

## Estudio del efecto del coque de petróleo en las propiedades fisicoquímicas de zeolitas MFI de baja relación Si/Al

Reyna Z. Chaive Tovar, Carmen M. López, Djamal Djaouadi

<sup>1</sup> [chaiver@pdvsa.com](mailto:chaiver@pdvsa.com), [rchaivet@hotmail.com](mailto:rchaivet@hotmail.com)

### RESUMEN

Se sintetizó zeolitas MFI de baja relación Si/Al, en presencia/ausencia de coque de petróleo mediante cristalización hidrotérmica, con el objetivo de evaluar su efecto en las propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular. Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas, determinándose que a la concentración de 26% de coque se obtiene una estructura cristalina, totalmente microporosa de diferente morfología y acidez Brönsted-Lewis con respecto al tamiz obtenido en ausencia de este. Ambos sólidos fueron evaluados en la reacción de alquilación de benceno (B) con etileno (E) para la obtención de etilbenceno (EB) a presión atmosférica, con una relación molar B/E de 5:1 y una velocidad espacial horaria en peso de  $14\text{h}^{-1}$ , obteniéndose una conversión de benceno alrededor del 30% y una selectividad a EB del 70% para ambos sólidos con una menor retención de carbón para el sólido sintetizado con coque.

*Palabras Clave: zeolitas, MFI, coque de petróleo, alquilación y etilbenceno*

### ABSTRACT

There were synthesized MFI-like zeolites of low relation Si/Al, in presence / absence of petroleum coke by thorough of crystallization hydrothermal, by the aim to evaluate his effect in the physicochemical properties of the molecular sieve. The solid ones were characterized by different technologies, deciding that to the concentration of 26 % of coke obtains a crystalline, totally microporous structure of different morphology and acidity Brönsted-Lewis with regard to the sieve obtained in absence of this one. Solid both they were evaluated in the reaction of alkylation of benzene (B) by ethylene (E) for the obtaining of ethylbenzene (EB) to atmospheric pressure, by a molar relation B/E of 5:1 and one weight hourly space velocity (WHSV) in of  $14\text{h}^{-1}$ : a conversion of benzene being obtained about 30 % and selectivity

### INTRODUCCIÓN

Las zeolitas han sido ampliamente usadas en el campo de la refinación y petroquímica como catalizadores sólidos ácidos [1] donde sus propiedades como: materiales no corrosivos, amigables al ambiente, selectividad de forma y la posibilidad de poder regenerarlas son muy bien apreciadas. Sin embargo, el tamaño de los microporos dificulta los fenómenos de transferencia de masa cuando los reactivos y/o los productos de interés son voluminosos, ocasionando obstrucción de poros por desactivación o por formación de carbón [2].

Uno de los sólidos más utilizados dentro de los procesos industriales son las zeolitas de tipo MFI (diámetro de poro  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) especialmente en la obtención de etilbenceno a partir de benceno y etileno [3]. Se ha reportado [4] que es posible mejorar la velocidad de ésta reacción incorporando

mesoporosidad al sólido. Uno de los procedimientos para incorporar mesoporosidad en este tipo de materiales consiste en agregar carbón dentro de la síntesis de zeolitas MFI. La literatura reporta el uso de diferentes fuentes como: carbón negro (Carbon Black (CB), nanotubos de carbón (Multiwall Carbon Nanotube (MWNT)) y nanofibras de carbón (Carbon Nanofiber (CNF)) [5].

Las metodologías reportadas son dos, una consiste en impregnar los poros del carbón con gel de síntesis, con la intención de hacer cristalizar la zeolita dentro los poros del carbón, es decir, en espacios confinados y así obtener zeolitas de tamaño nanométrico [6], otro método consiste en agregar carbón directamente al gel de síntesis, usando un exceso de gel, en este caso, las zeolitas mesoporosas son formadas cuando el material poroso de carbón es encapsulado por el cristal de la zeolita durante la síntesis. Janssen y col. [7] hicieron crecer cristales de zeolita ZSM-5 sobre partículas de carbón negro embebidas en el gel de síntesis dentro del sistema poroso de una matriz inerte, seguida por un quemado de la matriz carbonácea. Estos investigadores obtienen sólidos con una distribución porosa entre 10-100nm, mostrando que para diferentes tamaños de partículas de carbón se puede tener una variedad de distribución porosa. Jacobsen y col. [8] además investigaron sobre el uso de nanotubos de carbón (MWNTs) como template formador de mesoporos.

Holland y col. [9] usaron esferas de poliestireno para sintetizar silicatos macroporosos compuestos de paredes de silicalita con 50% de cristalinidad,  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  volumen de microporo y macroporos de 250nm en promedio de diámetro de poro. Schwickardi y col. [10] obtienen silicalita mesoporosa usando nanotubos de carbón preparados según la metodología descrita por Iijima [11]. Los autores concluyen que el método ofrece un alto grado de control sobre el diámetro y el arreglo espacial de los mesoporos.

En este trabajo se sintetizará la zeolita ST-5® patentada por Intevap [12], la cual es una zeolita de tipo MFI con relación Si/Al entre 7 y 11, en medio inorgánico agregando al gel de síntesis coque de petróleo en diferentes proporciones para estudiar su efecto en las propiedades fisicoquímicas de la zeolita. Los sólidos obtenidos se evaluarán en la reacción de alquilación de benceno (B) con etileno (E) para la obtención de etilbenceno (EB)

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para sintetizar las zeolitas MFI se emplea la metodología descrita por Chaive [13]. El coque que se agrega al gel de síntesis, corresponde a una muestra del mejorador PetroPiar, el cual fue previamente caracterizado, posteriormente se procedió a moler en una licuadora a 900rpm por un tiempo de 250 s aproximadamente y luego fue tamizado. La porción menor de 38 micras fue utilizada para realizar la síntesis. La mezcla fue distribuida en tres reactores Parr de 300 mL, agregando a cada uno de ellos una cierta cantidad de coque: a) Reactor 1: de control sin coque (CP-SNMP 11) b) Reactor 2 (50% de coque): se le añadió 37,64 g de coque (CP-SNMP 12) y c) Reactor 3 (26% de coque): se le añadió de 10,87g coque (CP-SNMP 13). Los porcentajes de coque son relativos al rendimiento de la síntesis que es de 37g aproximadamente.

La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo a presión autógena (aprox. 100 psi) en un reactor Parr de 300 mL de capacidad, a una temperatura de 443 K, durante 44 h bajo agitación de 400 r.p.m. El producto de la reacción se filtra y se lava con agua destilada hasta pH neutro, se seca a 393 K y se identifica por difracción de rayos X (DRX) en un equipo PANalítica X'Pert.Pro con ánodo de Cu y voltaje del generador 45 kV. Las muestras identificadas con estructura MFI se intercambian con una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1M a 333 K en condiciones de reflujo por 2 h a 700 rpm. El producto resultante se filtra y se lleva a pH neutro por medio de lavados con agua destilada, se seca toda la noche a 393 K. El material se calcina hasta 823 K por 4 horas. El análisis químico se realiza en un espectrómetro VARIAN, modelo 50 Vista PRO CCD con sistema de detección múltiple.

Para determinar las propiedades texturales se realiza un pretratamiento a 573 K por 4 horas y vacío de aproximadamente de 0,2 milibar. La adsorción de nitrógeno se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) líquido, es decir, 77K en un equipo Micromeritics TriStar 2400. Los estudios de microscopia electrónica de barrido fueron realizados en un equipo Marca FEI, Modelo Quanta FEG 250, el cual viene equipado con un filamento de emisión de campo que garantiza una mejor resolución que los microscopios convencionales.

Para determinar la acidez, se prepararon pastillas auto-soportadas de los catalizadores que fueron empacadas en una celda especial que permitió el calentamiento y evacuación in-situ de la muestra. La celda estaba equipada con ventanas de KBr mantenidas en un sistema de vidrio Pyrex. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro Pelkin-Elmer modelo FTIR Spectrum GX y en un rango de frecuencia entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $4,0 \text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron activadas o pretratadas calentándolas a una velocidad de 2 K/min bajo vacío de  $10^{-6}$  mbar hasta 393 K por 5 horas y luego a 773 K por 4 horas, se toma el espectro base. Posteriormente, la piridina es introducida en el sistema a temperatura ambiente, por un tiempo de 30 min, luego se desorbe por 1h bajo vacío de  $10^{-6}$  mbar aplicando una temperatura de 523 K. Seguidamente, se tomó el espectro IR de la muestra. El número de sitios ácidos Lewis y Brønsted totales contenidos en el sólido fueron determinados mediante un apropiado tratamiento de los datos. El mismo protocolo de desorción de piridina se empleó sobre la misma porción de muestra a 623 y 773 K. La cuantificación a las tres temperaturas se llevó a cabo integrando el área bajo las bandas a  $1450$  y a  $1550 \text{ cm}^{-1}$  asignadas a sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted respectivamente, aplicando la Ley de Beer.

La reacción catalítica de alquilación de benceno (B) con etileno (E) se realiza en continuo, usando una bomba Isco cargada con benceno el cual ingresa al reactor con un flujo de 0,17mL/min. Al sistema se conecta una bombona de etileno y se ajusta el flujo de entrada al reactor en 9,5mL/min utilizando una electroválvula que previamente fue calibrada. La relación molar Benceno/Etileno (B/E) es aproximadamente 5:1. Se emplea como gas de arrastre nitrógeno a un flujo aproximado de 50mL/min durante el pretratamiento de la muestra. La temperatura de reacción se fija en de 623 K [14], la velocidad espacial horaria en peso de  $14\text{h}^{-1}$  y una masa de catalizador de 0,50g. El tamaño de partícula para este caso está entre 450 y 650 $\mu\text{m}$ .

**SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.**

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.  
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053  
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

Los productos gaseosos son inyectados en línea al cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 7890A GC System, configurado a un Wasson ECE, con detector de ionización a la llama. Para la separación de los productos se utiliza una columna HP-AL/KCL cuyas dimensiones son 50m de largo, 0,53mm de diámetro interno y 15.00 $\mu$ m de film. Los productos líquidos se colectan en un vial, ambos productos se recogen cada 45 minutos. Posteriormente los productos líquidos son inyectados en otro cromatógrafo marca Agilent Technologies modelo 6890N, que tiene acoplado un sistema de autoinyección modelo 7683B. El cromatógrafo está dotado de una columna PONA (P parafinas, O olefinas, N naftenos y A aromáticos) de fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano (DB-1), cuyas dimensiones son (100m x 0.25mm x 0,5 $\mu$ m). La cuantificación se realiza utilizando un software DHA-Dragon.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

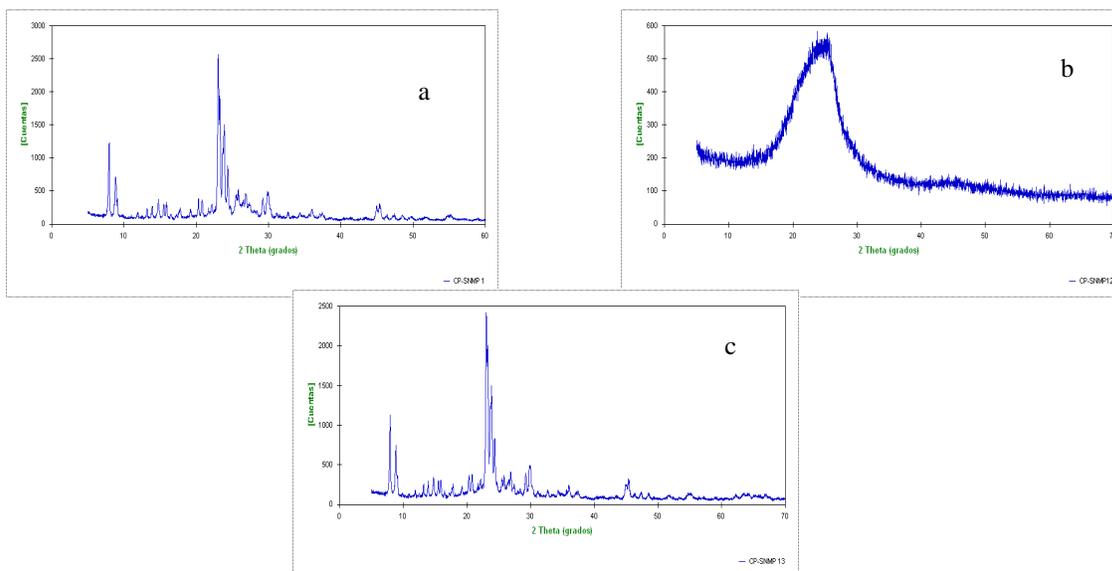
Previo a la síntesis con coque de petróleo, se realiza la caracterización de este material por ICP y por MEB (no mostrada en éste artículo). Los resultados obtenidos por ICP de los elementos mayoritarios y minoritarios se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1** Composición química del coque de petróleo obtenido en el Mejorador de PetroPiar

Análisis de elementos mayoritarios												
C (%p/p)			H (%p/p)					S(%p/p)				
80,68			<5					4,95				
Elementos minoritarios (mg/L)												
V	Na	Fe	Cu	Ca	Zn	Mo	Ba	Mn	Cr	Mg	Ni	K
2200	84	176	<50	67	<50	<25	<25	<25	<25	25	500	<50

En la figura 1 se observa los patrones de difracción de los sólidos obtenidos en los reactores 1, 2 y 3. El DRX del producto obtenido del reactor 1 (figura 1a) muestra el patrón MFI esperado. Este resultado permite identificar que durante el procedimiento de síntesis no hubo problemas de mezclado. El producto obtenido del reactor 2 es amorfo (figura 1b), es importante mencionar que al abrir el reactor se desprendió un fuerte olor a sulfuro, evidenciando que el coque reaccionó dentro de la mezcla, además el sólido es de color negro. El DRX del sólido obtenido del reactor 3 corresponde a la figura 1c, en este caso se obtiene la estructura esperada, lo que indica que un porcentaje de coque del 26% permite el crecimiento de la estructura cristalina MFI, de igual forma se percibió un olor a sulfuro al abrir el reactor. El color del sólido fue grisáceo con partículas negras muy finas.

El material cristalino obtenido en la síntesis con 26% de coque se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (figura 2). En las microfotografías a y b de la figura 2 se puede distinguir el coque del resto de los cristales de la muestra (señalados con una flecha blanca). Se observa que el tamaño del coque es menor que el de los aglomerados cristalinos cuyos tamaños oscilan entre 20 y 30 $\mu$ m. Haciendo analogía a los resultados obtenidos por Jacobsen y col. [8], en principio se esperaba que dichos aglomerados podían crecer alrededor del coque.



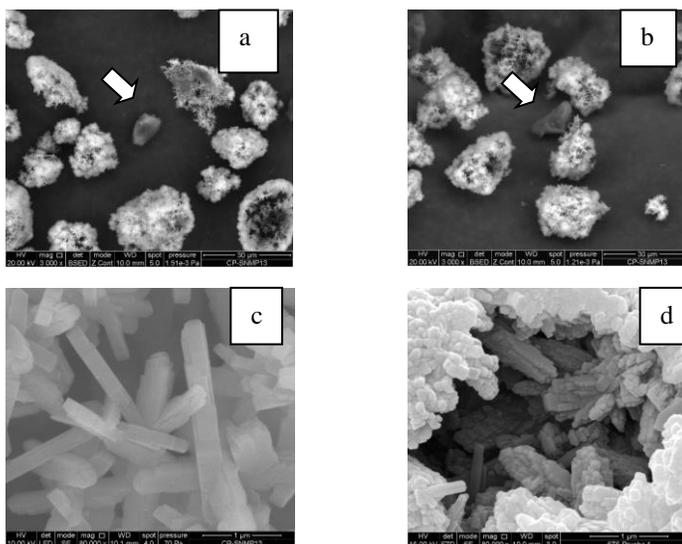
**Figura 1** Patrón de DRX de las muestras sintetizadas con coque: a) Reactor guía (CP-SNMP-11), b) Reactor con 50% de coque (CP-SNMP-12), c) Reactor con 26% de coque (CP-SNMP-13)

Estos aglomerados están formados por finos cristales aciculares, como se observa en la micrografía c de la figura 2. Las formas de estos agregados son similares a los obtenidos en una síntesis de una MFI libre de templante, sin embargo, los tamaños de los cristales se ven reducidos al introducir coque en la síntesis. Al comparar la morfología de las micrografías 2c y 2d obtenida utilizando coque en el medio de síntesis con una sin coque, se observan aglomerados de finas agujas (micrografía c), mientras que en la micrografía d cuyo proceso de obtención es sin coque se observa aglomerados más compactos formados por morfologías similares a platos apilados. Es posible que durante la cristalización el coque actúe como especie de surfactante, creando islas de gel de síntesis, y al cristalizar el material es menos compacto y se formen cristales más finos. El material cristalino (CP-SNMP-13) posterior a la calcinación se tornó blanco. El análisis químico de la muestra calcinada CP-SNMP-13C y protonada CP-SNMP-13H se muestra en la tabla 2.

De acuerdo, al análisis químico reportado, el sólido obtenido cumple la relación Si/Al de una ST-5® reportado en la patente 5360774 y mantiene la relación luego de ser intercambiado. Las propiedades texturales están en la tabla 2.

La actividad catalítica del sólido CP-SNMP-13H (MFI sintetizada con coque) se muestra en la figura 3a, indicando que la conversión para benceno es prácticamente igual a la obtenida con la zeolita MFI de referencia (sintetizada sin coque). Este resultado evidencia que la inclusión del coque, aunque modifica el tamaño de cristal, no mejora significativamente la conversión del benceno ni la selectividad hacia etilbenceno (figura 3b) en las condiciones de reacción estudiadas. Incluso el porcentaje de selectividad de otros aromáticos aparece en proporciones similares en ambos sólidos, demostrando que el transporte de benceno y etilbenceno es igual en

ambos sólidos. Una diferencia importante en el comportamiento de la zeolita MFI obtenida con coque (CP-SNMP-13H) y la MFI de referencia, está en el menor % de carbón en el catalizador CP-SNMP-13H después de reacción determinado por LECO (CP-SNMP-13H 2,88% y MFI 7,04% respectivamente).



**Figura 2** MEB de las muestras: a y b CP-SNMP13 sin calcinar, c de la muestra CP-SNMP13C y d muestra sintetizada libre de coque

**Tabla 2** Propiedades fisicoquímicas de las muestras obtenidas

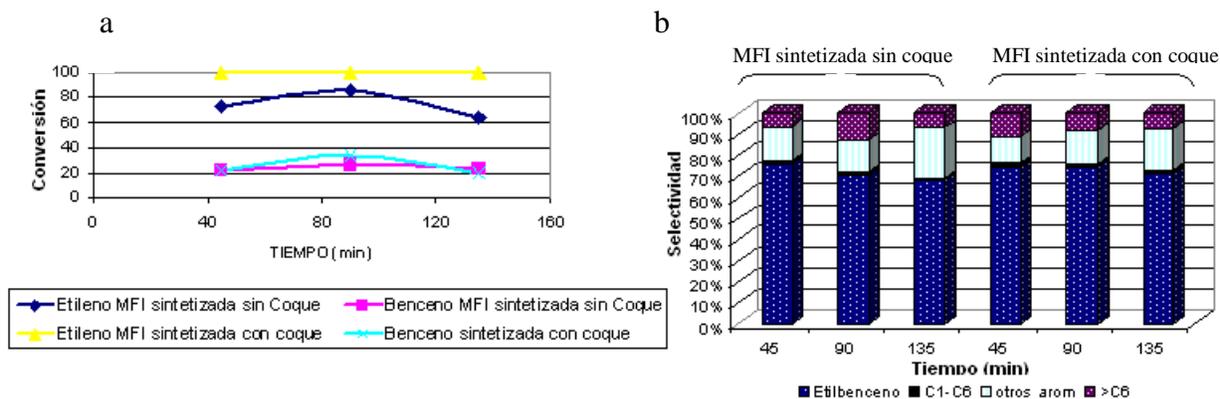
	MFI Sintetizada sin coque	MFI Sintetizada con coque calcinada	MFI Sintetizada con coque protonada
Propiedades Fisicoquímicas	CP-SNMP 11H	CP-SNMP 13C	CP-SNMP 13H
Análisis Químico			
Si%	24,8	24,9	24,0
Al%	2,5	2,5	2,5
Na%	2,4	2,2	~0
Si/Al (m ol/m ol)	9,5	9,5	9,2
Acidez débil ( $\mu\text{mol/g}$ ) B/L	24/90		92/38
Acidez media ( $\mu\text{mol/g}$ ) B/L	129/239		3/17
Acidez fuerte ( $\mu\text{mol/g}$ ) B/L	92/299		57/374
Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	323		342
Área micro ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	314		331
Área ext ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	9		11
Vol Total de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,157		0,164

B/L Brönsted/Lewis

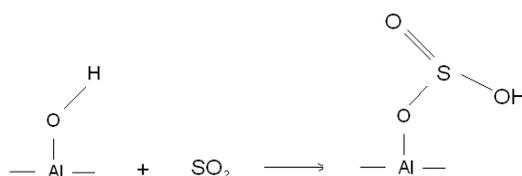
La diferencia en fuerza ácida de ambos materiales (tabla 2), no afecta la conversión para el benceno, pero sí la conversión para etileno (diferencia de aproximadamente 30%) quedando retenido en los sitios de acidez media del sólido sintetizado sin coque, ya que estos sitios disminuyen significativamente para el sólido CP-SNMP-13H (sintetizado con coque). Este resultado es coherente con el porcentaje de carbón que retienen ambos sólidos luego de la

reacción. Smirniotis y col. [14], reporta que la alquilación de benceno con etileno a una WHSV de  $3,7h^{-1}$ , con una ZSM-5 de relación Si/Al 12, temperatura de 623 K, a presión atmosférica y utilizando una relación molar B/E=1 posee un rendimiento de 60% hacia etilbenceno con conversiones de benceno y etileno de 65,7% y 94,8% respectivamente. Al comparar los resultados de este trabajo con Smirniotis y col. [14], se observa que al aumentar la WHSV y la relación B/E se aumenta la selectividad hacia el etilbenceno.

La disminución de la acidez débil y media tanto la Brönsted como la acidez Lewis del sólido CP-SNMP-13H se atribuye posiblemente a la interacción con trazas de metal o azufre presentes en el coque (tabla 1), sin embargo, se incrementa la acidez fuerte. Es posible que, durante la calcinación, mientras se quema el coque, especies azufradas (SOx) interaccionen con especies básicas presentes en la zeolita [15], generando especies similares a las descritas en la figura 4 que contribuyen a la acidez fuerte del material y a su vez disminuyen los sitios Lewis.



**Figura 3** Conversión (a) y selectividad (b) del catalizador sintetizado sin coque y con coque



**Figura 4** Interacción entre el SO<sub>2</sub> y la superficie básica de la zeolita

## CONCLUSIONES

Al sintetizar zeolitas MFI de baja relación Si/Al con coque de petróleo del Mejorador PetroPiar, se obtiene un sólido totalmente microporoso cuando el porcentaje de coque en la mezcla es del 26%p, logrando modificar la morfología cristalina y la acidez del sólido. Cuando el tenor de coque en la síntesis es mayor (50%p), se obtiene un sólido amorfo. De acuerdo al análisis químico y a la acidez del sólido es posible que especies azufradas se hayan incorporado al sólido durante la síntesis. La actividad catalítica de los sólidos evaluados es similar indicando que la incorporación de coque no mejora la selectividad hacia etilbenceno en las condiciones estudiadas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Degnan Jr, T. F. (2007). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, 54-65.
2. Christensen, C. H., Johannsen, K., Törnqvist, E., Schmidt, I., Topsøe, H., y Christensen, C. H. (2007). *Catalysis Today*, 128(3-4), 117-122.
3. Hartmann, M. (2004). *Angewandte Chemie International Edition*, 43(44), 5880-5882.
4. Christensen, C; Johannsen, K; Schmidt, I. y Christensen, C. (2003). *Journal of the American Chemical Society*, 125, p 13370-13371
5. Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L. y Kaneko, K. *Chemical Reviews* (2006) 106 (3), 896-910
6. Schmidt, I., Boisen, A., Gustavsson, E., Ståhl, K., Pehrson, S., Dahl, S., Carlsson, A. y Jacobsen, J. (2001). *Chemistry of Materials* 13 (12), 4416-4418
7. Janssen, A. H., Schmidt, I., Jacobsen, C. J. H., Koster, A. J. y de Jong, K. P. (2003). *Microporous and Mesoporous Materials*, 65(1), 59-75.
8. Jacobsen, C., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I. y Carlsson, A. (2000). *Journal of the American Chemical Society*. 122 (29), 7116-7117
9. Holland, B; Abrams, L; Stein, A.,(1999). *Journal of the American Chemical Society*. , 121, 4308-4309
10. Schwickardi, M., Johann, T., Schmidt, W. & Schüth, F. (2002). *Chemistry of Materials*.14(9), 3913-3919
11. Iijima, Sumio. (1991). *Nature*, 354, 56-58
12. Martínez, N., Lujano, J., Alvarez, N., Machado, F. y López, C. (1994). In INTEVEP S. (Ed.). U.S patent 5,360,774.
13. Chaive, R. (2017) Síntesis y caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, UCV.
14. Smirniotis, P., & Ruckenstein, E. (1995). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1517-1528
15. Lavalley, J. C. (1996). *Catalysis Today*, 27(3-4), 377-401