

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LA ALQUILACIÓN DE BENCENO CON ETILENO SOBRE ZEOLITAS TIPO MFI

Libertad Arias^a, Carmen Segovia^b, Romano Dorta^c

^aIntevep S.A. Apdo 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. ariaslq@pdvsa.com

^bIntevep S.A. Apdo 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. segoviacx@pdvsa.com

^cUniversidad Simón Bolívar. Apdo 89000, Caracas 1080-A. rdorta@usb.ve

Sinopsis

En vista de las crecientes restricciones en materia ambiental para las gasolinas, específicamente en cuanto a volatilidad, contenido de azufre y aromáticos, y dentro de este grupo el benceno en especial; se plantea la posibilidad de emplear excedentes de corrientes no aprovechables en la mezcla de gasolina con miras a incrementar su valor, transformándolas en componentes de alto octanaje o con valor petroquímico.

Dentro de las vías planteadas para la optimización del uso del benceno presente en naftas, se encuentra la alquilación de este compuesto con corrientes gaseosas livianas (gas seco) provenientes de procesos como FCC y Delayed Coker, las cuales contienen compuestos olefinicos, como etileno diluido. La ventaja de esta reacción es que no requiere hidrógeno para el proceso. Así mismo, las restricciones ambientales para alquilaromáticos en gasolinas son menos estrictas (hasta 25% v/v). A su vez, estos compuestos pueden ser aprovechados en la industria petroquímica, como el caso del etilbenceno.

En este trabajo se emplearon zeolitas tipo MFI, calcinadas a diferentes temperaturas (450, 550 y 650°C), para estudiar su actividad en la reacción de alquilación de benceno con etileno para obtener alquilaromáticos, principalmente etilbenceno, en sistemas continuos y por pulsos. Para este último caso, se evaluó la regeneración *in situ* del catalizador mediante la oxidación del coque depositado.

Por medio de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores, se determinaron sus propiedades estructurales, texturales y acídicas, las cuales dependen de la temperatura de calcinación a la cual fueron sometidos.

Se determinó que la temperatura de reacción óptima osciló entre 350 y 375°C, temperatura a la cual se obtuvo mayor rendimiento en etilbenceno y mayor conversión de reactantes. La mejor selectividad hacia el producto de interés la mostraron los catalizadores H-450 y H- 650.

Se observaron otros productos derivados de reacciones secundarias de realquilación, oligomerización, craqueo y dismutación, tales como: tolueno, xilenos y cumeno.

Por medio de la técnica de Oxidación a Temperatura Programada (OTP), se obtuvo un perfil de la oxidación del coque depositado sobre el catalizador, el cual permitió determinar la temperatura máxima de oxidación. Se observó que se encuentra relacionada con la acidez de los catalizadores. Una vez llevada a cabo la reacción, se notó una disminución del 10-15% del área superficial de los catalizadores usados, producto de la deposición de coque. La recuperación de las áreas específicas de los sólidos, y sus propiedades catalíticas, es casi total, luego de regenerarlos, *in situ*, a 500°C.

Introducción

Con el paso de los años las restricciones y normativas ambientales se han agudizado con el fin de intentar controlar la actividad industrial y preservar el ambiente, el cual se ha visto seriamente afectado como consecuencia de la industrialización descontrolada, y en muchos casos producto de la ignorancia del hombre en cuanto a ciertas actividades económicas.

El ámbito petrolero no escapa a esta situación, es por esto que cada vez las regulaciones ambientales son más estrictas, lo cual incluye cambios en las especificaciones de las gasolinas con relación a su contenido de azufre y aromáticos, especialmente de benceno.

El benceno es un compuesto altamente valorado, sobretudo en la industria petroquímica, debido a la amplia gama de productos derivados de él. En el área de la refinación tiene inconvenientes a pesar de poseer un alto octanaje. Su uso está limitado debido a su efecto nocivo a la salud, el cual ha sido comprobado en diversos estudios. En este sentido, se considera causante de múltiples afecciones, entre las cuales se puede nombrar: la leucemia, el cáncer de piel y de pulmón, entre otros.^[1]

Debido a esto, la cantidad de benceno en gasolinas ha sido disminuido drásticamente. De acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos, por medio de su normativa CAA (Clean Air Act), la presencia de benceno en gasolinas debe ser inferior al 1%.^[2]

En vista de esta situación, se han propuesto varios mecanismos para eliminar el benceno excedente, por lo cual las refinerías a nivel mundial han empleado tres vías para ajustarse a estas normativas^[1]:

1. Limitar la producción de benceno en el reformador, disminuyendo las moléculas precursoras de benceno en la alimentación.
2. Ajustar las condiciones de reacción en el reformador para producir menos aromáticos.
3. Remover aguas abajo el benceno producido por el reformado, mediante procesos como: hidrogenación de benceno a ciclohexano, extracción de benceno y alquilación de benceno con olefinas livianas (C₂-C₄).

Los tratamientos que incluyen cambios en la alimentación al reformador presentan inconvenientes en el octanaje final, en la reducción de la formación de hidrógeno y dificultades en cuanto a eventuales complicaciones relacionadas con las restricciones en las especificaciones de benceno.^[3]

Las tecnologías de remoción de benceno aguas abajo, entre las cuales destaca la alquilación, presentan como ventaja el hecho de no emplear hidrógeno en su proceso, así como proveer de materia prima para distintos procesos petroquímicos. De igual forma, es importante señalar que las restricciones ambientales en cuanto a compuestos alquilaromáticos son menores, alrededor de 25% en volumen, por lo tanto este benceno puede ser agregado a las gasolinas en forma de alquilaromáticos.^[2]

En este trabajo se contempla la evaluación del desempeño de catalizadores nacionales, desarrollados con tecnología venezolana propiedad de PDVSA Intevep, en la reacción de alquilación de benceno con etileno como vía para la eliminación del excedente de benceno obtenido en los procesos de refinación, el cual no puede ser añadido a la mezcla de gasolina debido a las restricciones ambientales. Asimismo, se plantea esta reacción como una vía para el

aprovechamiento de las corrientes gaseosas de etileno que no son usadas industrialmente y, en muchos casos, son quemadas.

Los objetivos de este trabajo fueron, en primer lugar, evaluar catalizadores sometidos a distintas temperaturas de calcinación post síntesis, para la reacción de alquilación de benceno con etileno. Así mismo, se realizó la regeneración *in situ* de los catalizadores, con el fin de evaluar su influencia en las propiedades texturales y catalíticas de éstos.

Desarrollo

Sección experimental

A fin de evaluar el desempeño de los catalizadores seleccionados para la reacción de alquilación de benceno con etileno, se llevó a cabo la siguiente metodología:

- ✓ Modificación post-síntesis del catalizador. Esto comprende el intercambio iónico y el proceso de calcinación a diferentes temperaturas, con el fin de obtener la zeolita en forma protónica.
- ✓ Caracterización fisicoquímica de los catalizadores frescos.
- ✓ Pruebas de reactividad, por pulso y en continuo, para la reacción modelo de alquilación de benceno con etileno.
- ✓ Regeneración de los catalizadores *in situ*.
- ✓ Caracterización de los catalizadores regenerados.
- ✓ Pruebas de reactividad, por pulso, para los catalizadores regenerados.

a) Caracterización de catalizadores

A partir de una zeolita de poro medio en forma sódica, con relación Si/Al de 12, sintetizada de acuerdo a la patente US 5,360,774, denominada MFI-INT-Na, se procedió a realizar un intercambio iónico con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de acuerdo al procedimiento reportado previamente.^[4]

El sólido obtenido se separó en tres partes iguales, las cuales se calcinaron a diferentes temperaturas (450, 550 y 650°C). El incremento en la temperatura se realizó siguiendo una tasa de 3°C/min, luego se mantuvo a la temperatura deseada por espacio de 3 horas, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Los catalizadores se identificaron con la letra H, para indicar su forma ácida, seguida de la temperatura de calcinación a la cual se modificaron.

Los análisis de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro marca PHILIPS modelo PW 1710, con radiación $\text{K}\alpha_1$ de Cu.

La acidez de los catalizadores se evaluó por termodesorción de piridina, para lo cual se empleó un espectrómetro Perkin-Elmer 1750, bajo las siguientes condiciones: resolución espectral de 4 cm^{-1} , intervalo de 2 cm^{-1} , N° de scans 60, región observada de 1700 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} .

Para el análisis químico elemental, se empleó la técnica de ICP. El equipo utilizado fue un analizador VARIAN, modelo Vista Pro CCD, con un sistema de detección simultánea multielemental, el cual permite obtener la señal y el valor de concentración del elemento (o los elementos) proporcional a la intensidad de la luz detectada.

Para la determinación de las propiedades texturales, el equipo empleado fue un analizador marca Micromeritics, modelo TriStar 3000.

b) Pruebas catalíticas en continuo

Las pruebas catalíticas se realizaron en una planta en continuo y por pulsos, de manera de estudiar el comportamiento catalítico de los sólidos bajo dos regímenes diferentes y a ciertas condiciones de reacción.

En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción para la planta en continuo.

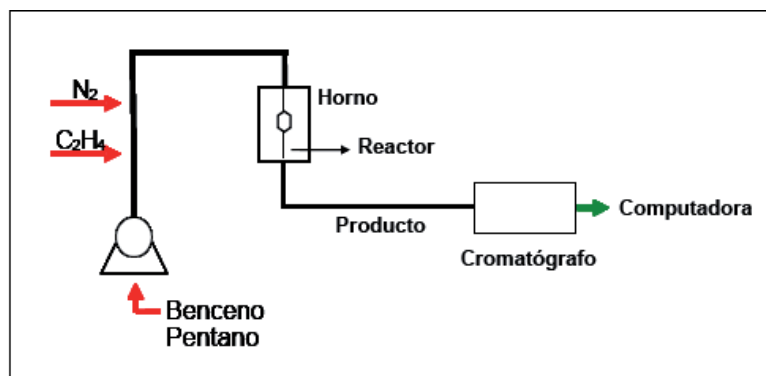


Figura 1. Esquema de reacción

Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción

Flujo de N_2 (mL/min)	50
Relación molar B/E	1
Temperatura de reacción ($^{\circ}C$)	250-450
Presión del sistema (atm)	1
Masa de catalizador (g)	1
Tamaño de partícula (μm)	450-650
Velocidad espacial (h^{-1})	1,3

Para la reacción se utilizó una mezcla de benceno/n-pentano al 50% (v/v) y se introdujo al sistema con un flujo de 0,1 mL/min, por medio de una bomba marca ISCO Series D. De igual forma, se empleó un flujo de etileno de 14 mL/min. La reacción se llevó a cabo bajo una corriente de N_2 como gas de arrastre.

La reacción se desarrolló en fase gaseosa, con el catalizador dispuesto sobre una placa porosa en un reactor de vidrio pyrex.

Antes de iniciar la reacción los catalizadores se sometieron a un proceso de pretratamiento. Para esto, se siguió un patrón de calentamiento de acuerdo al siguiente protocolo:

1. De 20°C a 150°C, se estableció una tasa de calentamiento de 4°C/min.
2. Se mantuvo a 150°C por espacio de 20 minutos.
3. Se elevó la temperatura de 150°C a 400°C con una tasa de calentamiento de 6°C/min.
4. Se mantuvo a 400°C por espacio de 2 horas.
5. Se disminuyó la temperatura a 250°C con una tasa de enfriamiento de 5°C/min.

La cuantificación de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD 5890 Serie II, provisto de una columna HP PONA (50 m x 0,20 mm) con un espesor de película de 50 µm, cuya fase activa es 100% dimetilpolisiloxano.

c) Pruebas catalíticas por pulso

Para la reacción por pulso se trabajó en un equipo Micromeritics *AutoChem II 2920*, diseñado para evaluar microreactividad. El esquema de trabajo se puede apreciar en la Figura 2.

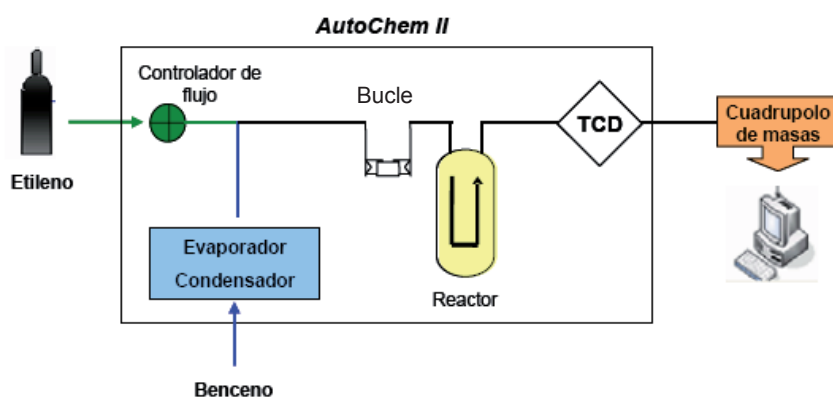


Figura 2. Esquema de operación para la reacción por pulsos de benceno con etileno

Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de reacción para las pruebas por pulso

Flujo de Ar (mL/min)	20
Relación molar B/E	25
Temperatura de reacción (°C)	250-450
Presión del sistema (atm)	0,87
Masa de catalizador (g)	0,100
Tamaño de partícula (µm)	450-650
Velocidad espacial (h-1)	4,3

En este caso el benceno se colocó en un recipiente, el cual se calentó a una temperatura ligeramente superior a su punto de ebullición. Una vez alcanzado este punto, el vapor de benceno presente en el condensador fue enfriado a 70°C, de manera de controlar la concentración del mismo en la corriente de reacción a través de su presión de vapor. El etileno fue burbujeado dentro del recipiente contenedor de benceno, y sirvió de igual forma como gas portador.

Se trabajó con una relación molar de benceno/etileno de 25 en pulsos de 0,36 mL, inyectados aproximadamente cada 3 minutos. Como gas de arrastre se empleó argón, con un flujo de 20 mL/min.

Cabe destacar que lo fundamental de esta experiencia es el hecho de poder hacer la regeneración del catalizador *in situ*, por medio de una reacción de Oxidación a Temperatura Programada.

Para la Oxidación a Temperatura Programada (OTP) se hizo pasar por la muestra una corriente de oxígeno al 5,23% en helio, de acuerdo al diagrama presentado en la Figura 3. Cabe destacar que se colocó una trampa de Pt, de manera de convertir el CO en CO₂ y poder monitorear una sola señal. Se empleó un cuadrupolo de masas marca PFEIFFER, modelo OMNISTAR, como detector. Una vez regenerado *in-situ*, mediante oxidación a temperatura programada, el catalizador se sometió a un análisis textural y catalítico.

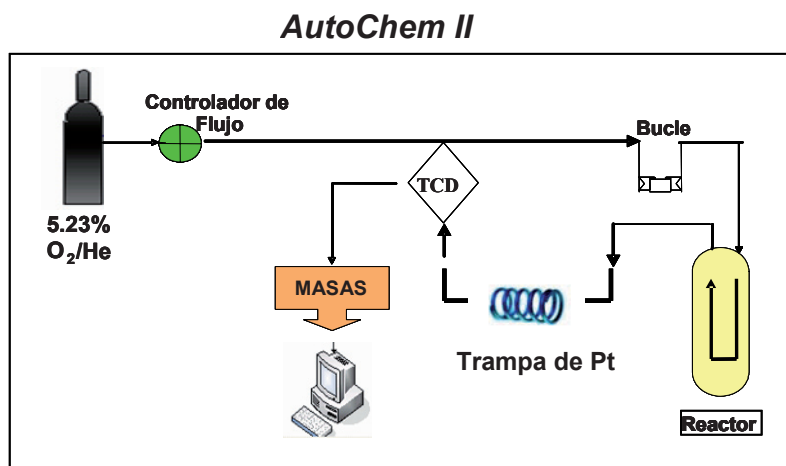


Figura 3. Esquema de la regeneración del catalizador (OTP)

Para la OTP se sometió el catalizador a la rampa de temperatura mostrada en la Figura 4.

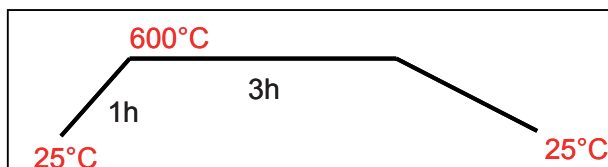


Figura 4. Rampa de temperatura para la OTP

Resultados y Discusión

a) Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Como se puede observar en la Figura 5, los planos señalados con los índices de Miller: (0,1,1), (0,2,0), (5,0,1) y (3,0,3); coinciden con los planos correspondientes para un catalizador tipo MFI^[5], con lo cual se asegura que el sólido de partida posee dicha estructura cristalina.

De igual forma, los patrones de difracción para los catalizadores calcinados coinciden en todos los casos, por lo cual se sugiere que, a las temperaturas de calcinación empleadas, no se generan cambios apreciables en la fase cristalina de las zeolitas.

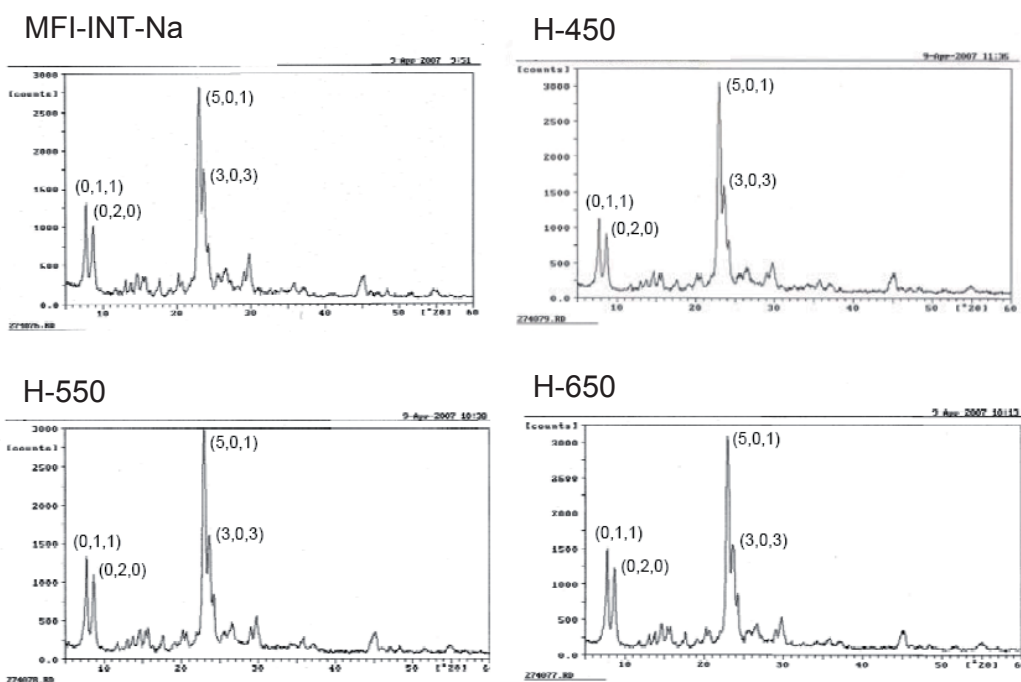


Figura 5. Patrones de DRX para los catalizadores estudiados

En la Tabla 3 se muestran los resultados correspondientes a la caracterización textural, y el análisis químico elemental (AQE) de los catalizadores empleados.

Tabla 3. Resultados de área superficial y AQE

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Si/Al
MFI-INT-Na	382	12,18
H-450	485	11,75
H-550	437	10,57
H-650	433	11,67

El área BET para las muestras intercambiadas es mayor a la de la zeolita en forma sódica, debido a que el catión sodio ocupa un volumen mayor dentro de la estructura del catalizador, por lo cual tiende a disminuir la superficie del mismo. Con respecto a las zeolitas calcinadas, se observa una pérdida en el área superficial para los catalizadores H-550 y H-650, con respecto a la H-450.

Las variaciones observadas en la relación Si/Al se deben al error asociado a la técnica de ICP, por lo que se consideran similares para todos los casos.

Los resultados de acidez estudiados por adsorción de piridina mediante la técnica de IR, presentados en la Tabla 4, muestran que el número de sitios Brønsted totales disminuye a medida que se aumenta la temperatura de calcinación. Caso contrario se observa para los sitios ácidos Lewis, los cuales se incrementan con la temperatura de calcinación. Es probable que este proceso pueda deberse a una transformación de parte de los sitios ácidos Brønsted en sitios Lewis, debido al proceso gradual de deshidroxilación.^[6]

Tabla 4. Resultados de acidez por adsorción de piridina

Catalizador	Sitios B fuertes	Sitios B medio	Sitios B débiles	Sitios B totales	Sitios L fuertes	Sitios L medios	Sitios L débiles	Sitios L totales
H-450	639	58	100	797	106	121	154	381
H-550	471	250	16	737	44	314	30	388
H-650	279	17	91	387	69	150	212	431

b) Actividad catalítica en continuo

Se realizó un barrido de temperatura, desde 250 hasta 450°C, de manera de determinar la temperatura óptima de reacción y su influencia en la distribución de productos.

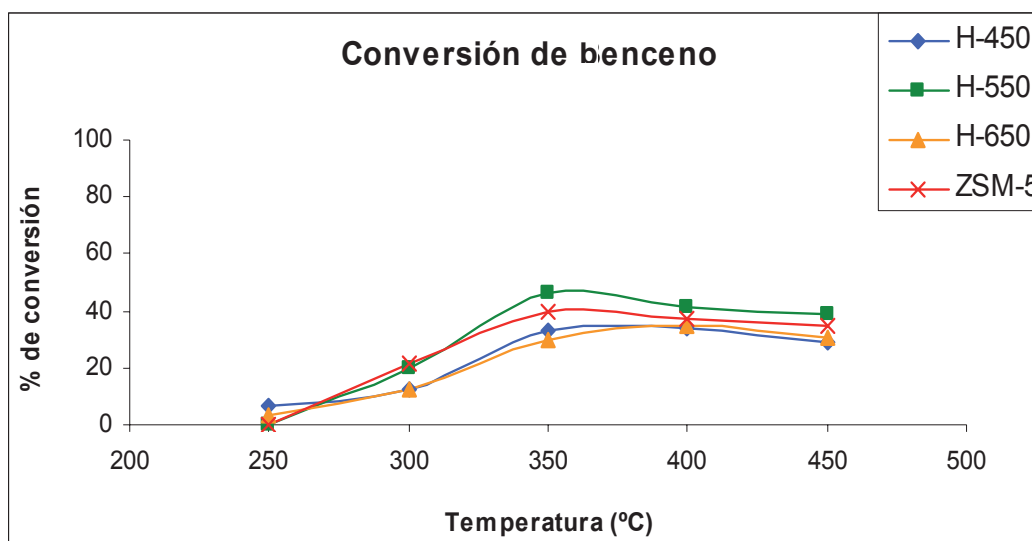
La conversión de reactivos se calculó empleando la siguiente ecuación (1):

$$\%Conv_{Etileno} = \frac{\%Peso_{E0} - \%Peso_{Es}}{\%Peso_{E0}} \quad (1)$$

$$\%Conv_{Benceno} = \frac{\%Peso_{B0} - \%Peso_{Bs}}{\%Peso_{B0}}$$

donde Eo y Bo corresponden al porcentaje en peso de entrada de etileno y benceno, respectivamente, mientras que Es y Bs al porcentaje en peso de la salida de los mismos.

En las Figuras 5 y 6 se observa la evolución de la conversión del benceno y el etileno en función de la temperatura de reacción.


Figura 5. Conversión de benceno

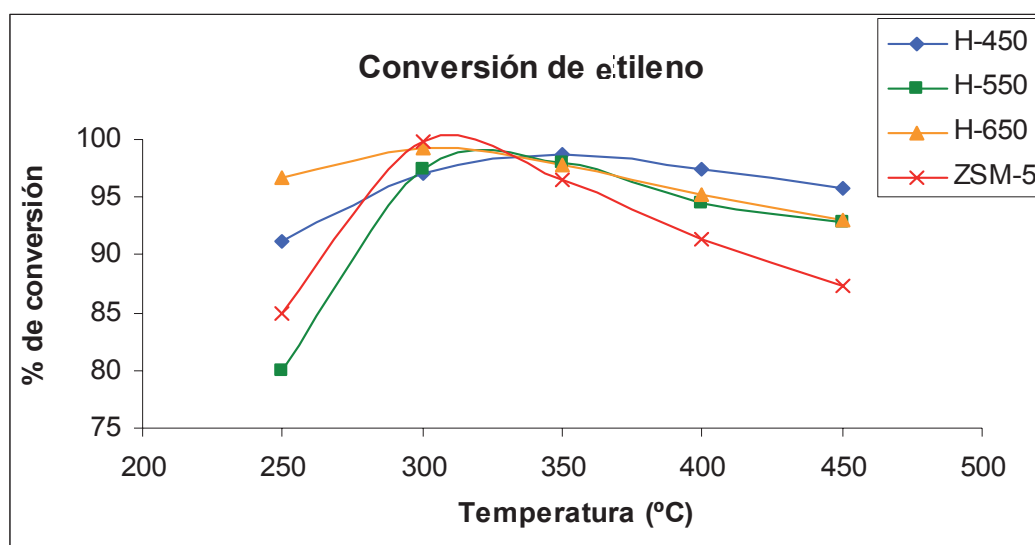


Figura 6. Conversión de etileno

La reacción de alquilación de benceno con etileno presenta una relación estequiométrica de 1:1. Sin embargo, la conversión de etileno es mucho mayor que para el caso del benceno. Esto se puede explicar por la alta reactividad del etileno sobre los sitios ácidos, la cual podría generar reacciones secundarias de oligomerización. Prueba de esto es la presencia de compuestos olefínicos, no aromáticos, tipo butenos, hexenos y octenos, observados en los productos de reacción.

Para que se lleve a cabo la reacción de oligomerización es necesaria la formación de un carbocatión en la molécula de etileno, el cual atacará el doble enlace de otra molécula del mismo tipo. La formación de estos carbocationes se encuentra poco favorecida por la inestabilidad de esta especie. Sin embargo, en trabajos previos^[7] se ha planteado la adsorción del etileno sobre la superficie del catalizador, formando una especie con carga parcial positiva, la cual participará en un ataque concertado con la molécula aromática, de acuerdo a la Figura 7. Tomando en cuenta esta propuesta, es posible que la formación de los oligómeros del etileno se produzca por un mecanismo análogo.

De igual manera, puede considerarse una competencia entre las moléculas aromáticas y el etileno para formar el enlace con el carbono 1 del etileno protonado. En este caso, el etileno posee ventaja por ser más pequeño y tener mejor difusión dentro de los poros del catalizador. Esto se evidencia en el hecho de que el máximo de conversión para el etileno se presenta a una temperatura de reacción menor que para el benceno. Esto genera un gasto excesivo del etileno y a su vez una serie de subproductos originados por reacciones secundarias de craqueo.

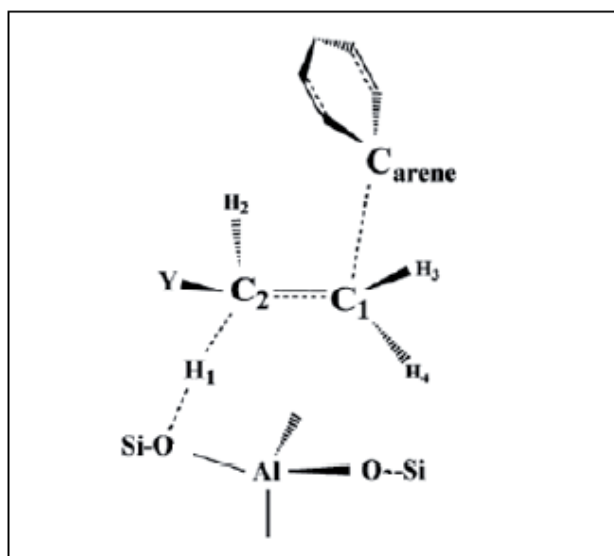


Figura 7. Representación esquemática del estado de transición para la alquilación de benceno con etileno.^[7]

En procesos industriales se trabaja usualmente con una relación benceno:etileno alrededor de 20, de manera de disminuir las reacciones de oligomerización. Sin embargo, en este trabajo se persigue simular las condiciones de reacción más adversas para la obtención del producto de interés, con el propósito de evaluar el desempeño de los catalizadores para la obtención de etilbenceno bajo estas condiciones.

La posibilidad del craqueo de la molécula de pentano ingresada al sistema como parte de la alimentación, se considera que no contribuye notablemente en la distribución de productos encontrada. Por debajo de 350°C, la reacción de craqueo de n-pentano no se observa en gran medida. Alrededor de los 450°C, la contribución de propano procedente de la reacción de craqueo de n-pentano se podría situar alrededor de 10%. Sin embargo, bajo las condiciones evaluadas, la presencia de propano es muy baja.

Tomando la conversión de benceno como indicador del desempeño de la reacción de alquilación, se puede deducir, a partir de la Figura 5, que la temperatura óptima de reacción es 350°C, la cual es similar para todos los catalizadores probados.

La Tabla 5 presenta la distribución de productos aromáticos encontrada en la reacción de alquilación de benceno con etileno, en un intervalo de temperatura de reacción entre 250 y 450°C, sobre zeolitas de poro medio, calcinadas a 450, 550 y 650°C y la zeolita ZSM-5 empleada como referencia.

Además del etilbenceno, se observa una amplia gama de productos secundarios, entre los cuales destacan los de alquilaciones sucesivas con etileno (dietilbenceno) y derivados de la oligomerización del etileno (butenos).

Tabla 5. Porcentaje de selectividad de productos aromáticos

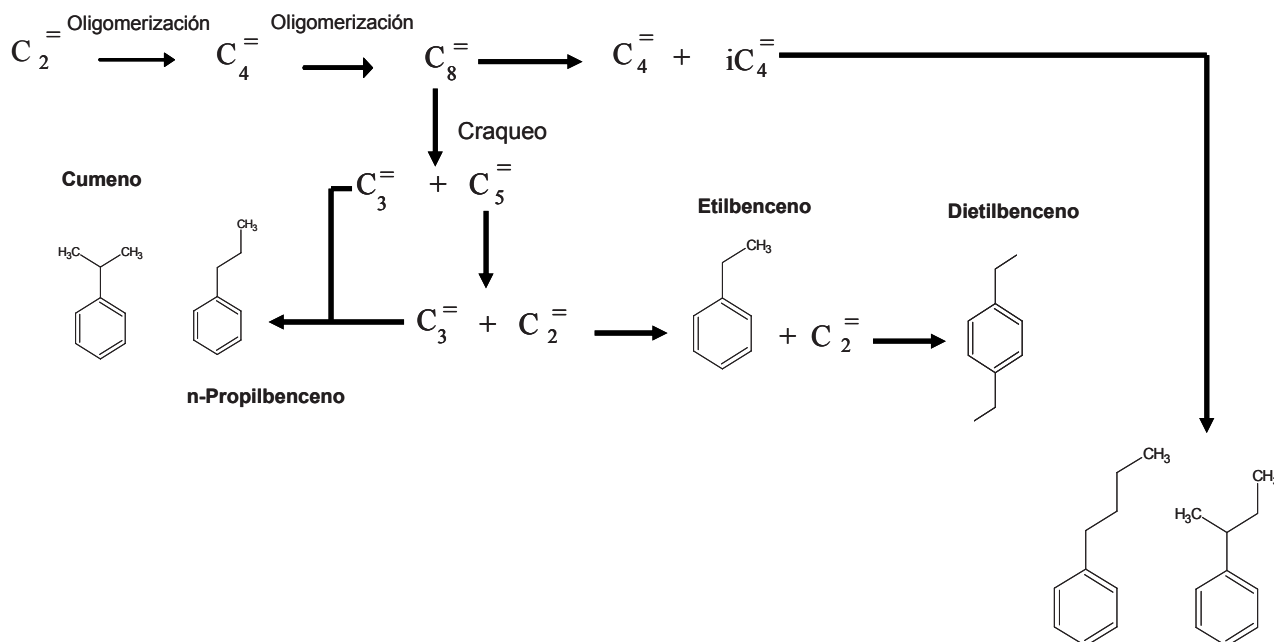
Compuesto	H-450				
	Temperatura	250	300	350	400
Tolueno	0,00	0,00	3,98	10,82	21,91
Etilbenceno	15,82	23,42	60,04	60,58	49,84
Xileno	0,00	0,00	1,48	2,83	6,06
Cumeno	9,19	12,53	2,41	1,97	1,91
n-Propilbenceno	0,00	0,94	3,56	3,33	3,37
Dietilbenceno	0,00	7,06	13,26	7,45	2,86
Otros	74,99	56,05	15,27	13,03	14,05

Compuesto	H-550					
	Temperatura	250	300	350	400	450
Tolueno	0,00	0,00	1,82	3,39	6,75	
Etilbenceno	0,00	22,83	47,03	39,96	40,38	
Xileno	0,00	0,00	1,18	0,00	4,91	
Cumeno	0,00	10,45	3,08	2,40	2,45	
n-Propilbenceno	0,00	4,14	5,21	5,14	5,68	
Dietilbenceno	0,00	30,13	19,62	20,14	9,46	
Otros	0,00	32,45	22,07	28,97	30,35	

Compuesto	H-650					
	Temperatura	250	300	350	400	450
Tolueno	0,00	0,00	6,82	19,62	36,14	
Etilbenceno	5,52	21,73	60,86	53,11	34,33	
Xileno	0,00	0,00	3,12	6,06	10,37	
Cumeno	4,14	12,64	3,88	2,17	1,41	
n-Propilbenceno	0,00	3,13	5,90	3,77	2,65	
Dietilbenceno	0,00	11,30	7,59	3,09	1,36	
Otros	90,34	51,21	11,83	12,17	13,74	

Compuesto	ZSM-5				
	Temperatura	250	300	350	400
Tolueno	0,00	0,00	2,79	8,35	15,36
Etilbenceno	0,00	19,93	38,73	36,38	27,21
Xileno	0,00	0,00	1,88	5,04	9,10
Cumeno	0,00	11,45	3,23	2,63	1,75
n-Propilbenceno	0,00	6,83	6,47	5,76	4,15
Dietilbenceno	0,00	26,17	16,28	7,21	4,82
Otros	0,00	35,62	30,63	34,63	37,60

En la Figura 8 se muestra un esquema de las reacciones que podrían estar involucradas en el proceso y, además, explicar la distribución de productos obtenida.


Figura 8. Posibles vías de reacción involucradas en la reacción estudiada

Se observa un máximo en la selectividad hacia el etilbenceno, para todos los catalizadores, a una temperatura de reacción de 350°C. De igual forma sucede con el dietilbenceno, debido a que sigue el mismo mecanismo de reacción. Los catalizadores H-450 y H-650 presentan la mayor selectividad hacia etilbenceno, así mismo se observa que esta selectividad se mantiene hasta 400°C para el

catalizador H-450. Tomando en cuenta estos datos, es posible pensar que el catalizador que posee un mayor número de sitios de acidez de Brønsted (H-450) presente mayor selectividad para la reacción de alquilación.

También se observa la producción de xilenos, los cuales se incrementan con la temperatura de reacción. Su presencia puede ser explicada por la reacción de dismutación de tolueno.

La obtención de tolueno puede ser explicada a partir del mecanismo de reacción propuesto en trabajos anteriores^[8], plasmado en la Figura 9, ya que presenta el mismo comportamiento observado en el trabajo citado, el cual tiende a aumentar su rendimiento conforme se incrementa la temperatura de reacción.

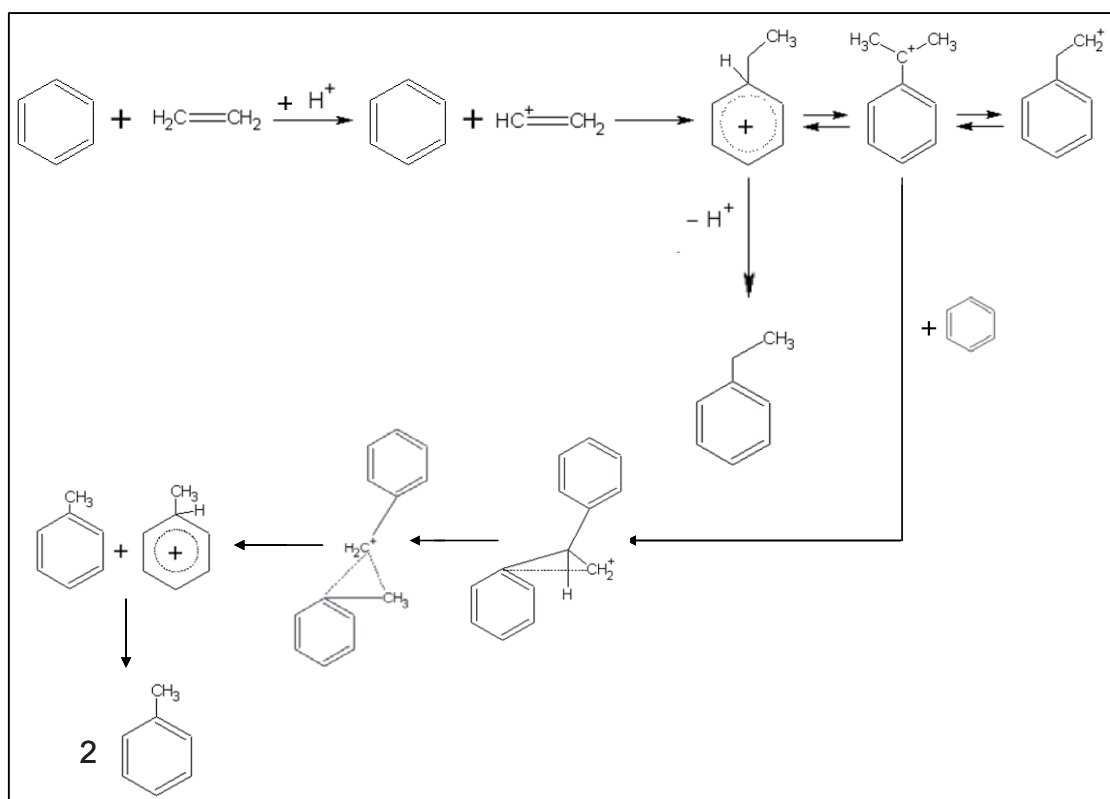


Figura 9. Mecanismo propuesto para la formación de tolueno^[8]

Los otros compuestos alquil aromáticos presentes en la reacción pueden originarse a partir del craqueo de cadenas olefinicas formadas a partir de la oligomerización del etileno, tal como se mostró en la Figura 8. Éstas, al craquearse, generarían especies que pudieran adsorberse al catalizador, tal como el etileno, y fungir como nuevos agentes alquilantes.

c) Actividad catalítica por pulso

Los perfiles de concentración obtenidos a partir del cuadrupolo de masas, para la reacción de alquilación por pulsos, se muestran en la Figura 10. Se tomaron las relaciones m/q (masa/carga) 91 y 106 para identificar los productos alquilbencénicos de la reacción. Es importante destacar que estos resultados muestran cualitativamente la tendencia en la actividad de los catalizadores en función del tiempo, ya que la cuantificación exacta de cada producto aromático o alquil aromático resulta difícil mediante esta técnica.

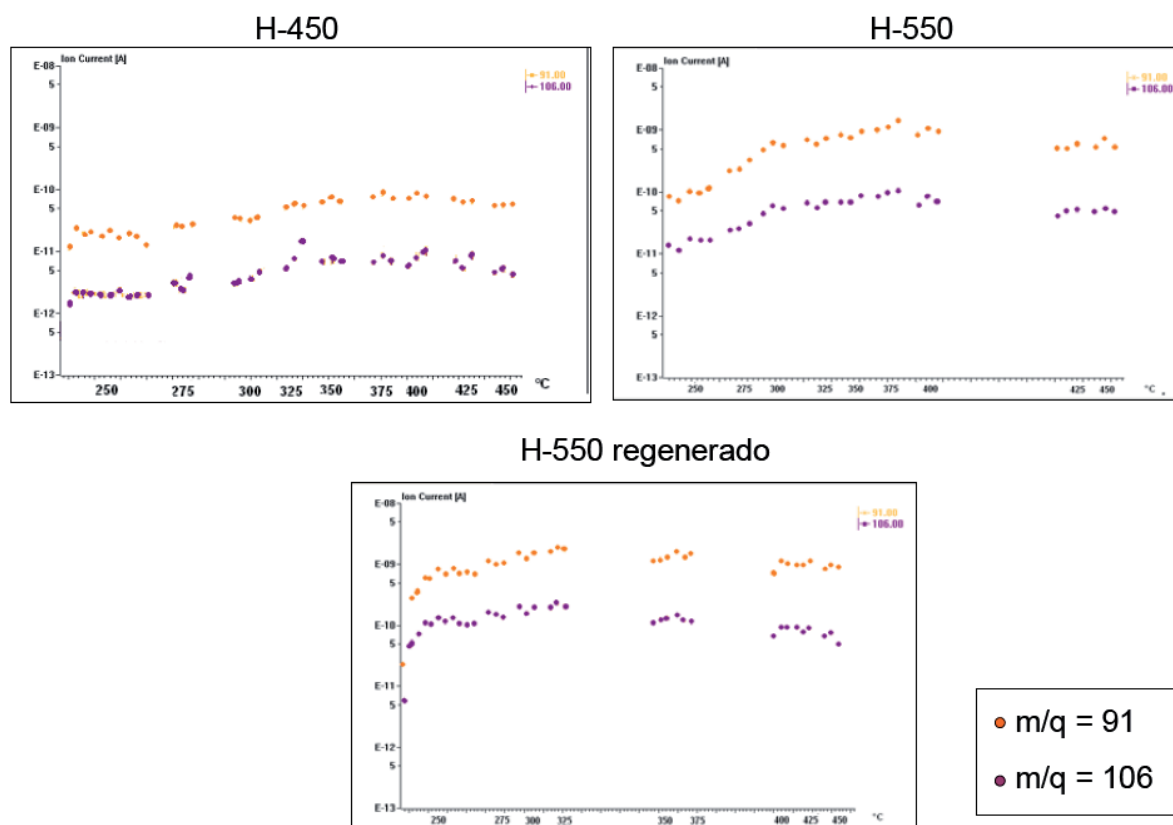


Figura 10. Resultados para la reacción de alquilación sobre zeolita MFI calcinada a diferentes temperaturas y regenerada a 500°C

Tal como se aprecia en la Figura 10, el catalizador H-550 presenta una mayor actividad que el H-450, reflejada en un aumento de la intensidad de los pulsos para ambos fragmentos (91 y 106), representativos de alquil aromáticos. Así mismo, la reactividad del catalizador H-550 regenerado es comparable al caso fresco, lo que hace suponer que el proceso de regeneración no afecta las propiedades catalíticas de la zeolita para esta reacción. En general, todos los sistemas de reacción estudiados presentan un máximo de obtención de productos entre 350-375°C, tal como se observó a partir de los resultados obtenidos para la reacción en continuo. Para el caso del catalizador H- 650, los resultados obtenidos con el cuadrupolo de masas fueron contradictorios. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos en la reacción en continuo, se puede deducir que la actividad de este catalizador es similar a la del H-450, y por lo tanto menor que la del H-550.

En la Figura 11 se muestran los perfiles de OTP correspondientes a la regeneración de los catalizadores empleados. La señal que se observa representa la aparición de CO₂ que se empleará como indicador de la remoción del coque presente en los catalizadores MFI.

Para los tres catalizadores se observa una sola señal, lo cual sugiere la presencia de coque de la misma naturaleza. La temperatura de oxidación aumenta a medida que se incrementa la temperatura empleada para la calcinación de los catalizadores. En consecuencia, se podría establecer una relación entre la acidez de los sólidos y la temperatura de oxidación del coque que se deposita en ellos. Pudiera pensarse que para aquellas zeolitas con mayor relación de sitios Brønsted/Lewis, el coque depositado puede ser oxidado más fácilmente, y se remueve a temperaturas inferiores que aquellos sólidos con mayor cantidad de sitios Lewis.

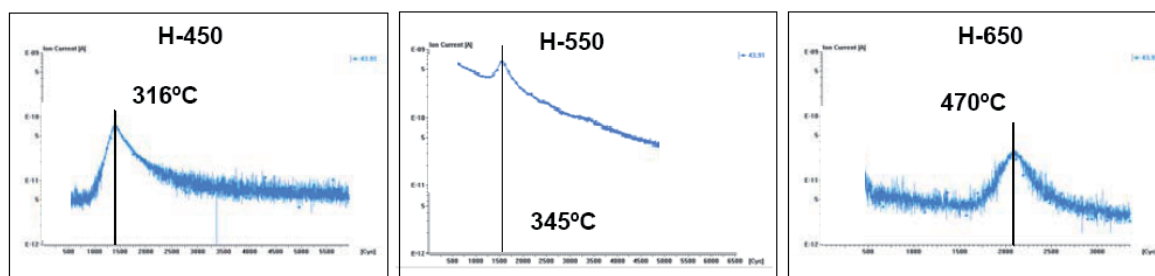


Figura 11. Perfiles de OTP

En la Tabla 6 se muestran los resultados de área superficial para los catalizadores frescos, usados y regenerados. Como era de esperarse, se observa una disminución en el área específica de los catalizadores usados debido a la deposición de coque en su estructura. Así mismo, se observa una recuperación casi total del área específica, tomando en cuenta el 5% de error asociado a la técnica. Desde el punto de vista industrial este resultado es muy satisfactorio, ya que se espera que la vida útil del catalizador sea larga, lo que se traduce en beneficios económicos para el proceso.

Tabla 6. Resultados de área específica

Catalizador	Área específica BET (m ² /g)			% de recuperación
	Fresco	Usado	Regenerado a 500°C	
H-450	485	416	424	87
H-550	437	373	427	98
H-650	433	387	411	95

Conclusiones

La cristalinidad de las zeolitas MFI estudiadas no se ve alterada significativamente al someterlas a un proceso de calcinación entre 450 y 650°C, a las condiciones establecidas en este trabajo, de acuerdo con los resultados de DRX. Sin embargo, se observa que el área superficial (BET) y la densidad y distribución de los sitios ácidos dependen de la temperatura de calcinación empleada.

Las pruebas catalíticas en continuo mostraron que el mejor desempeño de los catalizadores, en cuanto a conversión y selectividad hacia etilbenceno, se obtuvo a 350°C. Los catalizadores H-650 y H-450 presentaron una mayor selectividad hacia etilbenceno.

Se observó que a 350°C los valores de rendimientos son altos cuando la relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis es mayor, mientras que la selectividad muestra valores menores bajo estas condiciones, tal como se observa en el caso de la zeolita H-550. Esto se verificó gracias a las pruebas por pulso, donde se pudo observar una mayor actividad para el catalizador H-550.

Aparte del etilbenceno, como producto principal de la reacción, aparecen otros subproductos de salida generados por reacciones secundarias de oligomerización, craqueo, dismutación y alquilación múltiple, esto debido a la baja relación benceno:etileno empleada (1:1).

El incremento de la temperatura de reacción conduce a la pérdida de selectividad hacia el etilbenceno y favorece la producción de tolueno y xilenos

Mediante la técnica de reacción por pulsos, se mostró que los catalizadores presentan una resistencia a la desactivación en el intervalo de tiempo y bajo las condiciones estudiadas. Sin

embargo, la temperatura de remoción del carbón depositado depende de su temperatura de calcinación. La deposición de coque en los catalizadores en condiciones de baja desactivación se verificó mediante TPO. El coque depositado en los sólidos con mayor acidez Lewis requiere de mayores temperaturas de oxidación. El catalizador más activo para la reacción de alquilación (H-550) mostró una recuperación casi total de su área superficial, así como de sus propiedades catalíticas, una vez regenerado a 500°C.

Bibliografía

- [1] Stöcker, M., **Micropor. Mesopor. Mater.** 82, 257-292 (2005)
- [2] Green Gasoline. Chemicals Engineering Tools and Information. 05/05/2009
<http://www.cheresources.com/greengas.shtml>
- [3] Clean Air Act. Environmental Protection Agency. USA. 24/01/2004. p.p 264-265
- [4] N. Martínez, J. Lujano, N. Alvarez, F. Machado, C. López. US Pat. 5,360,774 (1994)
- [5] R. Von Ballmoos. Collections of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Butterworth Scientific Limited on Behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association (1984). p 74-75
- [6] G. Gianneto. Zeolitas. Innovación tecnológica, Caracas (1990), p.325
- [7] Arstad, B.; Kolboe, S.; Swing, O., **J. Phys. Chem. B.** 108, 2300-2308 (2004)
- [8] P. Smirniotis; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1517-1528

Nomenclatura

B/E: Relación molar Benceno/Etileno

B/L: Relación sitios ácidos Brønsted/Sitios ácidos Lewis