

## Efecto de alúmina y de caolín sobre las propiedades de la zeolita tipo MFI empleada en el craqueo catalítico de corrientes olefínicas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>

The effect of alumina and kaolin content on the performance of MFI zeolite catalyst in catalytic cracking of C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> olefin streams

CARMEN SEGOVIA\*, ORLY RIVAS, GLORIA GARCÍA, RONNY CORREIA

Gerencia Técnica de Valorización de Corrientes / PDVSA-Intevep, Los Teques, Venezuela.

\* [segoviacx@pdvsa.com](mailto:segoviacx@pdvsa.com)

### RESUMEN

Actualmente existen varias tecnologías cuyo objetivo es el craqueo de cortes livianos con alto contenido de olefinas para la producción de olefinas ligeras y su posterior uso en la petroquímica y/o refinación. Así mismo, se conoce que el consumo de propileno, para la elaboración de sus derivados, sigue aumentando al transcurrir de los años, por lo que la industria venezolana se ve en el compromiso de generar alternativas tecnológicas que puedan apoyar a su producción nacional. Para ello, se plantea la posibilidad de desarrollar catalizadores ácidos con base zeolítica para el craqueo de naftas olefínicas livianas para la obtención del propileno como producto principal. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la cantidad de alúmina y caolín (aglutinantes) en la preparación de catalizadores a base de zeolitas del tipo MFI. Se prepararon dos series de prototipos empleando proporciones entre 20 % y 80 % de alúmina y caolín. Posteriormente se les realizó la caracterización fisicoquímica y la evaluación catalítica empleando una nafta olefínica liviana (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) como alimentación. Los resultados arrojaron que cuando se emplean catalizadores con proporciones mayores al 60 % de aglutinante, las propiedades mecánicas mejoran, aunque los rendimientos hacia los productos de interés se ven desfavorecidos.

**Palabras Claves:** Alúmina, caolín, craqueo, zeolita.

### ABSTRACT

Currently there are several technologies aimed at cracking of light cuts rich in olefins to produce light olefins and their subsequent use in the petrochemical and / or refining. Likewise, it is known that the consumption of propylene for the production of derivatives has been increasing along the years; then Venezuelan industry is committed to generate alternative technologies that can support the national production. For this, an alternative could be to develop catalysts based on acidic zeolites for catalytic cracking of olefinic light naphtha in order to obtaining propylene as main product. In this paper we report the effect of the amount of alumina and kaolin used as binders in the preparation of MFI-based zeolite catalysts. Two series of prototypes using proportions from 20% to 80 % alumina and kaolin were prepared. Subsequently it was carried out the physicochemical characterization and catalytic evaluation using olefinic light naphtha (C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub>) as feed. The results showed that when catalysts with proportions higher than 60 % of binder are used, the mechanical properties are improved, although yields to products of interest are diminished.

**Keywords:** Alumina, cracking, kaolin, zeolite.

### INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de propileno incrementó desde 71 millones de toneladas en el año 2009, a aproximadamente 90 millones de toneladas en el año 2013, lo cual corresponde a un aumento anual del 6,1 %. Además, se espera un incremento a 100 millones de toneladas para el 2020. [1, 2]. Este impulso en la demanda de propileno se debe al uso de sus derivados,

donde el 62 % corresponde a la producción de polipropileno, valor que lo califica como derivado de alta importancia para la industria petroquímica.

El 60 % de la producción mundial del propileno se obtiene a través del proceso de Steam Cracking, como coproducto en la producción de etileno; el 33 % por FCC y el resto por otros procesos específicos tales como la deshidrogenación de propano y metátesis de olefinas. Sin embargo, se requieren de otras rutas que puedan aportar estos insumos de alta importancia, para consumo de la industria de refinación y petroquímica

Con miras a contribuir en la obtención del propileno como producto principal, se plantea la posibilidad de desarrollar catalizadores ácidos con base zeolítica para el craqueo de naftas olefínicas livianas. Es conocido que la mayoría de los catalizadores industriales preparados con zeolitas como base, usan aglutinante o matrices en porcentajes que varían entre 20% y 90%; estos materiales deben ser inertes a altas temperaturas y catalíticamente inactivos. Entre los aglomerantes (binders) se encuentran la alúmina, el caolín, la caolinita y la sílice. Por ende, en este estudio se buscó evaluar el efecto del contenido de caolín y alúmina sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de sólidos del tipo MFI empleados en el proceso de craqueo de naftas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. En varios estudios [4,5] se ha observado que dependiendo del material aglomerante o matriz se obtendrán diferentes interacciones, como por ejemplo la formación de nuevos sitios ácidos encontrados en la preparación zeolita – alúmina, los cuales resultan de la migración de la especie de Al presente la red de la zeolita. En otros casos, los diferentes aglomerantes en la preparación de la mezcla zeolita – aglutinante, podrían generar un cambio en la distribución de los sitios ácidos.

Otro aspecto a considerar es la influencia en la selectividad hacia productos que pueden obtenerse con diferentes proporciones de aglutinante (caolín o alúmina). Por ejemplo, en la reacción de aromatización de propano se ve claramente afectada la relación deshidrogenación/craqueo y aromatización/craqueo en un sólido preparado con un 50% de alúmina [5]. Otros autores como Wang y col, consideran que el aumento en la acidez de Lewis, altera la actividad y selectividad de la zeolita en favor de un alto rendimiento en olefinas [6].

## PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó una zeolita MFI protonada, balanza analítica, horno, mufla, prensa hidráulica, moldes de acero inoxidable, bandejas de vidrio pyrex y tamices de 0.6 a 2 mm.

**Preparación de catalizador.** La zeolita sódica fue intercambiada con una solución acuosa de sulfato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 molar, secada a 120 °C por 12 horas y seguidamente calcinada a 500 °C por 3 horas. Para la preparación del catalizador se tomó un porcentaje de masa de la zeolita en forma protonada, de relación Si/Al entre 10-20 molar, y se mezcló con alúmina (Ax) o caolín (Cx), en proporciones del 20 al 80 %. Posteriormente, se extrudó en forma de cilindros. Como base de comparación, se consideró el prototipo A20 ya que es el que posee la menor cantidad de aglutinante. En la Tabla 1 se muestran los catalizadores y su respectiva composición másica.

**Métodos de caracterización fisicoquímica.** Las medidas de área superficial específica (ASE) y volumen de poro de las muestras se realizaron en un equipo de adsorción modelo *TriStar 3000*, con nitrógeno a 77,35 K como gas de adsorción. Las medidas de resistencia a la fractura

fueron tomadas en un equipo Chatillon/TCD-200 que cuenta con un dispositivo DFS-200, el cual puede medir fuerzas de hasta 200 lbf (1000 N) con una resolución de 0,02 lbf (0,1 N). Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) fueron tomados en un difractorómetro, PANalytical, Modelo X'Pert PRO, Tubo de Rayos-X: Ánodo de Cu y con geometría Theta – Theta. La determinación de Si y Al se realizó por fluorescencia de rayos X (FRX).

**Tabla 1.** Catalizadores prototipos

Caso 1	% Zeolita	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caso 2	% Zeolita	% Caolín
<b>A20</b>	<b>80</b>	<b>20</b>	<b>C20</b>	<b>80</b>	<b>20</b>
<b>A40</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>C40</b>	<b>60</b>	<b>40</b>
<b>A60</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>C60</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
<b>A80</b>	<b>20</b>	<b>80</b>	<b>C80</b>	<b>20</b>	<b>80</b>

**Pruebas catalíticas.** La actividad catalítica se realizó en un reactor en lecho fijo a una temperatura de 500 °C, presión atmosférica y velocidad espacial de 6 h<sup>-1</sup>; se utilizó nafta liviana proveniente de una unidad de conversión catalítica como alimentación. El análisis PONA (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) de la carga mostró una composición en % peso de: 35 % Parafinas, 50 % de Olefinas, 2 % Naftenos y 13 % Aromáticos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Caracterización fisicoquímica.** En la Tabla 2 se muestra el área superficial y la resistencia mecánica para las diferentes relaciones zeolita / aglutinante. La alúmina y el caolín pueden ser clasificados como materiales meso - macroporosos, con área moderada para la alúmina de 182,84 m<sup>2</sup>/g y baja área superficial para el caolín con 20,29 m<sup>2</sup>/g. Respecto al área específica de la zeolita de característica microporosa con 389 m<sup>2</sup>/g.

**Tabla 2.** Características físicas de los catalizadores prototipos.

	Sólido	Relación Zeolita/Binder	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Resistencia Kgf
Alúmina	MFI protónica		389,00	368,00	
	γ-Alúmina		182,84	6,77	
	A20	80/20	325,77	263,87	0,73
	A40	60/40	281,33	184,59	2,25
	A60	40/60	239,67	119,57	4,11
	A80	20/80	199,99	55,54	4,61
Caolín	Caolín		20,29	19,80	
	C20	80/20	319,20	282,49	0,41
	C40	60/40	237,38	215,87	0,51
	C60	40/60	168,38	148,25	0,50
	C80	20/80	91,15	77,28	1,64

Como era de esperarse, el área del microporo de los prototipos disminuye en función del incremento de la matriz (alúmina y caolín). En la Tabla 2 se observa el efecto del aglomerante en el área de microporos del catalizador. En el caso del prototipo A20, el área

disminuye de 368,00 m<sup>2</sup>/g a 263,87 m<sup>2</sup>/g debido a la adición del 20% de la alúmina, este efecto no es muy significativo; mientras que al incrementar la matriz a un 80 % en peso, se obtiene una disminución de hasta 55 % de área específica (ASE) respecto a la MFI protónica. En el caso de los prototipos elaborados con caolín, también se observa disminución de la microporosidad, en porcentajes un poco menores que los obtenidos para la serie de alúmina.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores preparados por extrusión con ambas matrices. Se puede apreciar que ambas tendencias en las isotermas son del tipo del tipo I y IV, característico de sólidos micro - meso y con tendencia hacia una leve macroporosidad, con un incremento del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido sobre presiones relativas mayores a 0,9.

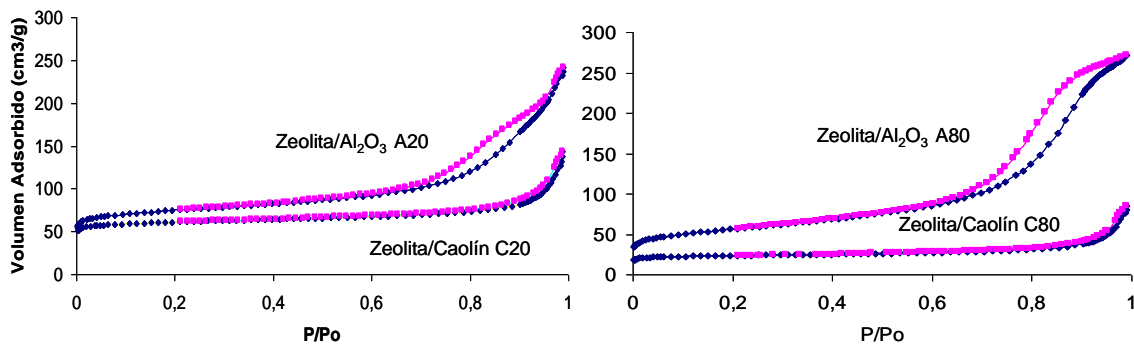


Figura 1. Isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de los prototipos

En la Figura 2 se muestran los valores de resistencia mecánica para los diferentes prototipos preparados. Se observa que la resistencia de la serie de alúmina es mucho mayor a la resistencia de la serie de caolín.

Para un catalizador comercial a base de alúmina, la resistencia mecánica se encuentra entre 2,8 y 4 Kg<sub>f</sub> (puntos verdes, Figura 2); si se toma este valor como referencia, sólo los catalizadores elaborados con un 45 a 60 % de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cumplirían con este parámetro. Por tal motivo, desde el punto de vista mecánico, se sugiere el uso de los prototipos A40 y A60, por su cercanía a los valores de referencia. Según estos resultados la serie con caolín no cumple con las especificaciones comerciales de resistencia mecánica.

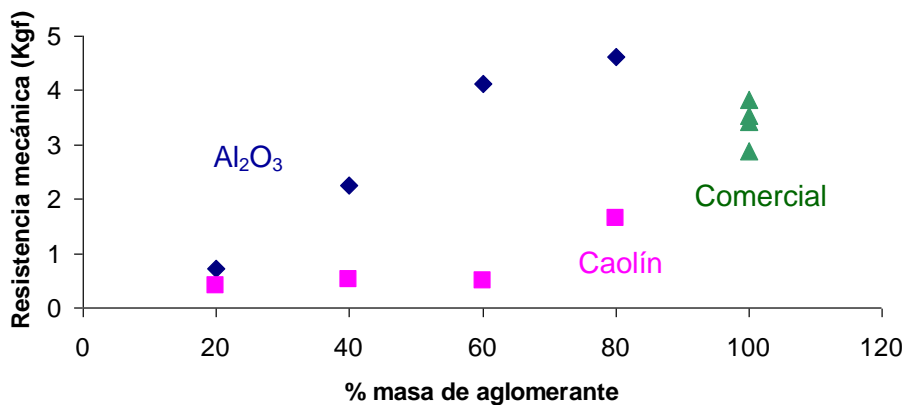
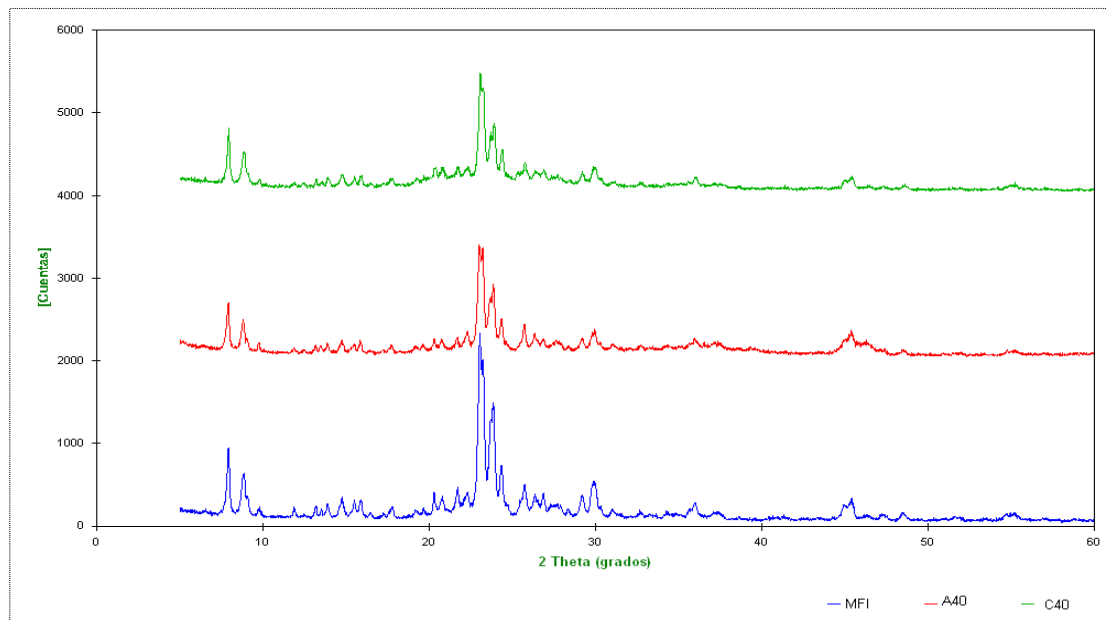


Figura 2. Resistencia a la fractura alcanzada por los catalizadores prototipos y comerciales.

En la Figura 3, se muestran los patrones de DRX característicos de la zeolita protónica MFI, zeolita sobre alúmina (A40) y zeolita sobre caolín (C40). Como se puede observar en la figura 3, la incorporación de alúmina y caolín en la preparación del catalizador no afecta la estructura cristalina de la zeolita.

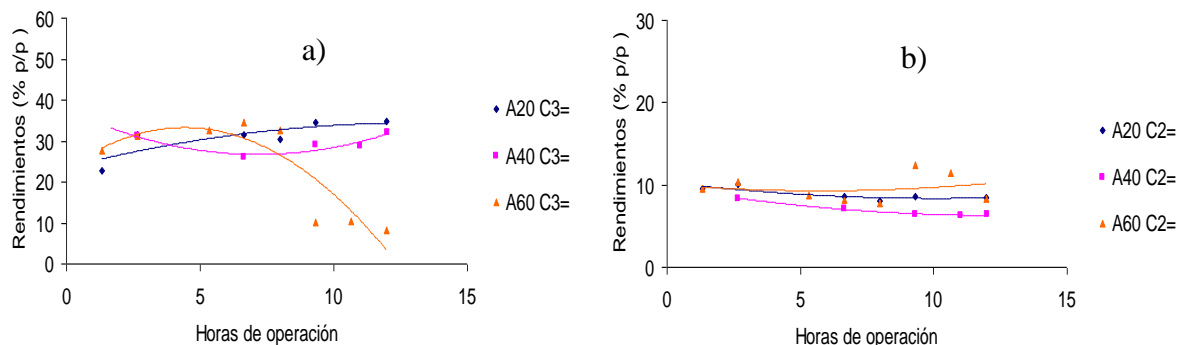


**Figura 3.** Patrones de difracción de la zeolita base MFI, zeolita sobre alúmina (A40) y zeolita sobre caolín (C40)

**Actividad catalítica.** Con fines comparativos, se empleó como base el catalizador A20, debido a que la cantidad de matriz es baja respecto al resto de los prototipos y además se conoce su comportamiento catalítico por pruebas preliminares. Con ambas series de catalizadores, no se observó craqueo de naftenos, cicloparafinas, ni parafinas, indicando que es un estudio de craqueo selectivo a olefinas.

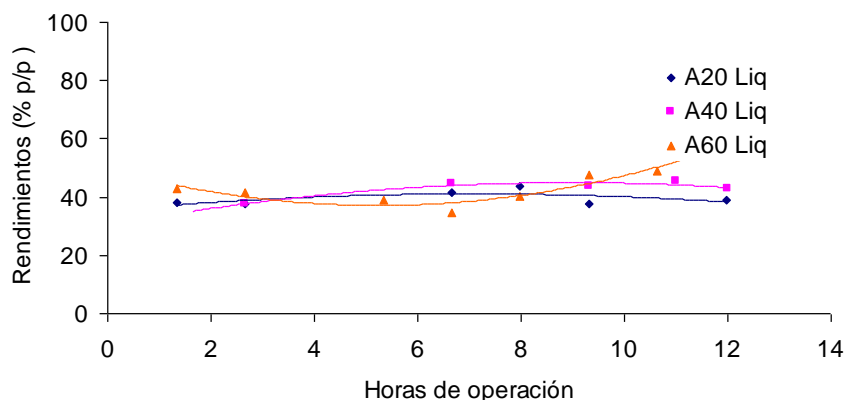
**Actividad de los catalizadores prototipos elaborados con alúmina.** En la Figura 4 a) se observa que el rendimiento en propileno para el catalizador A40 de la serie alúmina se mantiene estable alrededor de 30 % en masa luego de 3 horas de reacción, manteniéndose 2 a 3 puntos por debajo de los reportados por el catalizador base. En el caso del etileno (Figura 4 b)), los rendimientos para el catalizador A40 varían entre 6 y 8 % en masa, valores inferiores a los obtenidos con el catalizador base (8,5 - 9,5 % en masa).

El catalizador A60 presenta una desactivación considerable a las 9,5 horas de reacción respecto al resto de los catalizadores, presentando rendimientos de propileno menores al 15 % en masa. Este resultado pudo ser debido al incremento de la alúmina en la preparación del catalizador, ya que este material, además de beneficiar la cantidad de sitios ácidos Lewis [6] para la generación de olefinas cortas, acelera la desactivación por deposición de coque.



**Figura 4.** a) Rendimiento en propileno y b) rendimiento en etileno, catalizadores preparados con alúmina.

El rendimiento de la fracción líquida global obtenida para la serie alúmina se muestra en la Figura 5, los valores se mantienen entre 40 y 50 % en masa, a excepción del catalizador A60 donde los rendimientos aumentan hasta 60 % por efecto de la desactivación, luego de 9 horas de reacción. Dado que el catalizador A40 mostró un comportamiento similar al catalizador base, y además posee mejores propiedades mecánicas, puede sugerirse que la cantidad adecuada de alúmina como aglomerante es 40 % en masa.



**Figura 5.** Rendimiento líquido global empleando los catalizadores de la serie alúmina.

**Reactividad de los catalizadores prototipos elaborados con caolín.** Las tendencias del rendimiento en propileno cuando se emplean prototipos con caolín son mostradas en la Figura 6 a). Se observa que con el catalizador base A20, se tiene un rendimiento en propileno entre 25 y 33 % en masa, mientras que con el catalizador homólogo con un 20 % de caolín en su preparación (C20), los rendimientos disminuyen levemente hasta 25 – 30 % en masa. En el caso del etileno, mostrado en la Figura 6 b), la diferencia es inversa, se observa un incremento de 2 a 4 puntos para el catalizador C40 respecto al A20, esta diferencia catalítica puede deberse a la falta de acidez tipo Lewis, la cual es aportada por la alúmina, por ende, el caolín a cantidades de 20 % en masa no tiene influencia y su función como inerte es más evidente. De acuerdo a los resultados observados, el incremento de la cantidad del caolín sobre el 50 % en masa en la preparación del catalizador, desfavorece la reacción de craqueo y los rendimientos a los productos de interés; según la literatura [4], esto puede deberse a que la acidez externa disminuye por la adición de caolín, contrario a lo observado con la serie alúmina.

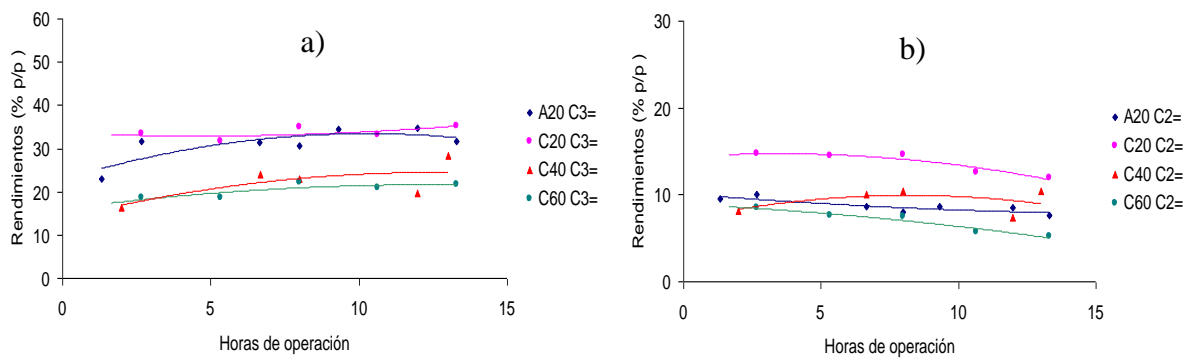


Figura 6. a) Rendimiento en propileno y b) rendimiento en etileno, catalizadores preparados con caolín.

El rendimiento de la fracción líquida global obtenida para la serie caolín se muestra en la Figura 7. Con el catalizador C20 se presenta menor rendimiento en líquido, alrededor de 30 % en masa, seguido por los catalizadores A20 con 40 % en masa, C40 y C60 con rendimientos líquidos mayores a 50 % en masa. Hay que tener en cuenta que la idea principal de este estudio es la generación de olefinas ligeras, es decir que se requieren catalizadores que produzcan menores rendimientos líquidos. Desde este punto de vista, el catalizador preparado con un 20 % de caolín muestra el mayor rendimiento a olefinas cortas, pero se debe asegurar la resistencia mecánica para que sea tecnológicamente viable.

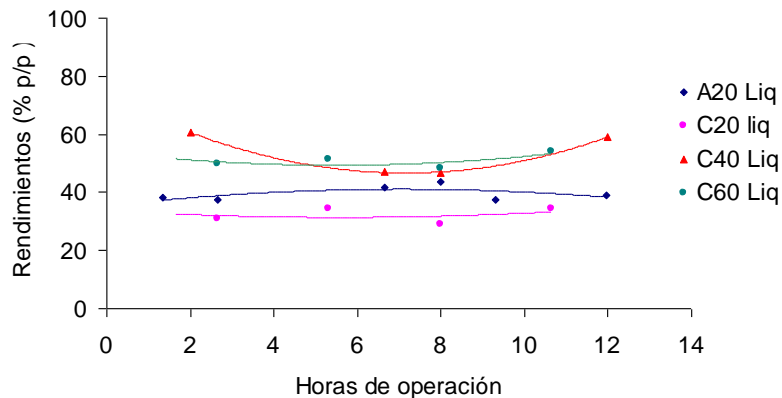


Figura 7. Rendimiento líquido global empleando los catalizadores de la serie caolín.

**Comparación de los prototipos a 8 horas de reacción.** A fines comparativos se graficó la composición en masa de la carga y los rendimientos de los productos a 8 horas de reacción para los distintos sólidos, los cuales son mostrados en la Figura 8. Para ambas series, los catalizadores son selectivos al craqueo de olefinas independientemente del tipo de matriz presente.

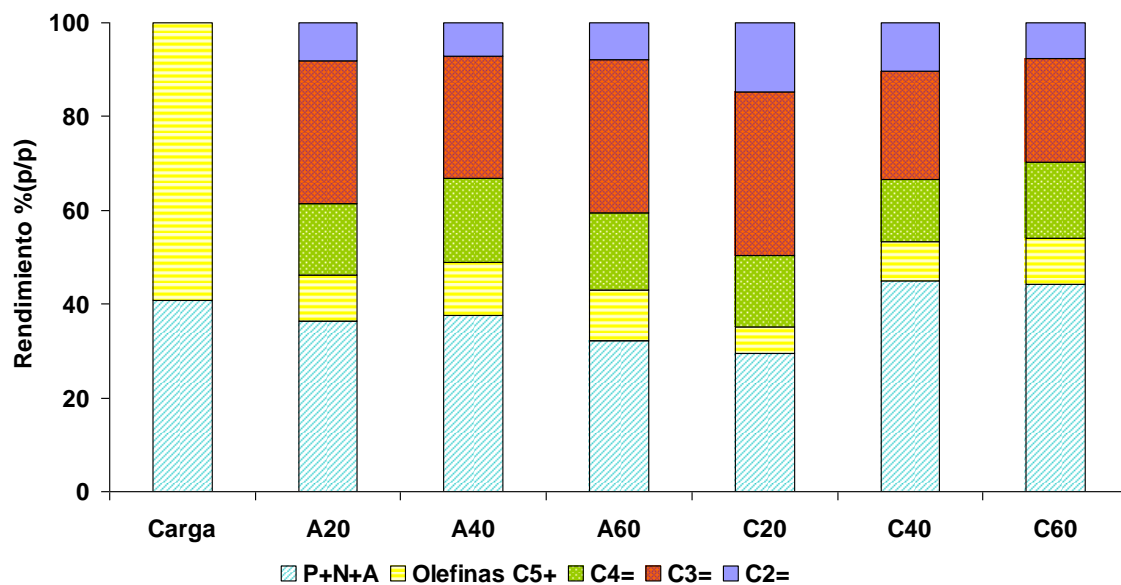


Figura 8. Comportamiento catalítico a las 8 horas de reacción para los catalizadores evaluados.

## CONCLUSIONES

El aumento del contenido de alúmina o caolín genera una disminución en el área superficial específica e incrementa la resistencia a la fractura.

La serie de alúmina tiene mayor resistencia de pastilla que la serie de caolín.

El incremento del contenido de la matriz sobre el 50 % en masa, desfavorece notablemente las reacciones de craqueo y sus rendimientos hacia los productos de interés ( $C_2^-$ ,  $C_3^-$ ,  $C_4^-$ ).

El catalizador es selectivo al craqueo de olefinas independientemente del tipo de matriz presente.

## REFERENCIAS

1. Nexant. "Propylene Technology: The Next Generation." SRI Consulting Prospectus. Feb 2009, pp 1-13.
2. V. Wan. "Propylene Production." SRI Consulting Process Economics program, Report 267. Oct 2008, pp 1-32.
3. G.B. Giacobbe. "Propylene." CEH Marketing Research Report. Chemical Economics Handbook—SRI Consulting. August 2011.
4. D.S. Shihabi, W.E. Garwood, P. Chu, J.N. Miale, R.M. Lago, C.T.-W. Chu, C.D. Chang. J. Catal. 93 (1985) 471-474.
5. V.R. Choudhary, P. Devadas, A.K. Kinage, M. Guisnet. App. Catal. A: Gen. 162 (1997) 223-233.
6. X.-Q. Wang, C.-G. Xie, Z.-T. Li, G.-Q. Zhu. "Catalytic Processes for Light Olefin Production." en Practical Advances in Petroleum Processing, Vol. 1 (C.S. Hsu, P. Robinson, eds.). Chap. 5. Springer, 2006, pp 149-168.