

CONVERSIÓN DE BENCENO DE CORRIENTES PARAFÍNICAS EN REACTORES DE ISOMERIZACIÓN CONTENIENDO CATALIZADORES Pt/WO₃-ZrO₂

V.M. Benitez, C.R. Vera*, J.M. Grau, J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera
*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET),
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina*

Introducción

En todos los países del mundo, incluida la Argentina, se ha iniciado hace años un proceso de mejora de la calidad de los combustibles con objeto de disminuir y eliminar los efectos perjudiciales que los gases de combustión producen al ambiente. Esta mejora tuvo su raíz en los gobiernos de los países desarrollados, que comenzaron a limitar el contenido de ciertos componentes de los combustibles o a prohibirlos completamente para aminorar el impacto que estos producían sobre el medio ambiente. Esta legislación ha afectado a distintos tipos de combustibles y ha motivado cambios profundos en las refinerías que debieron modificar sus procesos para adecuar la calidad de su producción a los nuevos parámetros de calidad. En el caso del combustible diesel por ejemplo, especificaciones cada vez más estrictas en el contenido de azufre han motivado el desarrollo de procesos de ultra hidrodesulfurización (UHDS). Las naftas por su lado han sido quizás el combustible que mayor atención ha concitado de parte de los técnicos ambientalistas en los últimos 15-20 años, focalizándose en ciertos compuestos, objetivo que han ido variando a lo largo de los años, el plomo tetraetilo, el benceno, los aromáticos en general y el MTBE.

Los componentes de la nafta más perjudiciales son los que aportan la mayor parte del octanaje de las mismas. En el caso de la nafta el octanaje es el parámetro principal de calidad pues afecta profundamente el desempeño de los modernos motores de combustión interna. Debido a esto, la disminución o eliminación de componentes prohibidos obliga a la adición de otros que repongan el octanaje perdido. Conviene que el número de octanos sea lo mayor posible porque con mayor octanaje se puede utilizar una mayor relación de compresión en el motor, con lo que se aumenta el rendimiento termodinámico de la combustión. Los principales componentes perjudiciales para la salud son el tetraetilo de plomo, que envía plomo con los gases de escape con perjuicio para la salud humana, el benceno, que es considerado cancerígeno, los hidrocarburos aromáticos pesados que al quemar producen humos compuestos por hidrocarburos poliaromáticos de propiedades cancerígenas y el azufre, que produce lluvia ácida e indirectamente ayuda al aumento de la producción de NOx.

El primer país en establecer que se debían reformular las naftas fue EEUU, mediante el Acta del Aire Limpio (Clean Air Act de noviembre de 1990). El contenido máximo de aromáticos se venía regulando desde los años 80. La Argentina también tomó medidas al respecto. En 1998 la Subsecretaría de Combustibles estableció especificaciones de las naftas en general, estableciendo que tendrían un contenido máximo de plomo de 0,013 g/l, un contenido máximo de benceno en porcentaje en volumen del 4% y un contenido máximo de aromáticos totales en volumen del 45%. El tetraetilo de plomo ya fue eliminado hace varios años y el octanaje que aportaba pasó a ser obtenido por un aumento en la concentración de hidrocarburos aromáticos, dando lugar a las naftas incorrectamente llamadas "ecológicas". Recientemente la resolución 222/2001 de la Secretaría de Energía estableció niveles de benceno, azufre y aromáticos

que son los máximos vigentes a la fecha. Por último, la resolución 398/2003 es la que establece los niveles máximos que se deben alcanzar para los años 2004 y 2006.

Como puede verse, la concentración de benceno e hidrocarburos aromáticos debe ser disminuída en gran medida y deben agregarse otros componentes a la nafta. Estos componentes o aditivos deben ser menos contaminantes y deben aportar el octanaje que se obtenía por la presencia de los hidrocarburos aromáticos. En los últimos años el MTBE que es un aditivo antidetonante de la nafta que gozaba de gran popularidad, comenzó a ser prohibido en EEUU al detectarse la contaminación de napas freáticas desde tanques subterráneos. Esto obliga a los refinadores a buscar otras fuentes de provisión de octanaje, como son por ejemplo el alquilato (e.g. isooctano obtenido desde isobutano y 1-buteno) y las naftas de isomerización (parafinas ramificadas).

La isomerización esquelética de parafinas puede ser catalizada solamente por ácidos fuertes. La primera generación de catalizadores de isomerización estuvo constituída por los catalizadores de Friedel-Crafts, halogenuros de Al, e.g. Cl_3Al , donde la capacidad para isomerizar el n-hexano y el n-octano ha sido demostrada desde 1933. Estos catalizadores de Friedel-Crafts presentaban una actividad elevada a temperaturas comprendidas entre 80 y 100 °C pero eran sensibles a las impurezas y generaban una corrosión importante en las instalaciones. La puesta en marcha de catalizadores, llamados de segunda generación (Pt sobre alúmina) permitió disminuir los problemas de corrosión, de minimizar la sensibilidad al envenenamiento y de este modo se aumentó sensiblemente la duración del catalizador. No obstante, operaban a altas temperaturas, 350 a 500 °C, lo que lleva a una limitación termodinámica de la conversión. Esto condujo al desarrollo de catalizadores bifuncionales de la tercera generación, Pt sobre alúmina clorada, que se caracterizan por una acidez creciente, permitiendo operar a una temperatura que es prácticamente equivalente a la de los catalizadores de Friedel y Crafts. A esta generación pertenecen la mayoría de las plantas operando en el mundo actualmente, siendo el proceso Penex de UOP el de la mayoría de las unidades construídas. Otra innovación la constituyeron los catalizadores zeolíticos que presentan una menor sensibilidad a venenos aunque muestran menor actividad y selectividad. La última generación la constituyen los catalizadores superácidos constituídos por óxidos metálicos de elementos de transición promovidos con oxoaniones ($\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$, $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$) con agregado de Pt para evitar su desactivación. El catalizador basado en $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ constituye la base del proceso Par-Isom de UOP mientras que $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ es el catalizador del proceso EMICT de Exxon. Las ventajas de la isomerización frente al reformado son un mayor rendimiento a isoparafinas debido a la menor temperatura de operación (factor termodinámico) y menores pérdidas por craqueo.

Los procesos basados en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ clorada permiten el mayor índice de octano en un solo paso, pero poseen un costo asociado adicional debido a la necesidad de librar a la alimentación de los venenos del catalizador (agregado de desecadores, unidades deoxo, etc). El catalizador es en su configuración básica no regenerable y debe ser reemplazado completamente luego de 1-2 años de operación. Algunas empresas licencian procesos regenerables con recuperación de actividad por inyección de compuestos clorados, pero esto trae aparejados problemas de corrosión y contaminación. Las otras dos tecnologías (zeolitas y superácidos) se usan principalmente en la actualidad como sustituto de la primera cuando se necesita una mayor producción sin excesivos requisitos de octanaje. Ambas poseen mayor robustez en lo que respecta a la sensibilidad a impurezas y además son regenerables. Los datos indican que la tecnología de superácidos ha superado a la de zeolitas ácidas. Los superácidos pueden operar a menor temperatura y logran una mayor selectividad a isómeros. Sus procesos asociados tienen un costo de instalación bajo y de operación robusta. Para una planta de isomerización de 9000 bpd el proceso Penex cuesta 2.5 millones de dólares más caro que el proceso Par-Isom.

Tabla 1. Cualidades de las tecnologías actuales de isomerización de cortes C₅-C₆.

	Pt/Al ₂ O ₃ clorada	Pt/H-MOR (zeolita)	Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	Pt/WO _x -ZrO ₂
Temperatura (°C)	110-135	245-275	150-180	175-250
Presión (atm)	20-30	15-30	15-20	25-30
H ₂ /hidrocarburo	< 1	> 4	> 6	> 2
WHSV, (h ⁻¹)	----	----	----	1-3
Venenos	Agua < 0.1 ppm, S < 0.5 ppm, CO ₂ (todos irrev.)	Agua < 20 ppm S < 30 ppm (reversible)	Agua, S (reversible)	Agua < 50 ppm, 10-20 ppm óptimo (rev.) S < 0.1 ppm (rev.)
Necesita inyección de Cl y scrubbing cáustico	Sí	No	No	No
Selectividad	Muy buena	Buena	Muy buena	Excelente
No degradabilidad	Buena	Muy buena	Buena	Muy buena
Regenerabilidad	No	Sí	Sí	Sí
RON del producto (sin reciclo, RON 70 en la alimentación)	84.0	79.5	81.7	80-81.5

La principal desventaja de SO₄²⁻-ZrO₂ (SZ) es la posibilidad de que el catalizador se degrade totalmente por pérdida de azufre. Esto puede ocurrir en una excursión de temperatura y especialmente si esta ocurre en presencia de H₂. El catalizador sustituto más prometedor es WO_x-ZrO₂ (tungsteno-zirconia, WZ). Aunque es menos activo (necesita mayor temperatura de operación), WZ no se descompone a altas temperaturas y sólo decae su actividad por excursiones de temperatura mayores a 850 °C. Es más selectivo a isómeros en condiciones comparables de proceso debido a su menor actividad craqueante y la menor inhibición de su función metálica (Pt) permite una menor presión parcial de hidrógeno.

Manejo de benceno en corrientes del isomerizador

Como hemos visto, en los últimos años las refinerías se han enfocado en la reducción del contenido de benceno (Bz) en la gasolina debido a razones ambientales. El Benceno en estas plantas proviene de diferentes unidades aunque el reformado catalítico provee el 50-80% del total. Los porcentajes mas pequeños se presentan en el destilado de la nafta virgen y naftas provenientes del coqueador, FCC y unidades de hidrocrqueo. Una solución usual para reducir el benceno en la corrientes que contribuyen al pool de gasolina es el desvío de la fracción de C₆ de la alimentación del reformador a la unidad de isomerización [1]. El aumento del punto de corte de nafta ligera y pesada en 25-30 °C, elimina benceno y precursores directos (MCP, ciclohexano) contenidos en el corte y los envía al isomerizador. Allí el benceno es hidrogenado y transformado de manera de no provocar una pérdida de octanaje. Otra opción es separar benceno de la corriente de salida del reformador y enviarlo parcialmente al isomerizador. Estas corrientes deben entrar a la unidad de isomerización junto con la fracción parafínica usual C₅-C₆ provenientes de otras fuentes.

La situación a encontrar entonces en nuevas configuraciones de proceso que hacen interactuar de manera no usual al reformador y al isomerizador, es que la unidad de isomerización deba tratar con una alimentación parafínica con cantidades variables de benceno. Este benceno es deseable que sea completamente transformado en compuestos no contaminantes de alto número de octano. Las vías posibles de transformación sobre catalizadores bifuncionales metal-ácido se muestran en la Figura 2. La hidrogenación de benceno (Bz) a ciclohexano (CH) sobre los sitios metálicos es rápida

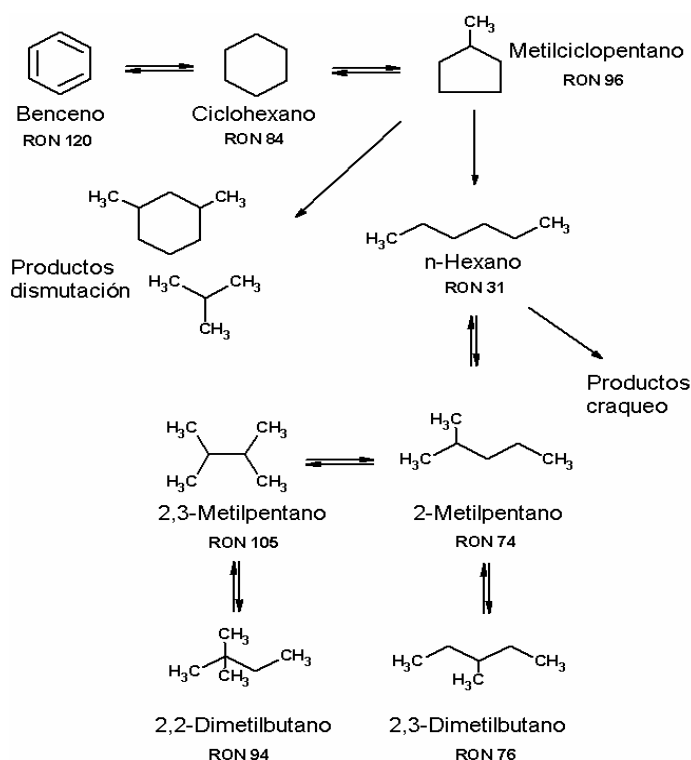


Figura 1. Vías de reacción de hidrocarburos C₆ y valores de RON de mezcla de los productos respectivos.

la contracción de anillo es una reacción deseada. Si el anillo fuera abierto adicionalmente las especies acíclicas producidas deben ser isomerizadas a compuestos altamente ramificados debido al RON demasiado bajo del n-hexano y los metanos monometilados (MP): $RON_{n\text{-hexano}}=31$, $RON_{2\text{-MP}}=74$, $RON_{3\text{-MP}}=76$. Dimethyl butanes (DMB): $RON_{2,2\text{-DMB}}=94$, $RON_{2,3\text{-DMB}}=105$ [2].

Aunque la transformación a MCP podría ser considerada suficiente desde el punto de vista del RON, la apertura de anillo a hexanos es también muy deseada debido a que el MCP y en menor extensión el CH forman carbocationes muy estables los cuales ocupan sitios ácidos sobre el catalizador, los que no pueden utilizarse para isomerización de parafinas. Esto es por lo cual la isomerización de parafinas disminuye y el nivel de naftenos aumenta. Por lo tanto un catalizador que promueva la rápida reacción de ciclohexano a hexano se prefiere a veces cuando el contenido de ciclohexano es alto. Cabe acotar que el efecto de envenenamiento de sitios ácidos es mayor en el caso del benceno y que este debe ser convertido casi totalmente.

La administración de alimentaciones parafínicas conteniendo benceno ha motivado diferentes soluciones. Un proceso patentado por UOP [3] acomoda cantidades variables de benceno (2-25%) en una corriente parafínica y alimenta a una unidad de isomerización por medio de un catalizador Pt/Al₂O₃ operado a mas baja temperatura y localizado en la entrada del reactor. Este catalizador produce la mayor transformación de benceno. La corriente reacciona en la parte restante del reactor sobre un catalizador Pt/SO₄²⁻-ZrO₂. Shimizu et al. [4] han indicado que este catalizador tiene una mejor performance que otros catalizadores de isomerización metal/ácido (Pt/HY or Pt/H-MOR) para la hidrogenación simultánea de benceno y la isomerización de CH. Otro proceso [5] usa un reactor de hidrogenación adicional antes de la unidad de isomerización. El calor de reacción es usado para precalentar la alimentación de la unidad de isomerización donde ocurre la apertura de anillo y la isomerización de alcanos. La opción de hidrogenación – isomerización en un mismo reactor es mas robusto desde el punto de vista del proceso y

y la concentración de productos insaturados intermediarios es despreciable. Con respecto a las reacciones catalizadas por ácido, el anillo de CH puede contraerse y producir metilciclopentano (MCP) y este anillo puede ser abierto produciendo C₆ acíclico. Este último puede ser isomerizado para producir cualquiera de los isómeros de C₆ acíclico, uno de cadena recta, los dos pentanos monometilados o butanos dimetilados.

La conveniencia de ciertas vías de reacción en comparación con otras deben discutirse poniendo atención al número de octano de mezcla (blending RON). El RON de CH y Bz son diferentes ($RON_{CH}=84$, $RON_{Bz}=120$) y la menor contribución de CH debe ser compensada transformándolo a otros compuestos de RON mas alto. MCP tiene un RON de 96 entonces

elimina un paso de proceso pero requiere catalizadores que no sean muy sensibles a benceno. Por ejemplo el catalizador del proceso Penex es degradado por la hidrogenación exotérmica de benceno si su concentración es alta. El uso de este catalizador requiere la hidrogenación de benceno en un paso previo. Zeolitas y catalizadores superácidos son menos sensibles. Temperaturas más altas que 250-300 °C resultan adversas para la transformación de benceno a ciclohexano (ver Figura 2) aunque se favorece la relación molar MCP/CH. Bajas temperaturas también favorecen la relación molar iso/normal de la fracción acíclica C₅-C₆ e incrementa la producción de parafinas ramificadas y la ganancia de puntos de RON. La existencia de reacciones simultáneas sobre catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones ha sido recientemente estudiado por Watanabe et al. [6] para el caso de isomerización/HDS sobre Pt/SZ.

Se estudia en este trabajo la posibilidad de realizar la transformación de benceno contenido en alimentaciones parafínicas sobre catalizadores de Pt/WZ en el mismo reactor de isomerización y en condiciones de reacción de isomerización. Se espera determinar adicionalmente el efecto del benceno sobre la performance del catalizador en la reacción principal de isomerización. La influencia de diferentes condiciones de preparación, pretratamiento (calcinación a diferentes temperaturas) y temperaturas de reacción es especialmente estudiado. Su rol en la actividad de las funciones ácidas y metálicas, la conversión de benceno y la producción de isoparafinas y MCP es especialmente discutido.

Experimental

Catalizadores: se preparó Zr(OH)₄ mediante la hidrólisis y precipitado de oxiclورو de zirconio (Strem Chem., 99.9998%) con NH₄OH concentrado. Tungsteno-zirconia, WO₃-ZrO₂ (WZ) se obtuvo mediante impregnación con exceso de solución de metatungstato de amonio [(NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀·nH₂O)] (Fluka, 99.9%) previamente estabilizada a pH=6 durante una semana y con una concentración adecuada (para lograr un 15% de W sobre el catalizador final). Luego de la impregnación, el catalizador fue secado en estufa a 110 °C durante 12 horas. Porciones del catalizador fueron calcinadas a 500, 600, 700 y 800 °C durante 2 h en corriente de aire (10 ml min⁻¹). El soporte WZ fue entonces impregnado con una solución de ácido cloroplátinico (Strem Chem., 99.9%). El volumen de impregnación y la concentración de la solución fueron ajustados para lograr un 1% final de Pt en el catalizador. Un catalizador Pt/Al₂O₃ (1% Pt) fue preparado mediante impregnación a humedad incipiente de un soporte de γ-Al₂O₃ (Ketjen CK-300) y calcinación a 500 °C en aire. Antes de las reacciones test los catalizadores fueron reducidos a 500 °C en corriente de hidrógeno (10 ml min⁻¹).

Reacciones test: Hidrogenación-isomerización de benceno: la reacción fue llevada a cabo en las siguientes condiciones: presión = 0.1 MPa, temperatura reacción = 250 °C, masa catalizador = 30 mg, relación molar H₂:Bz = 6, caudal de Bz = 0.5 ml h⁻¹, caudal de H₂ = 30 ml min⁻¹.

Isomerización de hexano:benceno: esta reacción se utilizó con el fin de estudiar la performance del catalizador al realizar todas las reacciones de interés de forma simultánea: isomerización de parafinas cortas, hidrogenación de Bz a CH, isomerización de CH a MCP, apertura de anillo de CH y MCP. Se utilizó como mezcla modelo una mezcla de n-hexano:benceno (85:15 en peso). Las condiciones de reacción fueron: presión total = 0.1 MPa, temperatura de reacción = 250 °C, masa de catalizador = 30 mg, relación molar H₂:mezcla = 6, caudal de mezcla = 0.5 ml h⁻¹, caudal de H₂ = 30 ml min⁻¹.

Termodesorción programada de benceno, ciclohexano y metilciclopentano: 50 mg del catalizador calcinado a 800 °C (supuestamente de mayor cantidad de sitios ácidos

fuertes) se impregnaron luego de deshidratar la muestra a 400 °C y enfriar en aire seco. La muestra se estabilizó en flujo de N₂ a 50 °C y luego se midió la cantidad de Bz, CH y MCP desorbidos al calentar hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹.

Resultados y discusión

Tabla 2. Propiedades de los catalizadores. Capacidad de quimisorción de hidrógeno, superficie específica (S_g) y acidez total y fuerte (desorción de piridina a T > 450 °C).

Catalizador	H/Pt	S _g , m ² g ⁻¹	Acidez, μmol g ⁻¹	
			Total	Fuerte
PtAl	60.1	195	-----	-----
PtWZ500	22.8	110	25	1.2
PtWZ600	0.0	89	62	1.0
PtWZ700	0.0	63	85	4.8
PtWZ800	0.0	39	120	17.0
PtAl + PtWZ800	40.5	115	-----	-----

En la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas de los distintos catalizadores. Temperaturas crecientes de calcinación del catalizador PtWZ producen la caída de la capacidad de quimisorción de hidrógeno debido a la interacción del Pt con el soporte. Producen también una pérdida de área específica debida a la sinterización del óxido de zirconio. La calcinación a altas temperaturas es absolutamente necesaria para lograr un desarrollo adecuado de la población de sitios ácidos totales y de acidez fuerte, que intervienen en la isomerización.

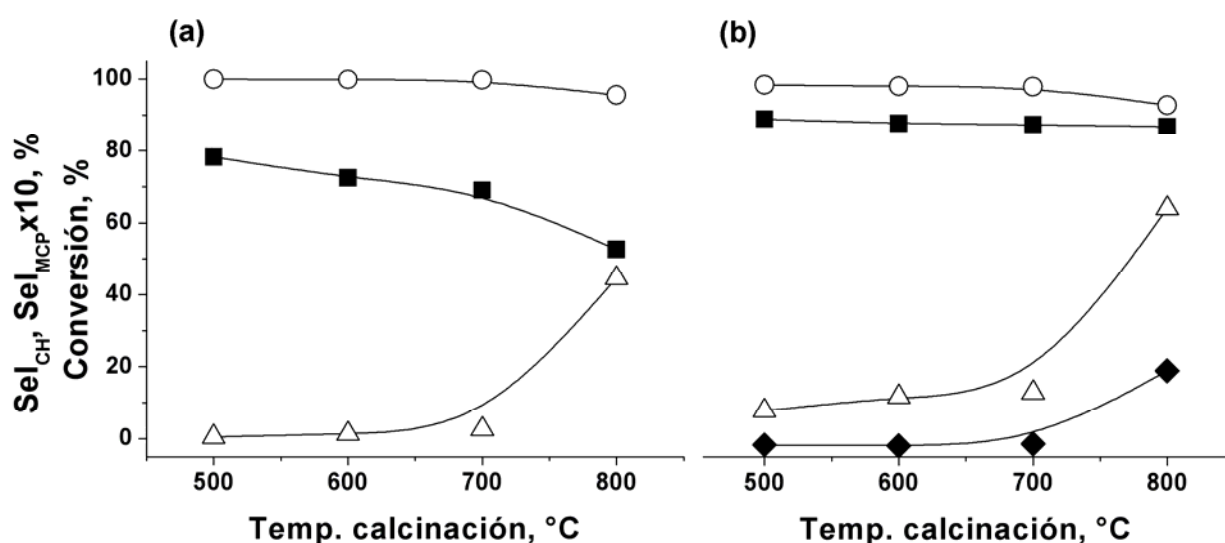


Figura 2. Influencia de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/WO₃-ZrO₂. (a) Reacción de Bz puro. (b) Reacción de una mezcla Hex:Bz (85:15). (■) Conversión de Bz. (Δ) Selectividad a MCP (x10). (○) Selectividad a CH. (◆) Conversión de Hex.

Los resultados de hidrogenación-isomerización de benceno puro y de una mezcla benceno:hexano pueden verse en la Figura 2. La conversión disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Esto es, la capacidad hidrogenante de la función metálica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. En trabajos anteriores hemos indicado que este efecto no se debe a una variación del tamaño de partícula sino a un aumento de la interacción de las partículas de Pt con el soporte que se traduce en una disminución de la densidad electrónica y a la aparición de Pt^{δ+} [7]. La disminución de la capacidad hidrogenante corre paralela al aumento de la concentración de sitios ácidos

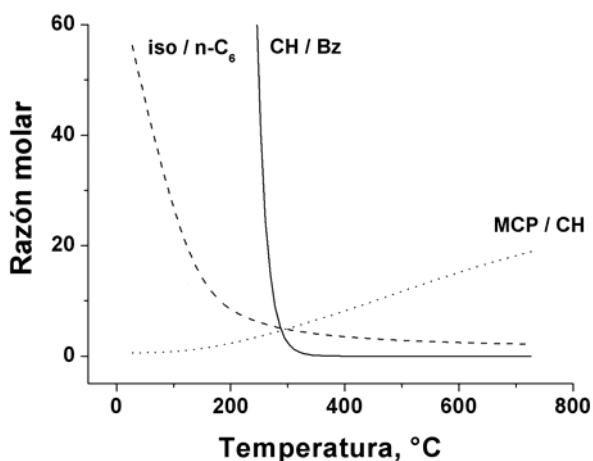


Figura 3. Razones molares de equilibrio termodinámico.

fuertes, responsables de la isomerización esquelética [8]; en este caso, de la contracción del anillo de CH a MCP.

Si bien el aumento relativo de la selectividad a MCP con el incremento de temperatura es notable desde 500 a 800 °C el valor absoluto es bajo, a pesar que la termodinámica favorece al MCP sobre el CH ($MCP/CH \approx 5$) (ver Figura 3). Esto indica que la conversión a MCP está limitada cinéticamente lo cual podría solucionarse aumentando la temperatura de reacción o aumentando el tiempo de residencia. La primera opción podría sin embargo limitar termodinámica la primera etapa de conversión de Bz a CH.

La conversión total en la mezcla benceno:hexano es mayor que en el caso del benceno puro aunque la selectividad a MCP sigue siendo relativamente baja. La mayor conversión puede deberse al aumento del tiempo de contacto W/F, que favorece tanto al aumento de la conversión de Bz a CH como al aumento de CH a MCP. También es posible que la dilución reduzca la saturación de los sitios activos con benceno. Se ha reportado [9] que el benceno se quimisorbe fuertemente sobre la superficie de $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ y que bloquea sitios activos a temperaturas medias de reacción. El test de desorción a temperatura programada de benceno confirma que el benceno se quimisorbe fuertemente. Se desorbe en un 62% entre los 50 y 100 °C mientras que el 38% remanente permanece quimisorbido y se desorbe en dos picos de áreas casi iguales situados a 330 y 438 °C.

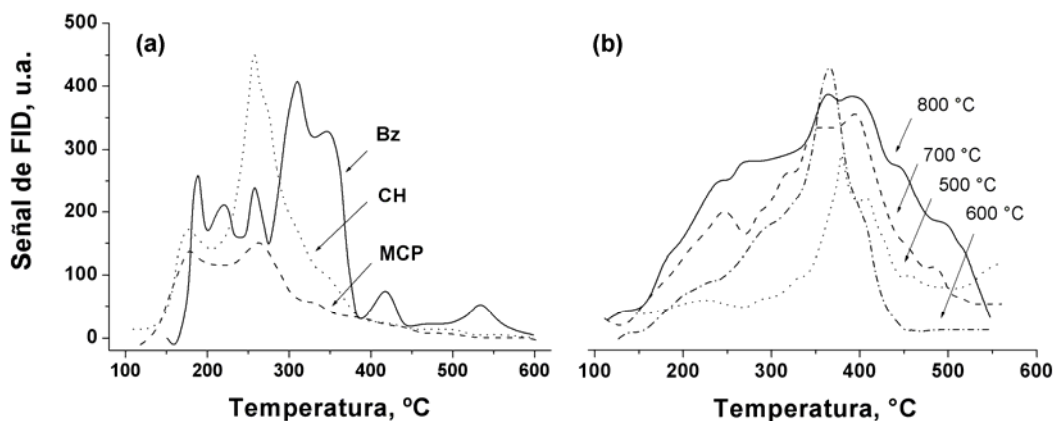


Figura 4. Resultados de desorción a temperatura programada de hidrocarburos (a, catalizador PtWZ calcinado a 800 °C) y de piridina (b).

En los productos de reacción correspondientes a los resultados de la Figura 2 no se observa una

disminución del contenido de (Bz + CH + MCP) respecto de la mezcla original, lo que indica que no ocurre apertura de anillo. Esto va en detrimento de la conversión del benceno ya que la apertura y transformación de las especies cíclicas C_6 está desplazada termodinámica hacia la formación de productos debido al gran número de isómeros acíclicos existentes. De todas maneras la conversión a isómeros ramificados de realizarse la apertura del anillo resulta en un producto de RON inferior de no producirse una extensa isomerización esquelética (RON=88.2 para mezcla de 1-MP, 2-MP, 2,2-DMB y 2,3-DMB, equimolecular).

Los resultados de la Figura 2 indican que la conversión de n-hexano a isómeros ramificados es significativa sólo sobre el catalizador calcinado a 800 °C, lo que se atribuye a la aparición de sitios de acidez fuerte que producen la isomerización esquelética de parafinas a temperaturas de calcinación superiores a 700 °C [8]. Al igual que en el caso de la isomerización de CH a MCP la conversión es relativamente baja. El análisis cromatográfico indica que los productos son principalmente 2-metil-pentano y 3-metil-pentano. La selectividad a butanos dimetilados es inferior al 10%. La baja conversión se atribuye en primera instancia al alto contenido de benceno que se quimisorbe sobre los sitios ácidos fuertes y en segunda instancia a condiciones de proceso desfavorables: alta relación H₂/HC, temperatura y tiempo de residencia bajos.

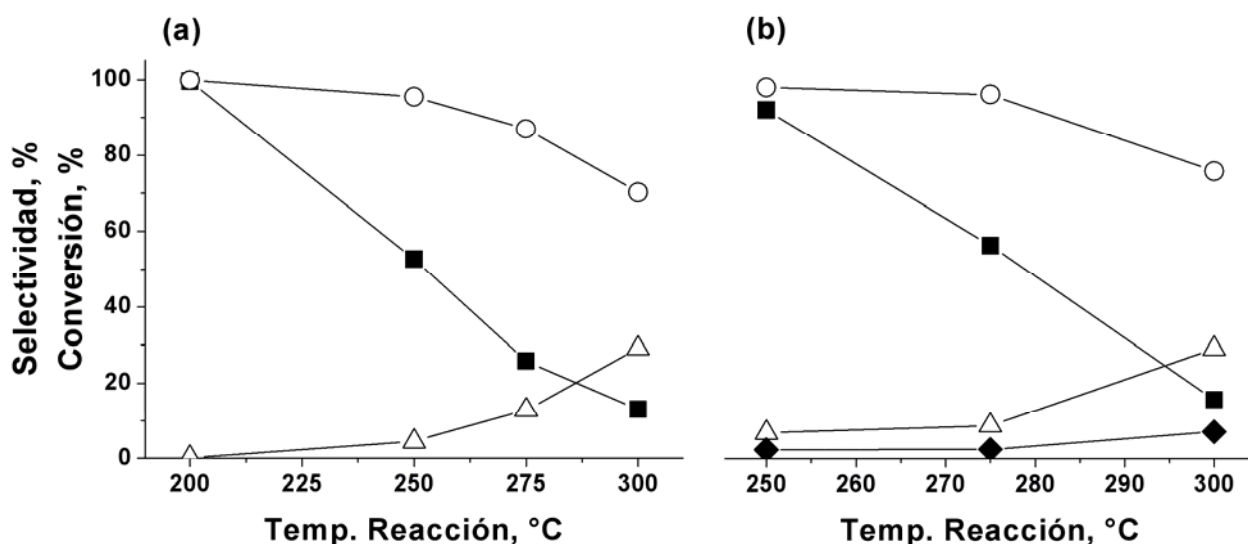


Figura 5. Influencia de la temperatura de reacción. (a) Reacción de benceno puro. (b) Reacción de una mezcla benceno:n-hexano. (■) Conversión de benceno. (Δ) Selectividad a MCP. (○) Selectividad a CH. (◆) Conversión de n-hexano.

Respecto de los contenidos reportados en datos experimentales de patentes [3] contenidos de 3.6% pueden convertirse casi totalmente en el isomerizador operando con un lecho de hidrogenación a 180 °C a la entrada del isomerizador y a temperatura más alta en el resto del lecho. El contenido residual de Bz en estas condiciones es de 0.1%. La misma referencia declama que en ese modo de operación puede manejarse corrientes hasta de 25% de benceno. A la luz de los datos de este reporte se puede apreciar que de no realizarse una conversión casi total en el primer lecho, por ejemplo si el contenido en la alimentación es muy alto, cantidades excesivas de benceno producen una caída drástica de la actividad isomerizante. Resultados adicionales a otras temperaturas, contenido de Bz y utilizando también un catalizador compuesto formado por mezcla de PtWZ calcinado a 800 °C y Pt/Al₂O₃ se incluyen en la Tabla 3.

Se puede observar que para el caso del test de benceno puro como es de esperarse la mayor conversión se logra (para la misma temperatura de reacción) sobre el catalizador conteniendo PtAl y que esta se logra con alta selectividad a CH y con escasa producción de ROPs a excepción de cuando la reacción se lleva a cabo a 300 °C. 250 °C es una temperatura conveniente para realizar la conversión de benceno en mezcla, pero la actividad ácida cae y hay baja conversión de n-hexano.

Tabla 3. Actividad catalítica de catalizador PtWZ calcinado a 800 °C, puro y en mezcla mecánica con Pt/Al₂O₃ (PtAl). Influencia de temperatura de reacción (T_r) y % de Bz. Sel. ROPs = selectividad a productos de apertura de anillo.

Reactivo	T _r , °C	Catal.	Conv. Bz (%)	Sel. MCP	Sel. CH	Sel. ROPs		Conv. Hex.(%)	Sel. Iso.(%)
						C ₆	Iso. C ₆		
Bz	250	PtWZ	52.00	4.80	95.20	-----	-----	-----	-----
Bz	200	PtAl+PtWZ	77.46	0.12	97.28	2.88	0.00	-----	-----
Bz	250	PtAl+PtWZ	72.16	0.92	95.72	3.22	0.00	-----	-----
Bz	275	PtAl+PtWZ	41.52	2.75	93.47	3.77	0.00	-----	-----
Bz	300	PtAl+PtWZ	13.20	7.79	75.21	16.55	0.45	-----	-----
Bz(15%)-Hex.(85%)	300	PtAl+PtWZ	11.75	29.38	69.90	-----	-----	4.90	94.92
Bz(15%)-Hex. (85%)	250	PtWZ	90.00	7.00	93.00	-----	-----	2.30	95.50
Bz(10%)-Hex. (90%)	300	PtWZ	18.53	39.04	60.96	-----	-----	12.72	80.76

CONCLUSIONES

La hidrogenación e isomerización simultánea de benceno presente en corrientes parafínicas puede en principio realizarse en el mismo reactor de isomerización sobre catalizadores del tipo Pt/WO₃-ZrO₂. pero existe un rango muy acotado de condiciones en las cuales esto puede realizarse con buen rendimiento debido a los requerimientos antagónicos de ambas reacciones.

La temperatura de calcinación del catalizador Pt/WO₃-ZrO₂ afecta de manera opuesta a las funciones ácida y metálica. La capacidad hidrogenante del Pt soportado disminuye a temperaturas crecientes debido a la interacción creciente con el soporte mientras que la capacidad isomerizante aumenta debido a la creación de sitios ácidos fuertes.

En las condiciones utilizadas en este trabajo se realiza la conversión del benceno preservando la integridad del anillo logrando la conversión a ciclohexano y metilciclopentano sin producción de isómeros acíclicos de menor índice de RON promedio. La conversión del benceno no es completa (90%) debido en parte a la relativamente alta temperatura de reacción que limita termodinámicamente la transformación a ciclohexano y a la baja conversión a metilciclopentano, a pesar de estar favorecida termodinámicamente. El benceno produce un envenenamiento de los sitios ácidos y produce una caída de la actividad ácida.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado en el marco de los proyectos 14-08282 de la ANPCyT y PEI 6544, 6545, 6546 y 6550 del CONICET.

REFERENCIAS

- [1] Penex-Platforming Sinergy, UOP Bulletin.
- [2] Nikolaou, N., Papadopoulos, C.E., Gaglias, I.A., Pitarakis, K.G., Fuel 83 (2004) 517.
- [3] Blommel; P.G., Gosling, C.D., Wilcher, S.A., United States Patent 5,962,755 (1999).
- [4] K. Shimizu, T. Sunagawa, C.R. Vera, K. Ukegawa, Appl. Catal. A 206 (2001) 79.
- [5] C.D. Low, V.A. Gembicki, C. Hills, R.S. Haizmann, R. Meadow, United States Patent 5,003,118 (1991).

- [6] K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, T. Kimura, *Appl. Catal. A* 276 (2004) 145.
- [7] J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, F.C. Lovey, A.M. Condó, J.M. Parera. *Appl. Catal. A* 265 (2004) 141.
- [8] S.R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Fígoli, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 93.
- [9] C.R. Vera, C.L. Pieck, K. Shimizu, J.C. Yori and J.M. Parera, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 169.