

EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ZEOLITAS MFI INTERCAMBIADAS CON NÍQUEL PARA LA TRANSFORMACIÓN DE ETILENO

THERMAL AND HYDROTHERMAL EFFECT ON CATALYTIC ACTIVITY OF A MFI ZEOLITE EXCHANGED WITH NICKEL IN ETHYLENE TRANSFORMATION

C.M. López^{1,2*}, M.I. Briki^{1,3}, A. García⁴, L. García²

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, A. P. 47102, Caracas 1020-A, República Bolivariana de Venezuela.

²Universidad Técnica Particular de Loja, Departamento de Química y Ciencias Exactas, Loja AP 1101608, Ecuador.

³PDVSA Intevep, Gerencia General de Refinación e Industrialización. Caracas 1070-A, República Bolivariana de Venezuela.

⁴Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, A. P. 47102, Caracas 1020-A, República Bolivariana de Venezuela.

Recibido: 12 de Febrero de 2018; Aceptado: 30 de Mayo de 2018

Resumen

Una zeolita MFI sintetizada y protonada, fue modificada mediante tratamiento térmico e hidrotérmico e intercambiada con níquel. Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas y fueron evaluados en la transformación de etileno a presión atmosférica, 400 °C y velocidad espacial de 7 h⁻¹. Los productos se analizaron por cromatografía de gases, determinando la conversión de etileno ($X_{etileno}$) y la selectividad del producto, constituido por parafinas, isómeros, olefinas, naftenos y aromáticos (PIONA). Todas las zeolitas sin metal, mostraron buena estabilidad catalítica. La incorporación de níquel, modifica la conversión de etileno y la estabilidad catalítica. Los tratamientos térmico e hidrotérmico realizados, modifican las propiedades texturales de los sólidos. El efecto del níquel sobre la selectividad PIONA depende del tratamiento realizado a la zeolita protónica usada como soporte. La combinación de los tratamientos y la incorporación de níquel, aumentan la selectividad hacia olefina C₃ y C₄.

Palabras clave: Ni-MFI, transformación de etileno, tratamiento hidrotérmico, tratamiento térmico, zeolitas MFI.

Abstract

A synthesized and protonated MFI zeolite was modified by thermal and hydrothermal treatment and exchanged with nickel. The catalysts were characterized by different techniques and evaluated for the ethylene transformation at atmospheric pressure, 400 °C and space velocity equal to 7 h⁻¹. The products were analyzed by gas chromatography, determining the conversion of ethylene ($X_{ethylene}$) and product selectivity, consisting of paraffins, isomers, olefins, naphthenes and aromatics (PIONA). All zeolites without metal, showed good catalytic stability. The thermal and hydrothermal treatments carried out modify the textural properties of the solids. Nickel incorporation modifies ethylene conversion and catalyst stability. The effect of nickel on the PIONA selectivity depends on the treatment performed on the zeolite used as support. The combination of the treatments and the incorporation of nickel increase the selectivity towards C₃ and C₄ olefins.

Keywords: ethylene transformation, hydrothermal treatment, MFI zeolite, thermal treatment, Ni-MFI.

1 Introducción

La zeolita tipo MFI, también conocida como ZSM-5, se caracteriza por ser microporosa, con un diámetro de poro promedio de 0.6 nm. La estructura porosa y características de acidez de este tipo de zeolitas, le confieren propiedades particulares que la hacen un catalizador adecuado con alta conversión, buena estabilidad catalítica y alta selectividad hacia

algunos productos. Las propiedades ácidas, porosidad y otras características de este tipo de zeolitas pueden ser controladas a través de métodos de síntesis (Barakov y col., 2017; Yocupicio y col., 2017) y post-síntesis (Kumar y col., 2000). Por ejemplo, la creación de defectos estructurales puede beneficiar la incorporación de metales de transición en la estructura de la zeolita conduciendo a un catalizador adecuado para un determinado proceso (Kooyman y col., 1997). Técnicas como la desaluminación son generadoras de

* Autora para la correspondencia. E-mail: milena.lopez2009@gmail.com

doi: <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n1/Lopez> ; issn-e: 2395-8472

mesoporosidad en los sólidos, lo que podría favorecer la formación de productos de mayores dimensiones, y disminuir la formación de coque (Saito y col., 2018).

Las zeolitas tipo MFI, son más resistentes a la desaluminación y a las severas condiciones de tratamiento necesarias para promover los cambios texturales adecuados y generar mesoporosidad, que permiten a su vez controlar la acidez. Entre las modificaciones tradicionales se encuentran, el tratamiento hidrotérmico y el tratamiento con SiCl_4 , agentes quelantes como EDTA, tratamientos con Hexafluorosilicato de amonio (AHFS), ácido oxálico, lixiviación con ácido, entre otros. Triantafillidis y col. (2001), estudiaron el efecto del grado y el tipo de método de desaluminación en la estructura, composición y características ácidas en zeolitas HZSM-5 Si/Al=27, tipo MFI, utilizando ácido clorhídrico, ácido nítrico, hexafluorosilicato de amonio (AHFS) y un tratamiento hidrotérmico. Este último resultó ser el más efectivo, manteniendo la estructura cristalina con formación de mesoporosidad. Zhang y col. (2003), estudiaron la modificación de la zeolita ZSM-5 comercial de relación Si/Al=50, al ser sometida a tratamiento térmico a 950 y 1000 °C, variando el tiempo de tratamiento. Las propiedades texturales de las muestras modificadas fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción/desorción del N_2 a 77K. El área de mesoporos dada por el área BJH, aumenta con el tiempo de tratamiento, manteniendo el área específica.

Por otra parte, Yamamura y col. (1994), estudiaron la reacción de oligomerización del etileno a 400 °C y presión atmosférica, sobre una zeolita ZSM-5 con relación Si/Al=12, en un reactor de lecho fijo. Los autores reportan un buen rendimiento catalítico para la zeolita sintetizada de menor tamaño de agregado cristalino, mientras que la zeolita de mayor área específica mostró un mayor tiempo de vida. Para el sólido con una mayor área específica la selectividad de forma decrece, y los productos obtenidos son aromáticos C_8^+ , principalmente m-xileno. Lallemand y col. (2006, 2009) proponen una serie de catalizadores a base de zeolitas, AIMCM-41, AIMCM-48, AISBA-15, USY y MCM-36 impregnadas con Ni, donde la oligomerización de olefinas es controlada por una catálisis bifuncional basado en la coordinación química del metal y en la catálisis ácida.

La transformación selectiva de etileno en propileno ha sido un tema de interés, debido a la mayor demanda de esta última olefina. Para este fin se han utilizado sólidos de acidez moderada como los silicoaluminofosfatos, SAPO (Epelde y col.,

2017; Kim y col., 2017), resultando el SAPO-34 un catalizador con buena selectividad hacia propileno. Las zeolitas ZSM-5 modificadas y de mayor relación Si/Al, bajo determinadas condiciones de reacción también han mostrado una buena selectividad a propileno (Xia y col., 2017; Epelde y col., 2014).

El trabajo de investigación que se presenta tiene como objetivo general, evaluar el potencial para la conversión catalítica de etileno a olefinas C_3 , C_4 y de mayor peso molecular, usando catalizadores basados en la zeolita ST-5® (Martínez y col., 1994), con estructura MFI. La zeolita ST-5® en su forma protónica fue modificada utilizando tratamiento térmico, hidrotérmico, e intercambio con níquel. Se estudió el efecto de las modificaciones realizadas en los catalizadores sin y con metal, en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos y en el comportamiento catalítico para la transformación del etileno a 400 °C.

2 Materiales y métodos

2.1 Preparación y caracterización de los sólidos

La síntesis de la zeolita tipo MFI fue realizada de acuerdo a la patente N° 5,360,774 de PDVSA-Intevep (Martínez y col., 1994) siguiendo el método sol-gel a 170 °C por 72 h, a partir de una solución de Silicato de sodio (Glassven S.A), y aluminato de sodio sólido (STREM). La zeolita sódica sintetizada es intercambiada con solución NH_4NO_3 1M a 60 °C por 2 h con agitación de 700 rpm, y posteriormente calcinada a 550 °C/4 h para obtener la forma protónica HST-5.

La HST-5 fue sometida a tratamientos hidrotérmico y térmico a 790 °C durante 6 h (Triantafillidis y col., 2001) (Zhang y col., 2003). El tratamiento hidrotérmico fue realizado con 100% vapor de agua y el térmico se realizó en un horno bajo atmósfera de aire. Los sólidos fueron denominados TH-790 y M-790 respectivamente. Las zeolitas HST-5, TH-790-6h, y M-790-6h, fueron sometidas a intercambio con Ni a 80 °C por 12 h, empleando solución de nitrato de níquel 0,2 M (10 ml de solución/g del soporte). Luego del intercambio las zeolitas fueron separadas por filtración, secadas y calcinadas a 550 °C/4h.

Para el análisis químico, los sólidos fueron disueltos mediante digestión con solución de HNO_3 -HCl, para determinar la relación Si/Al y el contenido

de níquel mediante ICP en un espectrómetro Varian modelo Vista Pro CCD con sistema de detección múltiple instantánea.

El análisis de acidez fue realizado en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, Perkin Elmer modelo 1750, usando piridina como molécula sonda. La muestra de sólido fue expuesta a vapor de piridina, dejando equilibrar a temperatura ambiente, luego es tratada a 250 °C por 2 h, dejando enfriar a temperatura ambiente para tomar el espectro en el intervalo de 2000-1300 cm^{-1} . El área integrada de las bandas a 1550 y 1450 cm^{-1} , fue usada para determinar la cantidad de sitios ácidos Bronsted y Lewis respectivamente.

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los sólidos fueron obtenidos en un equipo PANalítica X-Pert.Pro, con ánodo de Cu, operado a 45 kV, 40 mA en un intervalo angular de 5 a 60 °2 θ . La determinación de las propiedades texturales se realizó a partir de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, medidas a 77 K, en un equipo Micromeritics TriStar 2400. Los parámetros que se determinaron fueron: Área específica total determinada por el método BET (A_{BET}), área específica externa (A_{ext}), volumen de microporos (V_{micro}), volumen total de poro (V_{tp}) y volumen de mesoporos empleando el método BJH tomando la rama de adsorción (V_{BJHads}). Los análisis por microscopia electrónica de barrido se realizaron en un equipo FEI, Modelo Quanta FEG 250, equipado con un filamento de Emisión de Campo. El contenido de carbono se determinó a través del método de combustión directa a 1000°C, con un detector de infrarrojo en un equipo LECO CS-600.

2.2 Prueba catalítica

La transformación de etileno se realizó en un equipo de flujo continuo con reactor de lecho fijo, a 400 °C, presión atmosférica y velocidad espacial horaria en peso de 7 h^{-1} , alimentando el etileno en una mezcla equimolar con N_2 . Previo a la reacción el catalizador es activado en corriente de N_2 a 550 °C por 4h. Los productos de reacción son analizados por cromatografía de gases, en un equipo Agilent Technologies serie 7890 A GC System, empleando una columna Wasson KCl 48 (50 m x 530 μm x 10 μm) a 200 °C. Los productos líquidos recogidos para cada evaluación, se analizaron en un cromatógrafo Agilent Technologies, con una columna PONA (100 m x 0.25

mm x 0.5 μm), y fueron clasificados en grupos como: Parafinas (P) = Parafinas lineales C_x , con $x = 1$ hasta 14; Isómeros (I) = Parafinas ramificadas C_4 hasta C_{11} ; Olefinas (O) = Olefinas C_3 a C_{13} ; Naftenos (N) = C_5 a C_{12} y Aromáticos (A) = C_6 a C_{12} . La conversión de etileno ($X_{etileno}$), y la selectividad a los productos fue determinada a partir de las siguientes ecs (1-6):

$$\text{Conversión de etileno} = X_{Etileno} \frac{(M_{E0} - M_{Ef})}{M_{E0}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectividad a parafinas} = S_P = \frac{M_{parafinas}}{M_{productos}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Selectividad a isómeros} = S_I = \frac{M_{isómeros}}{M_{productos}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Selectividad a olefinas} = S_O = \frac{M_{olefinas}}{M_{productos}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Selectividad a naftenos} = S_N = \frac{M_{naftenos}}{M_{productos}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Selectividad a aromáticos} = S_A = \frac{M_{aromáticos}}{M_{productos}} \times 100 \quad (6)$$

3 Resultados y discusión

3.1 Preparación y caracterización de los sólidos

La zeolita sintetizada y la forma protónica, mostraron el patrón de DRX típico de zeolita MFI, con líneas de alta intensidad, indicando alta pureza y cristalinidad, con morfología similar de los agregados cristalinos, como puede ser observado en la figura 1.

En la tabla 1, se resumen las principales características de las zeolitas estudiadas. La relación Si/Al de la zeolita HST-5 y de las muestras tratadas térmica e hidrotérmicamente, permanece sin cambios notables en relación a la zeolita de partida ST-5. El área específica aumenta en la zeolita HST-5 debido a la remoción de iones Na^+ sustituidos por H^+ , con un ligero aumento en el volumen de microporos y volumen BJH. Para estas dos zeolitas, el volumen total de poros es igual a la suma del volumen de microporos y volumen BJH. Ocurre un ligero aumento en el área externa de HST-5, sugiriendo un menor tamaño de partícula en esta zeolita.

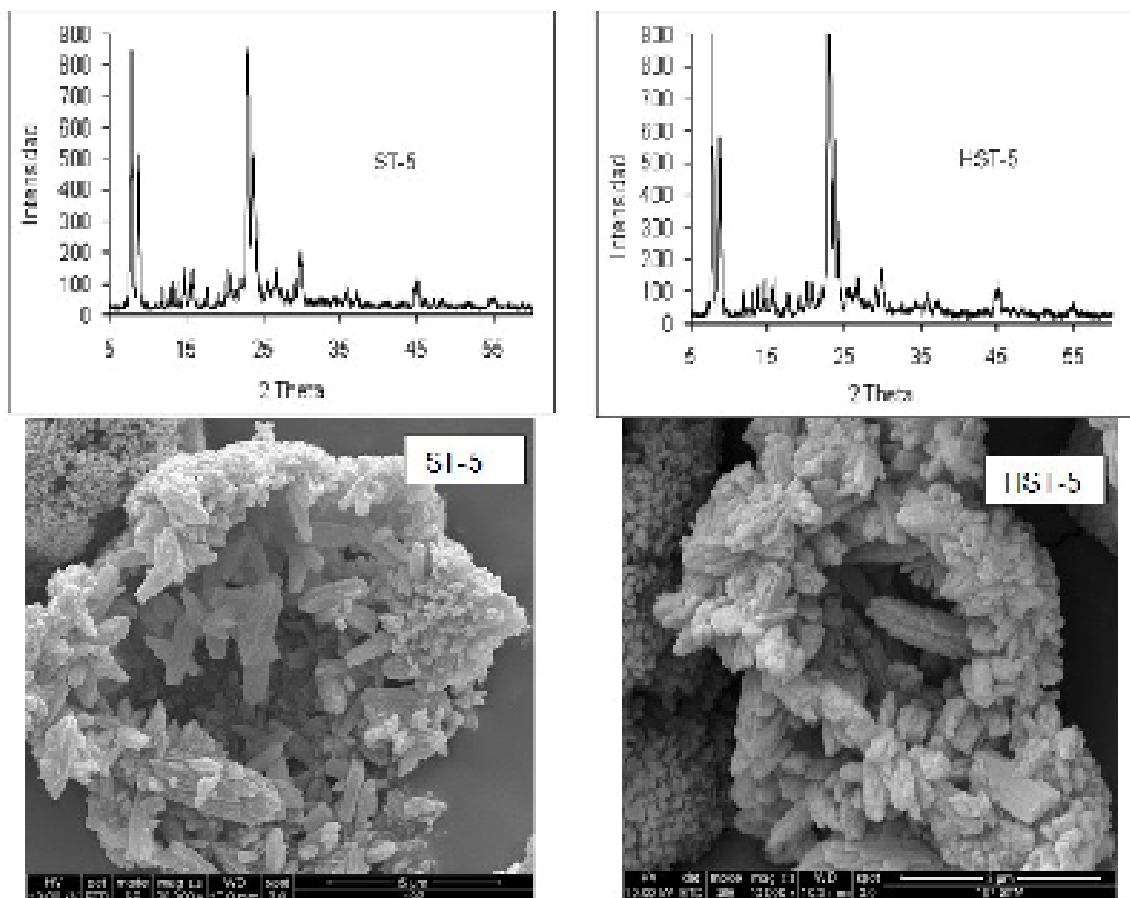


Fig. 1: Patrones de DRX y micrografías de las zeolitas: ST-5 y HST-5.

Tabla 1: Principales características de los sólidos evaluados.

SÓLIDO	(Si/Al) ICP (m ² /g)	A _{BET} (m ² /g)	A _{ext} (cm ³ /g)	V _{tp} V _{micro} (cm ³ /g)	V _{BJHads} (cm ³ /g)	% p Ni	A _B (mmol/g)	A _L (mmol/g)
ST-5	14	384	20	0.20	0.14	0.06		
HST-5	14	429	25	0.23	0.16	0.07		0.45
TH-790-6h	14	290	26	0.28	0.11	0.10		
M-790-6h	14	372	45	0.26	0.14	0.13	0.34	0.38
NiHST-5	14	396	26	0.22	0.14	0.07	2.6	0.25
NiTH-790	14	344	35	0.22	0.12	0.11	2.6	
NiM-790	14	367	39	0.23	0.14	0.11	2.2	

El tratamiento térmico a 790 °C durante 6h, ocasiona pocos cambios en el patrón de DRX (muestra M-790-6h en figura 2) del sólido comparado con el de la zeolita HST-5, indicando que se mantiene la estructura cristalina. El área específica disminuye solo en 13%, se mantiene el volumen de microporo y ocurre un incremento en el volumen de mesoporo

BJH. Zhang y col. (2003) indican que estos cambios estructurales pueden ocurrir en dos pasos: en primer lugar, ocurre un agrandamiento de los microporos pasando a mesoporosos; luego los mesoporos formado en la primera etapa pueden reducirse en tamaño con el aumento del tiempo de tratamiento, manteniendo la estructura cristalina de la zeolita.

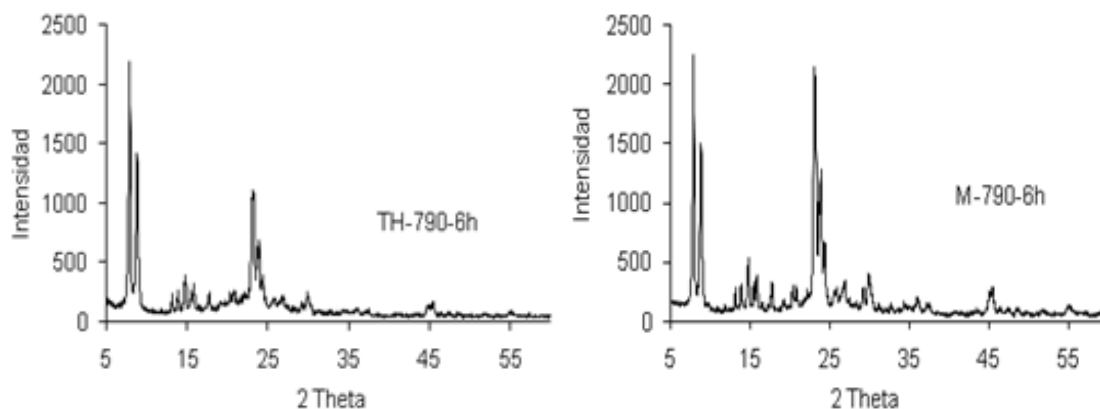


Fig. 2: Patrones de Difracción de Rayos X de los sólidos TH-790-6h y M-790-6h.

El tratamiento hidrotérmico a 790 °C por 6 h, efectuado a la zeolita HST-5, disminuye el área específica en 22 % y ocurre un aumento del volumen total de poro V_{tp} . El volumen de microporos disminuye y el de mesoporos aumenta, sugiriendo que el tratamiento hidrotérmico ocasione la ruptura de microporos para generar los mesoporos. Vale notar que la suma del volumen de microporos y el volumen BJH es menor que V_{tp} , con una diferencia de 0.07 cm³/g. Este volumen puede estar constituido probablemente por espacios interpartícula. El sólido tratado sigue mostrando un patrón de DRX correspondiente a la zeolita ZSM-5 (muestra TH-790-6h en figura 2), con menor intensidad y definición de las líneas entre 20 y 25 °2 θ . Los cambios en la intensidad de las líneas de DRX entre 20 y 25 °2 θ , pueden sugerir modificaciones en la estructura cristalina, atribuible a cambios que ocurren en la unidad de celda de la zeolita, incluso cuando todo el aluminio es removido y puede pasar a aluminio extra-red quedando en los poros del sólido (Triantafyllidis y col., 2001). Es posible que la zeolita ST-5® por su mayor contenido de aluminio sea menos estable (López y col., 2009), y el calentamiento a 790 °C en presencia de vapor de agua, produzca un cierto grado de colapso en la estructura cristalina, en línea con el menor valor de área específica encontrada para esta muestra. Khoshbin y Karimzadeh (2017), toman la disminución de intensidad de estas líneas de DRX, como indicativo de pérdida de cristalinidad para zeolitas ZSM-5 sometidas a desilicación con soluciones de NaOH.

3.2 Incorporación de níquel en las zeolitas

La incorporación de níquel en los sólidos TH-790-6h y M-790-6h, se realizó con el fin de obtener catalizadores bifuncionales a ser evaluados en la transformación de etileno. Para comparación se utilizó la zeolita HST-5 intercambiada con Ni. Las principales características de los sólidos intercambiados con níquel son resumidas en la tabla 1.

Los patrones de DRX de los sólidos con níquel resultaron similares a los de las zeolitas sin metal, tal como se observa en la figura 3. La proporción de níquel intercambiado fue similar en los tres sólidos estudiados, entre 2.2 y 2.6 %. No se observaron las líneas de DRX características de NiO cristalino en ángulos 2 θ de 37°, 43° y 63° (Gamliel y col., 2018), debido al bajo porcentaje de níquel en el sólido, es posible que gran parte del Ni⁺² incorporado pueda estar como catión de compensación en la zeolita. Las propiedades texturales de las zeolitas intercambiadas con Ni, resultaron muy similares a las de la zeolita base sin metal, con excepción de un aumento en el área BET en la zeolita NiTH790, probablemente por adsorción de nitrógeno sobre el níquel incorporado, como catión de compensación o como NiO.

En la tabla 1, se muestran los datos de acidez Bronsted (A_B) y Lewis (A_L) de las zeolitas HST-5, M-790-6h y NiHST-5. El tratamiento de HST-5 a 790 °C produce una reducción en los sitios ácidos Bronsted, manteniendo la acidez Lewis. Es posible que el calentamiento a alta temperatura produzca desaluminación, generando especies de aluminio extra-estructurales, disminuyendo la acidez Bronsted en relación a HST-5. Esta desaluminación no es evidente ya que el análisis químico por ICP determina la relación Si/Al global del sólido.

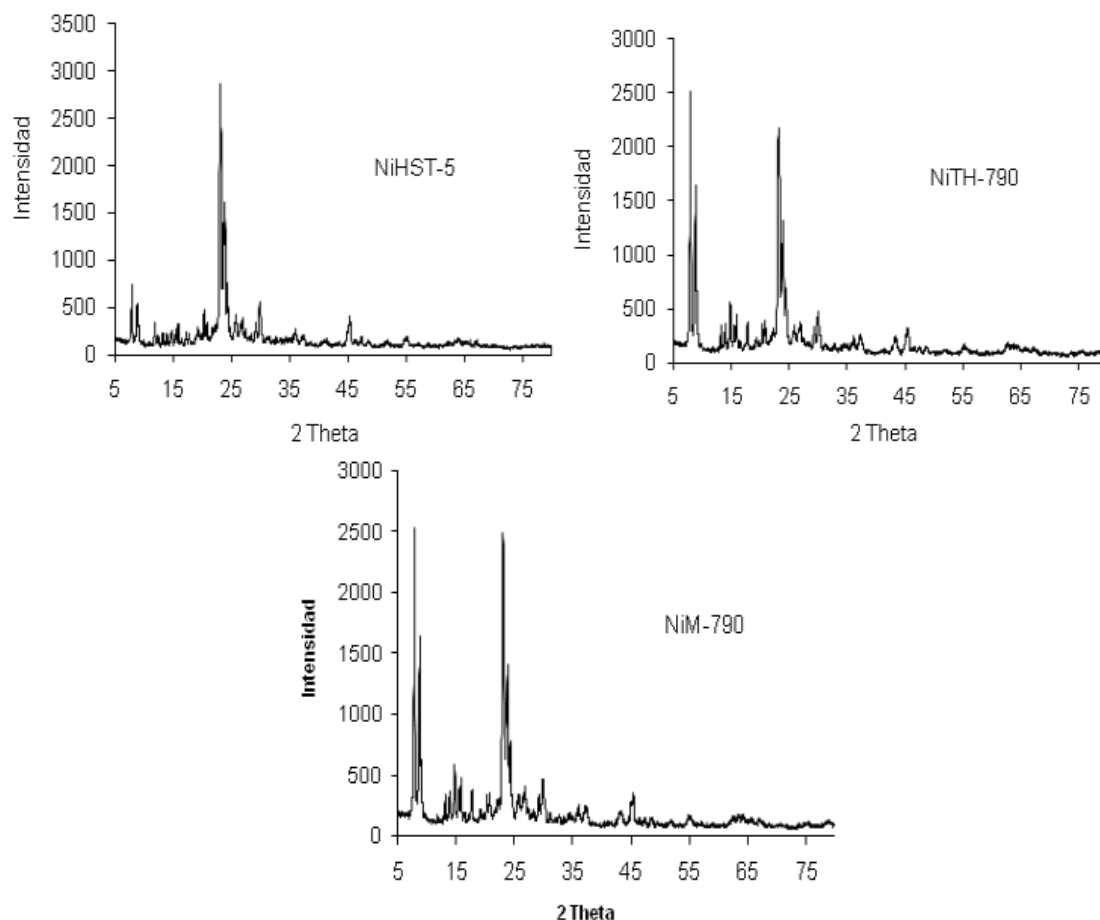


Fig. 3: Patrones de DRX de las zeolitas modificadas con Ni: NiHST-5, NiTH-790 y NiM-790.

Por otra parte, la incorporación de Ni^{+2} en HST-5, origina disminución de la acidez Bronsted y aumento en la acidez Lewis, ya que puede ocurrir un intercambio entre los protones H^{+1} de HST-5 y el catión Ni^{+2} incorporado. Estas especies catiónicas originan entonces el incremento en la acidez Lewis (Henry y col., 2018; Suganuma y col., 2017).

3.3 Evaluación catalítica de zeolitas sin metal

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica de las zeolitas sin metal HST-5 y las modificadas con tratamiento hidrotérmico (TH-790-6h) y térmico (M-790-6h)), para la transformación del etileno en las condiciones de reacción especificadas en la metodología experimental. En la figura 4, se muestra la variación de la conversión total de etileno en función del tiempo de uso del catalizador. En general se observó una buena estabilidad catalítica en el

tiempo de uso del catalizador, con diferencias en la conversión lograda. Para la zeolita HST-5 se logró la mayor conversión (95%), con la zeolita tratada térmicamente (M-790-6h) la conversión disminuyó a 45%, y por último con la muestra sometida a tratamiento hidrotérmico (TH-790-6h) la conversión fue de solo 1%. En la prueba sin catalizador (blanco) no se obtuvo conversión de etileno, indicando que no ocurre reacción en fase homogénea. Los valores promedio del Rendimiento en peso de productos gaseosos y líquidos para HST-5 fueron de 64 y 36% respectivamente. Con las zeolitas M-790-6h y TH-790-6h se obtuvieron solo productos gaseosos.

De acuerdo a la bibliografía, la conversión de etileno ocurre por catálisis ácida, mediante protonación del doble enlace, requiriendo acidez Brönsted fuerte (Stepanov y col., 1998). La mayor conversión lograda con la zeolita HST-5, puede ser ocasionada por una mayor acidez.

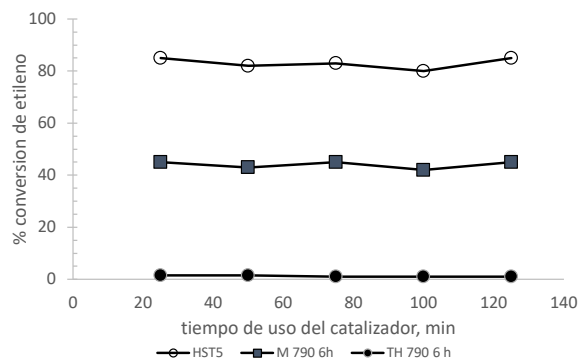


Fig. 4: Porcentajes de conversión molar del etileno en función del tiempo de uso del catalizador, para las zeolitas sin metales, (400 °C, VEHP=7 h⁻¹).

En esta zeolita el porcentaje de carbón fue de 7%, dada su mayor actividad. Para la zeolita M-790-6h sometida a tratamiento térmico, la menor conversión puede ser atribuida a una menor proporción de sitios ácidos Brönsted. Es de esperar una disminución en la acidez Brönsted, ya que es conocido que en las zeolitas tratadas térmicamente por encima de 600 °C, ocurre una transformación de dos sitios ácidos Brönsted en un sitio ácido Lewis (Kondo y col., 2010). En esta zeolita el porcentaje de carbón se redujo a 2%.

Para la zeolita TH-790-6h se obtuvo una conversión de 1% con 0.7% de carbón, indicando que el tratamiento hidrotérmico realizado afecta notablemente la acidez Brönsted del sólido. Además, en esta muestra se produjo una reducción en el área específica de 40% con respecto a la zeolita base (HST-5), adicionalmente presenta una pérdida considerable de cristalinidad. Todos estos factores contribuyen a la baja actividad catalítica obtenida (Yamamura y col., 1994).

En las zeolitas sin metal, la selectividad PIONA se mantuvo sin variaciones notables durante el tiempo de uso del catalizador. La mayor selectividad en todas las zeolitas fue hacia olefinas, mostrando las zeolitas sometidas a tratamiento térmico e hidrotérmico la mayor selectividad (Figura 5). Se identificaron olefinas C₃ a C₇, con C₄ como producto mayoritario.

La formación de propileno a partir de etileno ocurre en dos etapas: (i) dimerización de etileno para producir butenos y (ii) reacción de metátesis de butenos y etileno para formar propileno de acuerdo a las reacciones indicadas en las ecs (7-8) (Epelde y col., 2014; Batchu y col., 2017).

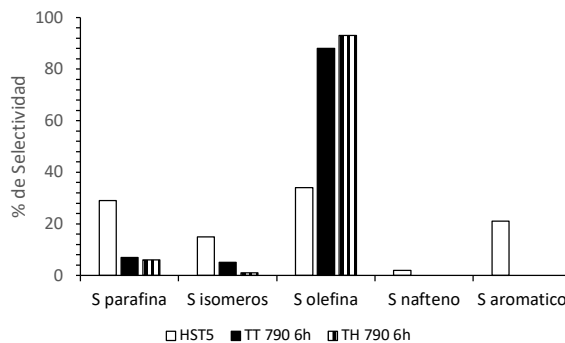
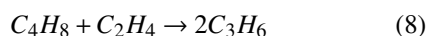
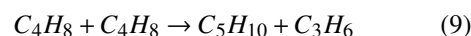


Fig. 5: Selectividad PIONA para las zeolitas sin metal evaluadas en la transformación de etileno (400 °C, VEHP=7 h⁻¹).

De igual forma, la presencia de olefinas C₅, podría deberse a una posible reacción de metátesis entre dos moléculas de buteno, para formar olefinas C₅ y C₃, según la Ec. (9).



La extensión en que ocurran las reacciones anteriores definirá las proporciones de los productos. La baja proporción de etano detectada, puede deberse a una posible hidrogenación del reactivo. La fuente de hidrógeno en esta reacción obligatoriamente debe provenir de reacciones de transferencia de hidrógeno entre las moléculas presentes.

Con la zeolita HST-5 se obtuvo mayor conversión y mayor diversidad de productos: parafinas y olefinas, isómeros y aromáticos en proporciones similares. En este caso, además de las reacciones de aromatización y transferencia de hidrógeno, están presentes reacciones de isomerización. La baja proporción de naftenos indica que las reacciones de ciclización ocurren solo como intermediarios para la subsiguiente aromatización, ya que para que estas últimas se requiere en primer lugar la polimerización de al menos 6 moléculas de etileno, seguido de ciclización para formar un anillo de 6 miembros y subsiguientes reacciones de transferencia de hidrogeno hasta la formación de aromáticos. En base a los resultados, se propone el esquema de reacción de la figura 6 para la zeolita HST-5.

En la zeolita TH-790-6h, se obtuvo principalmente olefinas (S_{olefinas} =93%) a una conversión de 1%, indicando que las olefinas son productos primarios de reacción. La baja selectividad a parafinas (6%) estuvo orientada a la formación de C₂, sin formación de naftenos ni aromáticos. La proporción de olefinas identificadas sigue el orden C₄ > C₃ > C₅, mientras que en el grupo de Parafinas se identificó solo C₂ (etano).

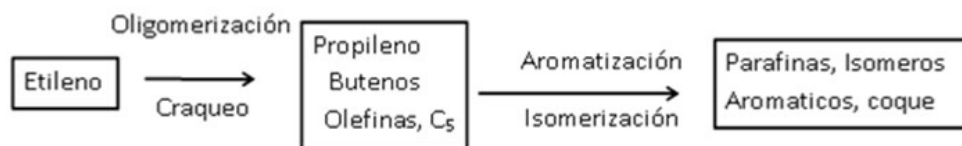


Fig. 6: Esquema propuesto para las reacciones involucradas en la transformación de etileno sobre HST-5.

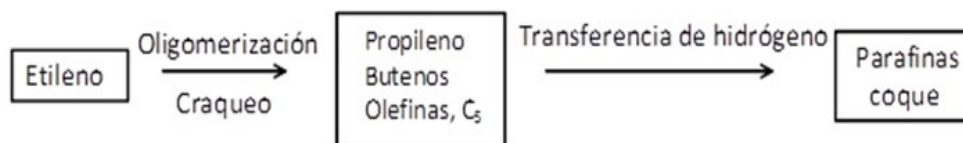


Fig. 7: Esquema propuesto para las reacciones involucradas en la transformación de etileno sobre M-790-6h y TH-790-6h.

La selectividad de productos para M-790-6h fue similar a la TH-790-6h. En esta zeolita se obtuvieron parafinas C₂, C₃ y C₅ y olefinas C₃, C₄ y C₅. Para M-790-6h y TH-790-6h, se propone el esquema de la figura 7.

3.4 Evaluación catalítica de zeolitas con níquel

Se ha reportado que el níquel es uno de los metales más recomendados para promover la oligomerización de etileno sobre catalizadores sólidos (Lallemand y col., 2006; Lallemand y col., 2009; Kondo y col., 2010). El uso de Fe y Co como metales promotores de la oligomerización, ha sido más estudiado para la oligomerización de etileno en fase homogénea (Anne, 2002; O'Connor y col., 1990; Mingxing y col., 2000) y menos en fase heterogénea (Van der Borght y col., 2015).

En la figura 8(a), se presenta la variación de la conversión molar de etileno para la zeolita HST-5 intercambiada con Ni comparada con la obtenida para la zeolita sin metal. En la zeolita con níquel (NiHST-5) para el tiempo inicial de 25 minutos, la conversión de etileno es igual a la de la zeolita HST-5, con una rápida pérdida de conversión hasta 75 minutos de uso del catalizador; después de este tiempo y hasta 125 minutos, la conversión disminuye de manera más lenta. La conversión a productos líquidos para NiHST-5 a 25 y 50 minutos de uso del catalizador tuvo un valor promedio de 47%.

Los cationes níquel en las posiciones de intercambio iónico, han sido propuestos como los responsables para la activación de etileno y su oligomerización, mediante un mecanismo similar

al reportado por catálisis homogénea (Martínez y col., 2013). Sin embargo, las zeolitas microporosas con níquel, aun siendo inicialmente muy activas, experimentan una rápida desactivación debido a oligómeros pesados formados sobre sitios ácidos Brønsted fuertes que permanecen atrapados en los microporos (Lallemand y col., 2006, 2008). Efectivamente, la zeolita NiHST-5 experimenta una rápida desactivación, debido probablemente a productos adsorbidos sobre su superficie que no difunden a la corriente gaseosa, lo cual concuerda con el alto porcentaje de coque (14%) determinado para esta muestra.

La rápida desactivación de NiHST-5 de 25 a 75 minutos de uso, se refleja también en el cambio de selectividad hacia los productos PIONA observado en la figura 8(b). Así a los 25 y 50 minutos el sólido produce parafinas, olefinas y aromáticos (conversión 80 y 60%); luego a 75 minutos cuando la conversión cae a 20% se produce solo parafinas y olefinas, a partir de este tiempo y hasta 125 minutos aumenta la proporción de parafinas y disminuye la de olefinas. Las proporciones de isómeros y naftenos fueron bajas para todos los tiempos.

No se observó la presencia de olefinas o parafinas mayores de C₇, en los productos de reacción obtenidos con NiHST-5. Para el caso de las parafinas se obtiene principalmente C₂ para 25 y 50 minutos; a partir de 75 minutos el producto principal es metano, aumentando progresivamente hasta 125 minutos. La distribución de olefinas resultó más uniforme durante el tiempo de evaluación, obteniendo compuestos C₃, C₄ y C₅. Los productos aromáticos fueron obtenidos solo para 25 y 50 minutos de reacción, donde C₈ es el producto principal.

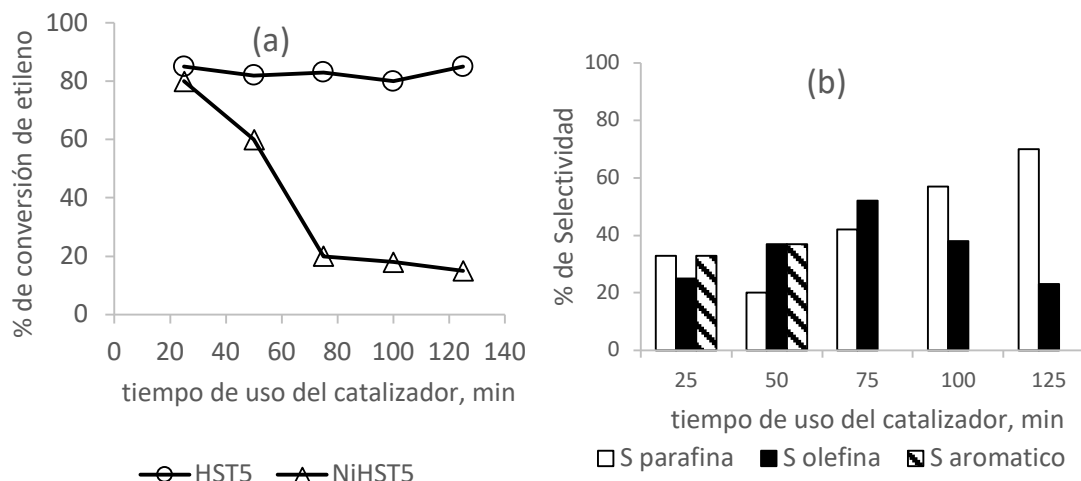


Fig. 8: (a) % de conversión molar del etileno, y (b) % de selectividad a PIONA en función del tiempo de uso del catalizador modificado HST-5, intercambiado con Ni (400 °C, VEHP = 7 h⁻¹).

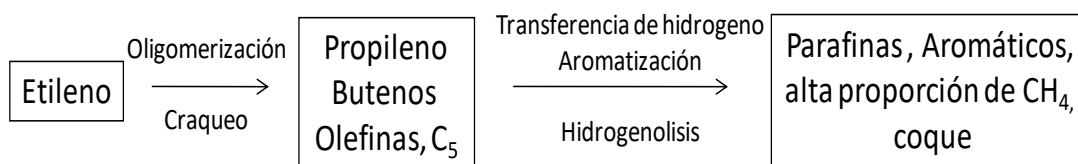


Fig. 9: Esquema propuesto para las reacciones involucradas en la transformación de etileno en NiHST-5.

La presencia de metano en proporciones significativas en las parafinas analizadas de NiHST-5 es muy particular, ya que para HST-5 la proporción de metano es baja. Este comportamiento puede ser explicado en base a posibles reacciones de hidrogenólisis sobre el Ni en forma metálica. Es posible que bajo las condiciones de reacción en presencia del etileno y con el Hidrógeno proveniente de las reacciones de aromatzación, ocurra reducción de los cationes de Ni⁺² intercambiados a Ni⁰. Sobre esta fase metálica puede ocurrir hidrogenólisis de las parafinas C₃ y C₄, para dar C₁ y C₂.

En los catalizadores con metales incorporados por intercambio iónico, puede ocurrir intercambio de los protones de HST-5 por los metales correspondientes, lo que ocasiona una disminución de acidez Brønsted (Martínez y col., 2013). Para el catalizador con Ni, se puede pensar que el Níquel presente inicialmente es activo para las reacciones de oligomerización y aromatzación, desactivando el catalizador por formación de coque, con la función ácida de la zeolita atenuada por la presencia del Ni. Una proporción de Ni podría estar como Ni⁰, originando reacciones de hidrogenólisis que producen metano.

En base a las distribuciones de productos obtenidas, se puede proponer el esquema de reacción de la figura 9, basado en el presentado por Epelde y col. (2014). Para el catalizador con Ni, ocurren todas las reacciones, siendo probable que a partir de los 75 minutos el níquel presente este como Ni⁰ favoreciendo las reacciones de hidrogenólisis para formar metano. Para este catalizador el esquema de reacciones, puede ser similar al esquema propuesto para HST-5, con la diferencia que ocurriría la reacción de hidrogenólisis, en lugar de la isomerización.

En la figura 10, se presenta la variación de la conversión molar de etileno para las zeolitas M-790-6h y TH-790-6h intercambiadas con Ni. La incorporación de Níquel en M-790-6h, no afectó la conversión en este soporte, mostrando estabilidad en función del tiempo, con una conversión inicial de 35% a los 25 min y de 37% a los 125 min. Sin embargo, el porcentaje de carbón en las zeolitas con Ni, se elevó considerablemente en relación a las zeolitas base, aumentando de 2% en la zeolita sin metal a 19% en la zeolita con níquel. Para la zeolita TH-790-6h, se observó un aumento en la conversión logrando 20% en el tiempo inicial hasta 15% en el tiempo final (figura 11). No fueron obtenidos productos líquidos para ninguno de estos catalizadores.

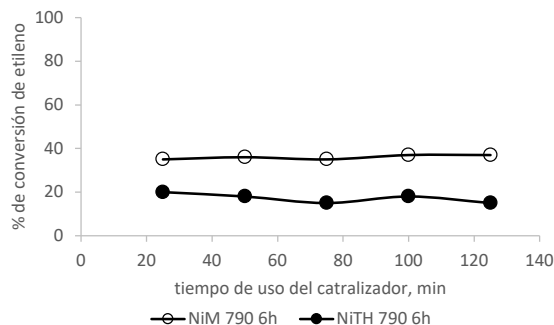


Fig. 10: Porcentajes de conversión molar del etileno en función del tiempo de uso del catalizador modificado e intercambiado: M-790-6h, NiM-790, TH-790-6h y NiTH-790 (400 °C, VEHP =6.94 h⁻¹).

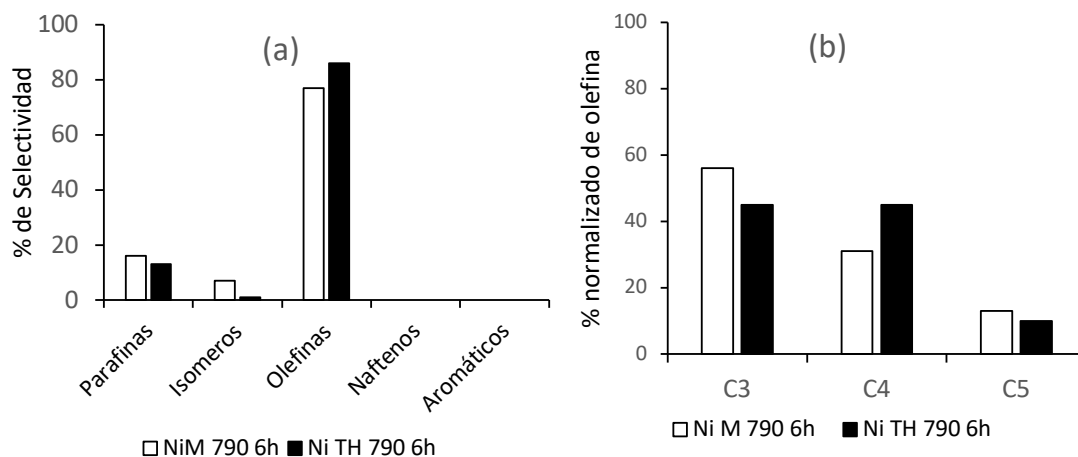


Fig. 11: (a) Selectividad promedio PIONA y (b) distribución normalizada de olefinas en los sólidos NiM 790 6h y NiTH 790 6h, en la transformación de etileno.

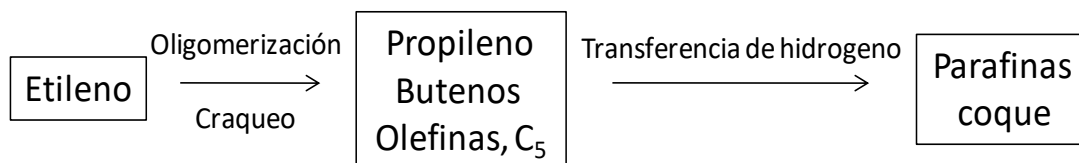


Fig. 12: Esquema propuesto para las reacciones en la transformación de etileno sobre NiM-790 y NiTH-790.

El aumento de la conversión observado para el catalizador de NiTH-790, tiene que ser atribuido al Ni incorporado en el soporte. También se obtuvo un aumento considerable en el % de carbón, variando de 0.3 en la zeolita sin metal a 13% en la zeolita con níquel.

Lallemand y col. (2006) han utilizado zeolitas tipo Y intercambiadas con Ni, como catalizadores efectivos para la oligomerización del etileno. En el caso de las zeolitas NiM-790 y NiTH-790, es posible que se estén formando oligómeros de olefinas que no pueden difundir a través de la estructura porosa del

sólido, y forman parte del coque depositado sobre el catalizador, lo que explica el alto contenido de carbón encontrado. La selectividad a los productos PIONA para NiM-790 y NiH-790, se ilustra en la figura 11(a). Para estos sólidos se obtuvo principalmente olefinas con menores proporciones de parafinas e isómeros, sin formación de naftenos ni aromáticos. La distribución normalizada de olefinas para NiM-790 y NiTH-790, mostrada en la figura 11 (b), indica que para los dos catalizadores los productos principales son C₃ y C₄, estando C₃ más favorecido en NiM-790. En base a los resultados anteriores para NiM-790 y NiTH-790,

se puede proponer el esquema de reacción de la figura 12.

Conclusiones

Se sintetizó la zeolita tipo MFI de relación Si/Al=14 con las características fisicoquímicas esperadas del material. El tratamiento térmico de HST-5 hasta 790 °C, no modifica notablemente las propiedades del sólido. Mientras el tratamiento hidrotérmico a 790 °C, origina 40% de pérdida de área específica, sin modificación en la relación Si/Al global. La incorporación de níquel no modifica notablemente las propiedades de las zeolitas.

La conversión total de etileno lograda para las zeolitas modificadas y sin metal, mostró el siguiente orden: HST-5>M-790-6h>>TH-790-6h, con buena estabilidad catalítica. La selectividad de productos PIONA en las zeolitas modificadas sin metal, está relacionada con la acidez del sólido. Para las zeolitas más activas, H-ST5, se obtuvo todos los productos excepto naftenos. Para las zeolitas menos activas, M-790-6h y TH-790-6h, se observó una alta selectividad a olefinas (~90%), con olefinas C₃, C₄ y C₅ como productos.

El intercambio con níquel en las zeolitas modificadas, no modifica apreciablemente el patrón de DRX de la zeolita, ni sus propiedades texturales. Sin embargo, los resultados de la reacción de transformación de etileno sugieren la reducción de acidez Brønsted en los sólidos intercambiados. El efecto de desactivación en la zeolita HST-5 más activa, fue muy pronunciado con notable producción de carbón.

Para las zeolitas menos activas M-790-6h y TH-790-6h, el Ni incorporado no modifica apreciablemente la conversión de M-790-6h y aumenta la conversión de TH-790-6h, con formación preferencial de olefinas C₃ y C₄ y aumento del % de carbón.

La zeolita NiM -790-6h puede ser un catalizador adecuado para la producción de etileno, compensado la moderada conversión obtenida, mediante reciclo de la corriente de salida del reactor.

Se propone un esquema de reacciones en serie para la transformación de etileno similar para todos los sólidos evaluados, considerando como reacción primaria la oligomerización del etileno y craqueo de las olefinas formadas, para dar olefinas C₃, C₄ y C₅. Las reacciones siguientes de transferencia

de hidrogeno, isomerización, aromatización e hidrogenólisis, dependen de la acidez del sólido y de la posible actividad del Ni intercambiado en el sólido.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la empresa PDVSA-Intevap, en cuyos laboratorios se realizaron los experimentos de este trabajo. Este trabajo fue realizado en el trabajo de Maestría de la Lic. María Brikgi, en el Centro de Catálisis de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Nomenclatura

M_{E0}	moles iniciales de etileno, mol.
M_{Ef}	moles finales de etileno, mol.
$M_{parafinas}$	moles totales de parafina, mol.
$M_{isomeros}$	moles totales de isómeros, mol.
$M_{olefinas}$	moles totales de olefinas, mol.
$M_{naftenos}$	moles totales de naftenos, mol.
$M_{aromáticos}$	moles totales de aromáticos, mol.
C_2H_4	etileno
C_4H_8	buteno
C_3H_6	propileno
C_5H_{10}	pentenos

Referencias

- Anne Bennett A. Oligomerization of ethylene. U.S. Pat. 6417305B2 (2002).
- Barakov R., Shcherban N., Yaremov P., Bezverkhyy I., Baranchikov A., Trachevskii V., Tsyryna V., Ilyin V. (2017). Synthesis of micro mesoporous aluminosilicate on the basis of ZSM-5 zeolite using dual-functional templates at presence of micellar and molecular templates. *Microporous and Mesoporous Materials* 237, 90-107.
- Batchu R., Galvita V., Alexopoulos K., Van der Borcht K., Poelman H., Reyniers M., Marín G. (2017). Role of intermediates in reaction pathways from ethene to hydrocarbons over H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* 538, 207-220.
- Epelde E., Aguayo A., Olazar M., Bilbao J., Gayubo A. (2014). Modifications in the HZSM-5 zeolite for the selective transformation of ethylene into propylene. *Applied Catalysis A: General* 479, 17-25.

- Epelde E., Ibañez M., Valecillos J., Aguayo A., Bilbao J., Castaño P. (2017). SAPO-18 and SAPO-34 catalysts for propylene production from the oligomerization-cracking of ethylene or 1-butene. *Applied Catalysis A: General* 547, 176-182.
- Gamliel D., Baillie B., Augustine E., Hall J., Bollas G., Valla J. (2018). Nickel impregnated USY zeolites for hydrodeoxygenation of anisole. *Microporous and Mesoporous Materials* 261, 18-28.
- Henry R., Komurcu M., Ganjkanlou Y., Brogaard R., Lu L., Olsbye U., Jens K., Berlier G. (2018). Ethene oligomerization on nickel microporous and mesoporous-supported catalysts: Investigation of the active sites. *Catalysis Today* 299, 154-163.
- Khoshbin K., Karimzadeh R. (2017) Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha. *Advanced Powder Technology* 28, 1888-1897.
- Kim Ju H., Kim Wan J., Kim N., Kim Wan T., Jhung H. S., Kim Ung C. (2017) Controlling size and acidity of SAPO-34 catalyst for efficient ethylene to propylene transformation. *Molecular Catalysis* 438, 86-92.
- Kondo J., Nishitani R., Yoda T., Yokoi T., Tatsumi T., Domen K. (2010). A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica-alumina and γ -alumina references. *Physical Chemistry and Chemical Physics* 12, 11576-11586.
- Kooyman P., van der Waal P., van Bekkum H. (1997). Acid dealumination of ZSM-5. *Zeolites* 18, 50-53.
- Kumar S., Sinha A., Hegde S., Sivasanker S. (2000) Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 154, 115-120.
- Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Huela V. (2006). Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A: General* 301, 196-201.
- Lallemand M., Rusu O., Dumitriu E., Finiels A., Fajula F., Hulea V. (2008). NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General* 338, 37-43.
- Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Huela V. (2009) Nature of the active sites in ethylene oligomerization by Ni containing molecular sieves: Chemical and IR spectral investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 20360-20364.
- López C.M., Sazo V., Urbina C., García M. (2009). Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión. *Avances en Química* 4, 113-125.
- Martínez A., Arribas M., Concepción P., Moussa S. (2013). New bifunctional Ni-H-Beta for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Applied Catalysis A: General* 467, 509-518.
- Martínez N., Lujano J., Álvarez N., Machado F., López C. M. (1994) Method for recharging a spend fluid catalytic cracking process. US5360774A
- Mingxing Q., Mei W., Ren H. (2000). Ethylene oligomerization by diamine iron (II) complexes/EAO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 160, 243-247.
- O'Connor C., Kojima M. (1990). Alkene oligomerization. *Catalysis Today* 6, 329-349.
- Saito H., Inagaki S., Kojima K., Han Q., Yabe T., Ogo S., Kubota Y., Sekine Y. (2018). Preferential dealumination of Zn/H-ZSM-5 and its high and stable activity for ethane dehydroaromatization. *Applied Catalysis A: General* 549, 76-81.
- Stepanov A., Luzgin M., Romannikov V., Sidelnikov V., Paukshtis E. (1998) The nature, structure and composition of adsorbed hydrocarbon products of ambient temperature oligomerization of ethylene of acid zeolite HZSM-5. *Journal of Catalysis* 178, 466-477.
- Suganuma S., Nakamura K., Okuda A., Katada N. (2017). Enhancement of catalytic activity for toluene Disproportionation by loading Lewis acidic nickel species on ZSM-5 zeolite. *Molecular Catalysis* 435, 110-117.

- Triantafyllidis C., Vlessidis A., Nalbandian L., Evmiridis N. (2001). Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 369-388.
- Van der Borgh K., Galvita V., Marin G. (2015). Ethanol to higher hydrocarbons over Ni, Ga, Fe-modified ZSM-5: Effect of metal content. *Applied Catalysis A: General* 492, 117-126.
- Xia W, Wang F., Mu X., Chen K., Takahashi A. (2017). Catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites for conversion of ethanol or ethylene to propylene: Effect of reaction pressure and SiO₂/Al₂O₃. *Catalysis Communications* 91, 62-66.
- Yamamura M., Chaki K., Wakatsuki T., Okado H. (1994). Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization. *Zeolites* 14, 643-649.
- Yocupicio R., Díaz de León J., Zepeda T., Fuentes S. (2017). Study of CoMo catalysts supported on hierarchical mesoporous zeolites for hydrodesulfurization mesoporous zeolites for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 503-520.
- Zhang C., Liu Q., Xu Z., Wan K. (2003). Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* 62, 157-163.