de la variación de la temperatura 400, 425, 475 y 500 °C. Como era de esperarse a mayor contenido de olefina en la carga conduce a una mayor conversión. Para la zeolita ZH, se favorece la conversión global a una temperatura mayor a 450°C con respecto a la zeolita ZA. Esto puede deberse al craqueo simultaneo de 1-penteno y n- pentano. Un ejemplo marcado de este efecto, es el craqueo de la mezcla con 15 % de 1-penteno en donde la conversión global excede al 20 %, este efecto se encuentra resaltado en un círculo en la figura 3. Con respecto a la zeolita ZA, a cada concentración de 1-penteno en la carga, la conversión se mantiene constante en todo el rango de temperatura, lo que puede indicar que este catalizador es selectivo al craqueo de olefinas.

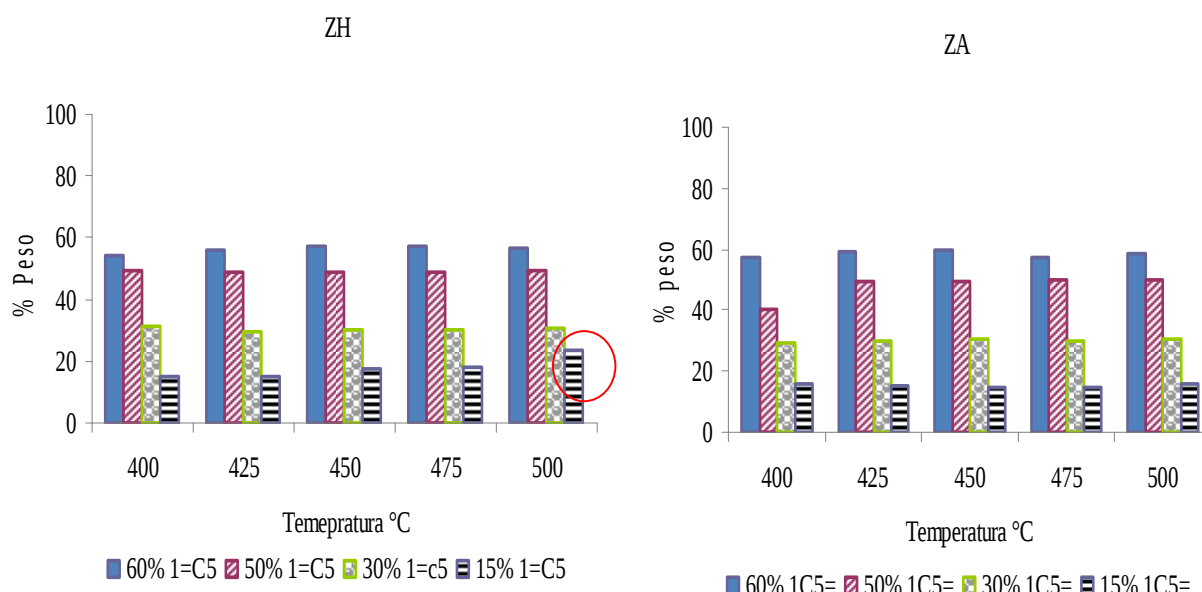


Figura 3. Conversión a diferentes contenidos de olefinas en función de la temperatura de craqueo

3.2.1. Rendimientos de los productos variando el contenido de olefinas

En la Figura 4 se muestra los rendimientos de propileno en función del contenido de 1-penteno en la carga a 500 °C para catalizadores ZA y ZH. Se observa que los rendimientos en propileno incrementan con el aumento de las olefinas en la carga hasta el 30 % y luego, se mantiene invariable por encima de este valor. La relación propileno sobre C3 total (propano + propileno) se mantiene alta para el catalizador ZA, independientemente de la concentración de la olefinas en la carga (Tabla 3), en cambio para ZH, esta relación baja con la disminución de la concentración 1-penteno en la mezcla. Considerando los resultados obtenidos de conversión y rendimientos en propileno, se puede explicar que existe una concordancia entre la craqueabilidad simultánea de olefinas y parafinas con la relación de Brönsted/Lewis: Mientras mayor esta relación, el craqueo simultáneo de olefinas y parafinas se encuentra favorecida.

Así mismo, para una concentración de 1-penteno en la carga menor del 30%, las relaciones $C3=/C2=$ y $C3=/C3total$ se muestran bajas para el catalizador ZH, alcanzando valores de 3,41 y 0,34, respectivamente. Esto indica que el rendimiento en etileno es significativamente alto para este

catalizador (ZH), como consecuencia de la contribución de la reacción de craqueo de parafina (n-pentano), lo cual conlleva a la producción adicional de este etileno y propano (9,10).

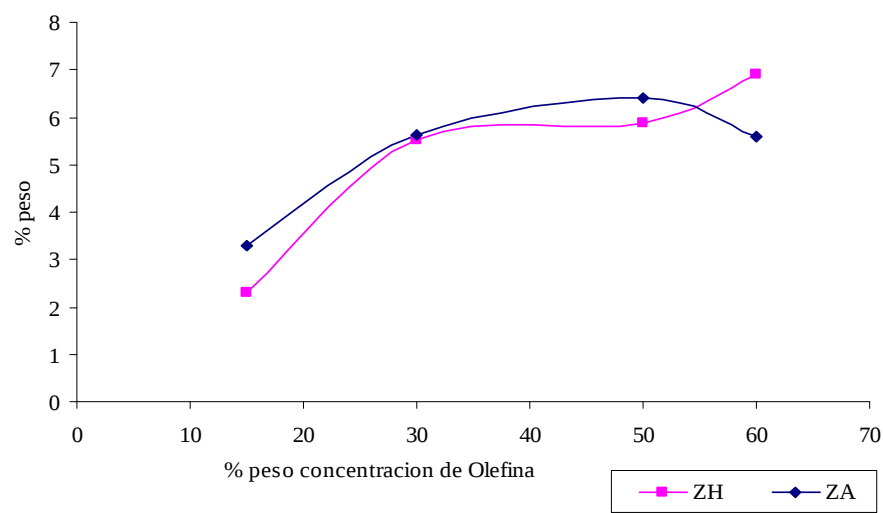


Figura 4. Rendimiento de propileno a diferentes concentraciones de la olefina

Tabla 3. Rendimientos de productos de la reacción de craqueo

Zeolitas	Carga (1C5%=)	C3=/C2=	C3=/C3total
	% peso	% peso	% peso
ZH	60	14,85	0,91
	50	19,68	0,92
	30	9,23	0,88
	15	3,41	0,34
ZA	60	24,68	0,93
	50	17,23	0,93
	30	11,81	0,88
	15	11,81	0,85

3.2.2. Selectividad de los productos variando el contenido de olefinas

Como se describió anteriormente, la zeolita ZA no es selectiva a craqueo de parafina en el rango de temperatura y de concentración de 1-penteno estudiado. En La Figura 5, se muestra la selectividad en olefinas C2-C5 en función de la temperatura y a diferentes concentraciones de 1-penteno presentes en la carga. Se nota efectivamente que la selectividad a olefinas C2- C5 es mayor para el sólido ZA, lo que

confirma la hipótesis de que la baja relación B/L de un sólido zeolítico tipo MFI se traducirá a un mejor craqueo selectivo.

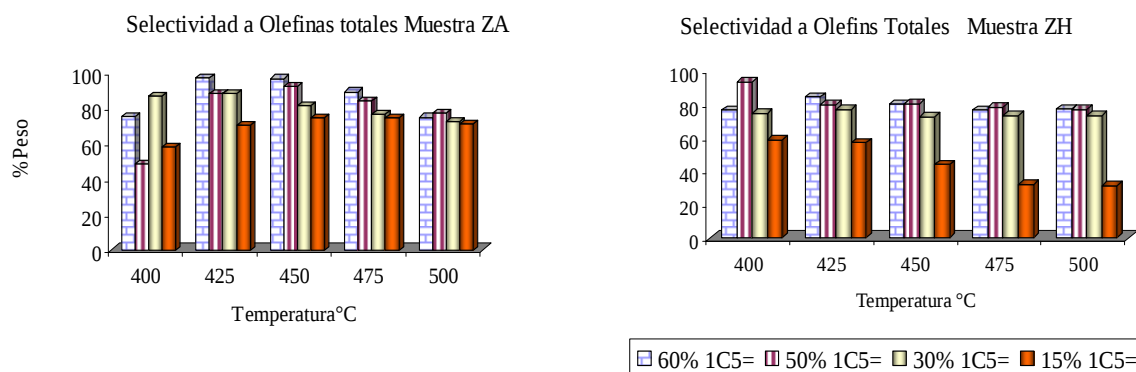


Figura 5. Selectividad a olefinas totales C2- C5 para las zeolitas ZA y ZH

4. CONCLUSIONES

- El tratamiento con ácido de la zeolita calcinada a 700 °C no afecta apreciablemente las propiedades estructurales, sin embargo, las propiedades texturales, acídicas y catalíticas si presentan cambios.
- El lavado ácido de la zeolita provoca un aumento del ASE debido a la remoción de Al extrared.
- El lavado ácido de la zeolita favorece la densidad Bronsted con respecto a Lewis.
- El lavado ácido de la zeolita conduce a un craqueo simultáneo de parafina y olefinas, mientras que el tratamiento con alta temperatura conlleva a un craqueo selectivo de olefinas en la carga.
- La olefinicidad de productos de craqueo se encuentra relacionada con el número total de sitios Brönsted/Lewis.

5. Referencias

1. Petrochemical processes 99, Hydrocarbon Processing, March 1999, p.85
2. Shankeer Chem Systems Report: Ethylene/Propylene, 96797-6, march 2000

3. A. Corma, F. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega, "Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production" *Catalysis Today*, Volumes 107-108, 30 October 2005, Pages 699-706.
4. Takashi Tsunoda; Mitsuhiro Sekiguchi (2001) US 6307117B1
5. Raymond Le Van Mao (2006) US 7135602B1
6. Gilbert Fernand Alphonse (2001) US 2001056217A1
7. Ashim Kumar Ghosh (2005) US 2005239635A1
8. G. Gianetto, A. Montes, G. Rodríguez. "Zeolitas Características, propiedades y Aplicaciones Industriales". Editorial Innovación Tecnológica, 2000.
9. A. Corma, J. Planelles, J. Sánchez-Marín, F. Tomás, "The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts", *Journal of Catalysis*, Volume 93, Issue 1, May 1985, Pages 30-37.
10. Y. Zhao, G. Bamwenda, W. Groten, B. Wojciechowski, "The Chain Mechanism in Catalytic Cracking : The Kinetics of 2-Methylpentane Cracking", *Journal of Catalysis*, Volume 140, Issue 1, March 1993, Pages 243-261