

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR PARA LA
VAPODESALQUILACION DEL TOLUENO

José Omar MAYORGA y Pedro PEREIRA
Laboratorio de Petróleo y Catálisis
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela

RESUMEN

Se desarrolla y caracteriza un catalizador de muy bajo costo, que puede emplearse para la desalquilación por vapor del tolueno. Se estudia el efecto del tiempo espacial, temperatura, remoción de óxidos de hierro y aluminio, estabilidad y regenerabilidad del catalizador.

ABSTRACT

Development of a Catalyst for the Steam Dealkylation of Toluene. A low-cost catalyst has been developed and characterized, which is suitable for the steam dealkylation of toluene. The effect of spatial time, temperature, removal of free iron and aluminum oxides, stability and regenerability of the catalyst are studied.

INTRODUCCION

La petroquímica obtiene la mayor parte de los hidrocarburos aromáticos por medio de dos procesos: el fenómeno catalítico y la conversión de gasolinas de pirólisis. El benceno constituye el compuesto de mayor importancia económica; el tolueno, otro subproducto de estos procesos, se transforma en xileno ó se convierte en benceno por desalquilación a altas temperaturas, en presencia de hidrógeno y de catalizadores formados por elementos del grupo VIII, principalmente Pt y Rh, soportados sobre gamma-alúmina.

La sustitución del hidrógeno por vapor de agua (cambio de hidro a vapodesalquilación) y el empleo de metales menos costosos, como el Ni podría mejorar la economía del proceso (1).

La factibilidad termodinámica y práctica del proceso de vapodesalquilación ha sido demostrada. En este estudio se emplea

arcilla de la región de los Andes en sustitución de la alúmina, lo que reduce aún más el costo del catalizador.

MÉTODOS Y TÉCNICAS

A. Preparación del catalizador:

La muestra de suelo se seca al aire, y se hace pasar a través de un tamiz de 2 mm. Luego, se tritura, y se suspende en solución acuosa de NaOH, para separar la fracción ≤ 5 .

La suspensión obtenida se somete a extracción de óxidos de hierro y aluminio, por el método del ditionito-citrato-bicarbonato de sodio. Se centrifuga, y se lava con solución de HCl 0,1 N para sustituir el ión Na^+ intercambiable por H^+ . El método de separación mecánica de la fracción ≤ 5 y de eliminación de óxidos de hierro y aluminio ha sido publicado previamente <2>.

Se añade el carbón activado en la cantidad adecuada. Si se desean preparar los extrudados, se les dá forma definitiva, para luego colocarlos en la estufa a 90°C , cortarlos al tamaño y quemarlos a 500°C durante toda la noche. En el caso del material en polvo, se prepara la mezcla arcilla-carbón activado, se seca a 90°C , y se calcina a 500°C durante toda la noche, se enfría a temperatura ambiente, se muele y tamiza al tamaño deseado.

El sólido obtenido en cualquiera de los casos se pone en contacto con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para efectuar la impregnación metálica, se seca en estufa de vacío a 80°C y se calcina de nuevo a 500°C durante 2 horas.

B. Selección del catalizador

Se pesa la cantidad apropiada del catalizador, se coloca dentro del reactor, se hace pasar un pequeño flujo de aire y se aumenta gradualmente la temperatura hasta alcanzar unos 20°C por arriba de la temperatura de operación. Se mantiene en estas condiciones por dos horas, se sustituye el aire por hidrógeno; se deja en corriente de hidrógeno durante toda la noche para reducir al catalizador a su forma metálica.

Se baja la temperatura hasta la temperatura de operación y se enciende la cinta de calentamiento para el agua de alimentación. Se ponen en marcha la bomba dosificadora correspondiente, y se hace circular agua a través del reactor por 15 minutos. Se inicia el flujo de tolueno. A intervalos de una hora, se mide el flujo de gases, el volumen de agua bombeada, las cantidades de fase acuosa y fase orgánica condensadas; se analizan los gases y los vapores en los respectivos cromatógrafos.

Para analizar los vapores de benceno, tolueno y metano, se emplea un cromatógrafo Hewlett Packard, manteniendo su horno en condiciones isotérmicas a 100°C. Los óxidos de carbono se analizan en un cromatógrafo Perkin Elmer, con su horno a 80°C. El hidrógeno se analiza en un cromatógrafo Fisher a temperatura ambiente.

En el caso de las muestras líquidas se usa el cromatógrafo Hewlett Packard con programación de temperatura.

En la Fig. 1 se muestra un esquema del equipo utilizado.

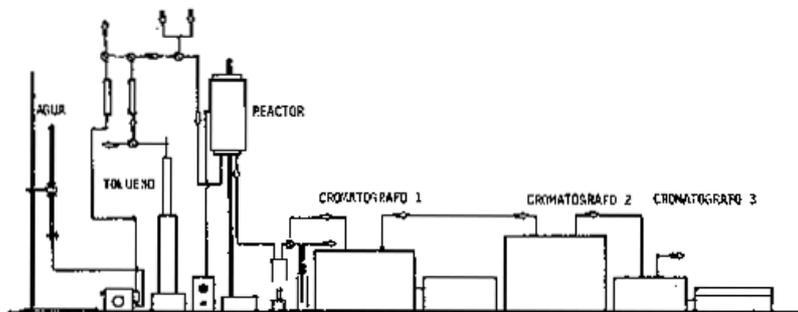


FIGURA 1.-DIAGRAMA DEL EQUIPO

RESULTADOS

Para estudiar el efecto de la porosidad sobre la conversión se prepara un grupo de sólidos con diferente relación sustancia porógena: arcilla. El % en peso de sustancia porógena es 0; 11,76; 20; 28,6 y 40 (base seca). Tales catalizadores se

identifican como CAT-I, CAT-II, CAT-III, CAT-IV y CAT-V, respectivamente.

La Tabla N° 1 muestra la producción de benceno a las 2,4 y 6 horas, para cada catalizador.

Puede observarse que la mayoría de los catalizadores son aceptables para la reacción estudiada. El catalizador CAT-III es más estable en el rango de temp. ensayadas. El catalizador CAT-V es el más activo a las 2 y a las 4 horas, pero al final, los catalizadores CAT-III y CAT-I conducen a una mayor producción de benceno.

La poca resistencia física del catalizador CAT-V, a consecuencia de su alta porosidad, podría ocasionar problemas de producción de finos por atrición, por lo cual se seleccionó al catalizador CAT-IV para el resto de las experiencias. El catalizador CAT-IV muestra muy buena actividad, excelente selectividad y gran estabilidad.

En la eventualidad de requerir trabajar con cargas más complejas que el tolueno, sería indispensable utilizar un catalizador de poros de mayor diámetro como el catalizador CAT-V para permitir el ingreso de moléculas de gran tamaño.

Las Figuras 2 y 3 muestran la conversión del tolueno y selectividad en benceno para el catalizador CAT-IV.

INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Las Figuras 4 y 5 muestran las curvas de conversión del tolueno y selectividad en benceno como funciones del tiempo espacial. El comportamiento de ambas variables es aproximadamente lineal, lo que permite inferir la ausencia de limitaciones difusionales en la velocidad aparente (en nuestras condiciones experimentales) y un orden de reacción global cercano a cero. Es relevante señalar que a altos tiempo espaciales se consigue no sólo una alta conversión, sino también una buena selectividad en las condiciones utilizadas.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Las conversiones iniciales de tolueno y selectividades iniciales de benceno (referido a tiempo espacial de 1 h.), en el intervalo 410 - 450 °C, se muestra en la Tabla N° 2, a partir de la cual se construye la Figura 6. Empleando el método de regresión lineal se encuentra, de la pendiente de esa recta, una energía de activación de 155 kJ/mol, valor que concuerda razonablemente bien con el correspondiente al catalizador de Ni sobre alúminas <3>, <4>.

REMOCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO

Se realizaron experiencias utilizando un catalizador al que se le había eliminado los óxidos libres de hierro y aluminio <2> y con porosidad equivalente a la del catalizador CAT-IV. Los resultados indican que no hay una gasificación medible dentro de las 6 horas de reacción a 440°C. Tal comportamiento podría atribuirse a los siguientes factores:

- La eliminación de óxidos libres de hierro va acompañada de una reducción considerable en el contenido de aluminio de la estructura de la arcilla, lo que produce una disminución de la actividad del soporte; indicando que el soporte desempeña un papel importante y que la reacción ocurre bifuncionalmente.

- El hierro ejerce un efecto sobre el aluminio de forma similar al UO_3 , como ha sido reportado por Mori et al. <5>.

Aunque parece más probable la primera explicación, debe investigarse este punto más exhaustivamente.

ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

El comportamiento del catalizador para 9 horas continuas de uso se muestra en las Figuras N° 7 y 8. Se observa una buena estabilidad con conversiones al 50%, aunque la selectividad en benceno es baja.

Al realizar la experiencia durante 24 h., en 4 intervalos iguales de 6 h. dejando el catalizador en corriente de gas inerte durante la noche entre cada intervalo, se obtienen las gráficas de las Figuras 9, 10 y 11. Nótese de nuevo la aceptable

conversión y selectividad hacia el benceno, así como la alta selectividad hacia el hidrógeno.

En ambas corridas, se observa la tendencia del catalizador a estabilizarse después de las 3 horas de reacción, tanto en conversión como en selectividad. La diferencia en conversión y selectividad entre ambas corridas puede atribuirse a pequeñas fallas en la activación del catalizador antes de la reacción (oxidación en corriente de aire y/o reducción en corriente de hidrógeno), lo que indica la importancia de tales procesos sobre la reproductibilidad de los resultados.

RECUPERABILIDAD DEL CATALIZADOR

El efecto de la regeneración, en corriente de aire a 450°C durante la noche previa a una nueva reducción con hidrógeno, sobre la conversión y selectividad aparece en las Figuras 12 y 13. Se observa una disminución de más del 50% en la conversión del tolueno, y la selectividad en benceno se reduce prácticamente a cero. Tal comportamiento contrasta con lo observado para el catalizador de Rh sobre alúmina (6). En vista del bajo costo del catalizador de arcilla, este no parecería ser un problema muy importante.

ESTUDIO ECONOMICO

Cuando se calcula el costo de los catalizadores en base al costo de los reactivos, se obtienen los resultados que aparecen en la Tabla N° 3. No se incluyen en la Tabla los costos de producción (impregnación, secado, reducción, etc.). La manufactura de ambos catalizadores para estas etapas del proceso requiere inversiones similares.

Se nota que la comparación de costos favorece al catalizador de níquel, cuya preparación requiere una inversión aproximadamente 100 veces menor que la del catalizador de rodio.

CONCLUSIONES

1. Se ha logrado desarrollar un catalizador de muy bajo costo, excelente conversión y adecuada selectividad para la desalquilación por vapor del tolueno a benceno.

TABLA Nº1.-PRODUCCION DE BENCENO

CATALIZADOR: NiSR/Arcilla

Catalizador	Producción moles C_6H_6 /hr		
	2 hr	4 hr	6 hr
CAT-I	0,0727	0,2621	0,1991
CAT-II	0,2093	0,1660	0,1125
CAT-III	0,2104	0,3047	0,2201
CAT-IV	0,2626	0,1543	0,1049
CAT-V	0,3439	0,3004	0,1466

TABLA Nº2.-PRODUCCION DE BENCENO(B) EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Catalizador : CAT IV
Tiempo espacial: 1 hr

T °C	1/T K^{-1}	X_B	S_B	BP ml/hr	ln BP
410	0,00146	0,50	0,40	0,08	-2,5257
420	0,00144	0,82	0,65	0,13	-2,0402
430	0,00142	0,75	0,38	0,26	-1,3471
440	0,00140	0,80	0,65	0,29	-1,2379
450	0,00138	0,73	0,48	0,35	-1,0498

X_B : conversión inicial de tolueno

S_B : conversión inicial de benceno

TABLA Nº3.-CORTOS DE REACTIVOS

CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DESALIBRACION POR VAPOR DEL TOLUENO(7)

Catalizador Ni(1%) sobre alúmina	lb/kg catalizador
HCl	2,0
Al_2O_3	499,00
$RnCl_2$	13.304,00
TOTAL	13.706,00

Catalizador Ni(3%) sobre arcilla	lb/kg catalizador
Arcilla	2,00 ^a
NaOH	48,40
HCl	2,00
$Ni(NO_3)_2$	98,20
TOTAL	150,60

^a xilinita

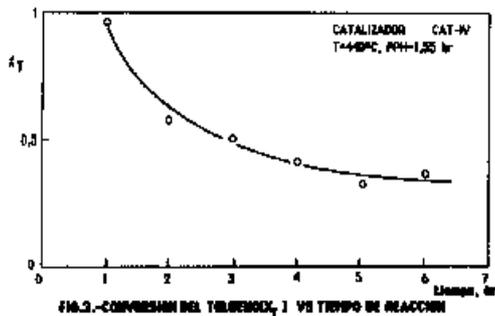


FIG.2.-CONVERSION DEL TOLUENO(X_T) VS TIEMPO DE REACCION

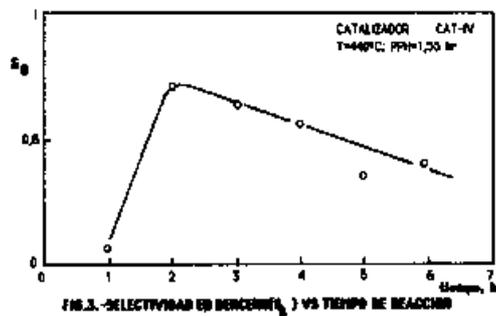


FIG.3.-SELECTIVIDAD EN BENCENO(S_B) VS TIEMPO DE REACCION

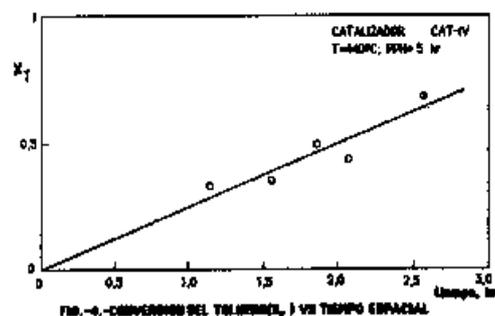


FIG.-4.-CONVERSION DEL TOLUENO(X_T) VS TIEMPO ESPACIAL

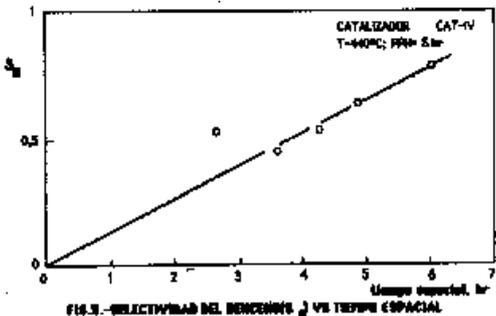


FIG.5.-SELECTIVIDAD DEL BENCENO(S_B) VS TIEMPO ESPACIAL

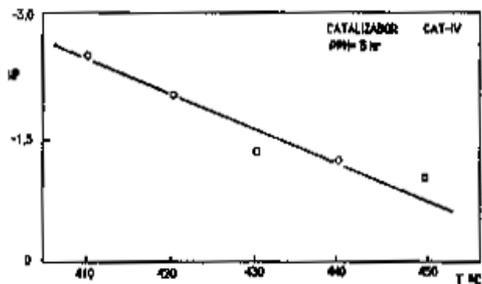


FIG. 6.-GRÁFICA DE ARRHENIUS

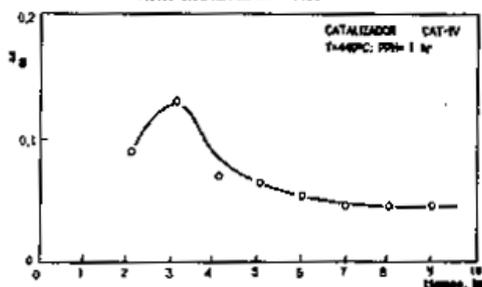


FIG. 8.-SELECTIVIDAD EN BENCENO (S_B) VS TIEMPO DE REACCIÓN

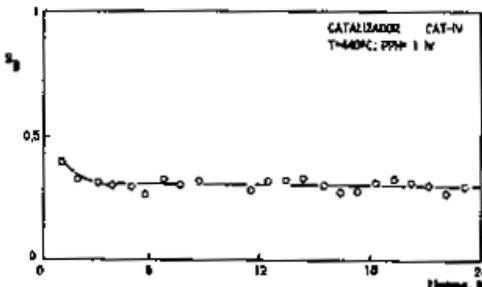


FIG. 10.-SELECTIVIDAD DEL TOLUENO (S_T) VS TIEMPO DE REACCIÓN

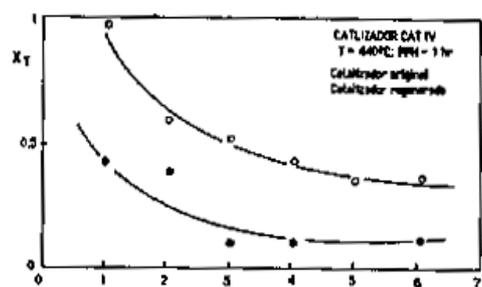


FIG. 12.-EFECTO DE LA REGENERACION SOBRE LA CONVERSION (X_T) DEL TOLUENO

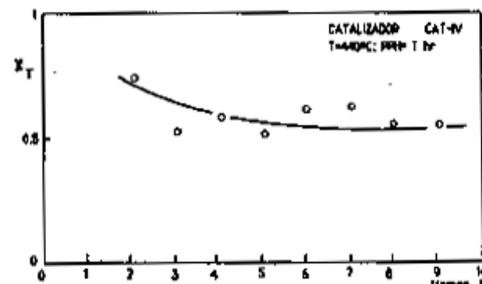


FIG. 7.-CONVERSION DEL TOLUENO (X_T) VS TIEMPO DE REACCIÓN

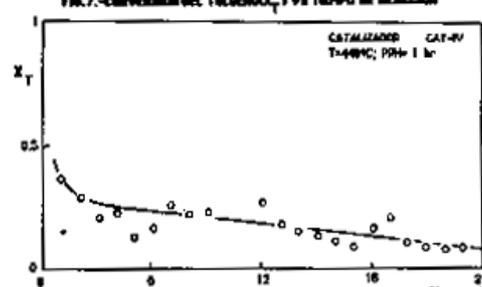


FIG. 9.-CONVERSION DEL BENCENO (X_B) VS TIEMPO DE REACCIÓN

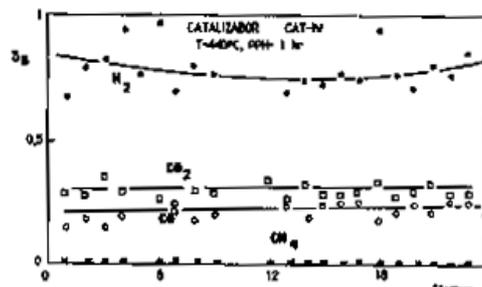


FIG. 11.-SELECTIVIDAD EN BENCENO (S_B) VS TIEMPO DE REACCIÓN

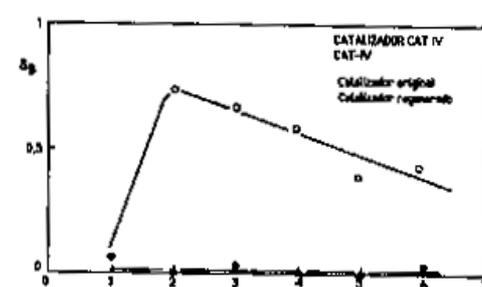


FIG. 13.-EFECTO DE LA REGENERACION SOBRE LA SELECTIVIDAD (S_B) EN BENCENO

2. Debido a que se produce una pérdida considerable de las propiedades catalíticas el hierro parece actuar como promotor del aluminio, o a que su remoción produce una desaluminización de la arcilla.

3. El % de sustancia porógena adicionado (en el rango 0 - 40% en base seca) no tiene mayor influencia sobre la producción de benceno.

4. La estabilidad del catalizador es adecuada dentro de las 24 horas de operación.

5. La activación y/o reducción del catalizador son variables muy importantes que afectan su comportamiento.

AGRADECIMIENTOS

A INTEVEP S.A. por el análisis químico de la arcilla. Al C.D.C.H.T. de la Universidad de Los Andes y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas por su apoyo financiero.

REFERENCIAS

- <1> TECHNICAL WEEK. European Chemical News. pp. 38-39. July 3 (1970)
- <2> MAYORGA J.O.: "Desarrollo de una arcilla para la desmetalización y desulfuración de crudos pesados". Trabajo de Ascenso. Escuela de Ingeniería Química, U.L.A. (1981)
- <3> GRENOBLE D.C.; "The Chemistry and Catalysis of the water/toluene reaction I. The specific activities and selectivities of the Group VIII metals supported on Al_2O_3 ". J. Cat. 51, 203-211 (1978)
- <4> GRENOBLE D.C.: "The kinetics of the steam dealkylation of toluene over the Group VIII noble metals". New Orleans Meeting. American Chemical Society. pp. 60-65 (1977)
- <5> MORI S., and UCHIYAMA M.: "Role of urania as a promoter of supported rhodium in the catalyzed steam dealkylation of toluene". J. Cat., 42, 323-325 (1976)
- <6> PEREIRA P., y DUPREZ D.: "Cinética de la vapodesalquilación del tolueno con un catalizador". Ciencia e Ingeniería, 20, 37-51 (1985)

<7> ALDRICH Catalog/handbook of fine chemicals 1984-1985.
Aldrich Chemical Co. Inc. Milwaukee, Wi, U.S.A.