

# INFLUENCIA DE LAS CONCENTRACIONES DE REACTIVOS EN LA CAPACIDAD CATALÍTICA DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETILBENCENO A ESTIRENO

Fecha de Recepción: 30 de junio de 2020 • Fecha de Aceptación: 9 de septiembre de 2020

Jorge Pablo de Celis<sup>1\*</sup>, Ana L. Cukierman<sup>2</sup>, Norma E. Amadeo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química (LIDIQ), Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda, UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domingo, Avellaneda. Buenos Aires. Argentina.

<sup>2</sup>Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE)-Depto. Industrias (FCEyN-UBA). Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup>Laboratorio de Procesos Catalíticos-Depto. Ingeniería Química (FI-UBA).

*\*Autor a quien se debe dirigir la correspondencia  
Correo electrónico: jdecelis@fra.utn.edu.ar*

## RESUMEN

La deshidrogenación oxidativa de etilbenceno es un proceso alternativo promisorio para la producción de estireno, ya que no está limitada por el equilibrio y puede llevarse a cabo a menores temperaturas. Se ha encontrado que los carbones activados pueden emplearse como catalizadores en esta reacción. Sin embargo, un aspecto que requiere un análisis más exhaustivo es la influencia de las variables operativas en la actividad del catalizador. En ese contexto, se estudia la actividad catalítica de muestras de carbón activado mediante el proceso de activación química en atmósfera autogenerada. Se evalúa la incidencia de las concentraciones de oxígeno y de etilbenceno en la actividad catalítica. Paralelamente, se examinan los cambios producidos en la estruc-

tura química, textural y morfológica del material carbonoso durante el proceso de reacción. Se observa que con el aumento de oxígeno, se favorecería la oxidación excesiva de la superficie carbonosa, conduciendo a la disminución de la selectividad a estireno. Por otro lado, el aumento de etilbenceno provoca un descenso en la conversión del mismo, inhibiendo la formación de productos de oxidación total y no afectando sensiblemente la selectividad. Además, se favorecería la formación de productos de condensación oxidativa, afectando las características texturales por el bloqueo parcial de la estructura porosa.

**Palabras clave:** Carbón Activado, Estireno, Deshidrogenación Oxidativa.

## ABSTRACT

The oxidative dehydrogenation of ethylbenzene is a promising alternative process for the styrene production, since it is not limited by equilibrium and can be carried out at lower temperatures. It has been found that activated carbons can be used as catalysts in this reaction. However, an aspect that requires a more exhaustive analysis is the influence of operating variables in the performance of the catalyst. In this context, the catalytic activity of samples developed through the process of chemical activation in a self-generated atmosphere is studied. The incidence of oxygen and ethylbenzene concentrations on catalytic activity is evaluated. At the same time, the changes produced in the chemical, textural and morphological structure of

the carbonaceous material during process are examined. It is observed that with the increase of oxygen, the excessive oxidation of the carbonaceous surface would be favored, leading to a decrease in the selectivity to styrene. On the other hand, the increase in ethylbenzene causes a decrease in its conversion, inhibiting the formation of total oxidation products and not significantly affecting selectivity. In addition, the formation of oxidative condensation products would be favored, affecting the textural characteristics by the partial blockage of the porous structure.

**Key words:** Activated Carbon, Styrene, Oxidative Dehydrogenation.

## INTRODUCCIÓN

La producción de hidrocarburos insaturados tiene gran importancia en el desarrollo de la industria química, ya que son especies reactivas que pueden ser usadas como intermediarios en numerosos procesos químicos. El incremento del costo de energía y la menor disponibilidad de hidrocarburos de bajo costo han constituido la fuerza impulsora para el estudio de nuevos procesos tendientes a lograr mayor selectividad y menor consumo de energía.

El estireno (ET) es uno de los productos intermedios más importantes de la industria petroquímica, debido a su versátil y extendido empleo en la manufactura de plásticos. Se utiliza como materia prima para la producción de numerosos tipos de homopolímeros y copolímeros con propiedades excepcionales empleados en una gran variedad de industrias. El ET se obtiene preferentemente por deshidrogenación directa de etilbenceno (EB), en condiciones de operación que involucran el empleo de temperaturas superiores a los 600°C, óxido de hierro como catalizador y una gran cantidad de vapor de agua con propósitos de calefacción y reducción de la formación de coque. Un proceso alternativo de producción de ET es la deshidrogenación oxidativa (DHO) de EB. En este proceso, la introducción de oxígeno en la reacción produce el hidrocarburo insaturado y agua, alcanzándose ventajas respecto a los procesos tradicionales como el de deshidrogenación directa. La DHO es una reacción irreversible y por lo tanto, la conversión no está limitada por el equilibrio. Además, el proceso es exotérmico en lugar de endotérmico como en la deshidrogenación directa. Por último, las temperaturas de operación empleadas en la DHO pueden ser mucho más bajas. La principal limitación es la formación de productos secundarios, usualmente productos de oxidación total (óxidos de carbono).

El gran desafío que se presenta en este campo es el desarrollo de nuevos catalizadores altamente activos y selectivos. En los últimos años, las investigaciones se han dirigido al estudio y desarrollo de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de alcanos y alquilaromáticos. En este sentido, se han propuesto una gran variedad de sistemas catalíticos, que abarcan desde óxidos semiconductores hasta óxidos ácidos, como alúminas, zeolitas y fosfatos. Asimismo, se detectó un comportamiento característico para los hidrocarburos aromáticos al utilizar catalizadores ácidos. Se encontró que, contrariamente al comportamiento catalítico convencional, la deposición de coque sobre la superficie del catalizador no producía desactivación, sino que, por el contrario, la reacción se activaba. Este comportamiento se atribuyó a la formación de productos de condensación oxidativa del hidrocarburo aromático (PCO) en los sitios ácidos del catalizador.

Estas evidencias han conducido a investigar la potencialidad de emplear carbón activado (CA) como catalizador en procesos de DHO. Una de las principales ventajas que presentan los carbones activados, además de su costo relativamente bajo, de su flexibilidad; es la posibilidad de llevar a cabo el diseño de las matrices de poros de diferentes tamaños que conforman los mismos y la funcionalización de su superficie.

## **OBJETIVOS**

En este marco, el objetivo general de este trabajo es evaluar el desempeño de los carbones activados como catalizadores en la DHO de etilbenceno a estireno, variando las concentraciones de oxígeno y de etilbenceno en la alimentación.

Específicamente se realizaron distintos ensayos catalíticos para estudiar el efecto de la variación de las concentraciones de reactivos (EB y O<sub>2</sub>) sobre la actividad catalítica y las selectividades a ET, CO<sub>2</sub> y CO.

Para ello, se desarrollaron muestras de carbón activado desarrollados en atmósfera autogenerada para ser empleadas como catalizadores en la reacción de DHO.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Preparación de la muestra de Carbón Activado**

Se utilizó como precursor una madera de la familia del algarrobo cuyo nombre científico es *Prosopis juliflora* y vulgarmente conocida como Vinal. Esta especie es oriunda del Chaco argentino que tuvo un gran protagonismo en las culturas aborígenes tanto en materia alimenticia, medicinal como energética. El primer paso consistió en un proceso de acondicionamiento para transformar los trozos de madera en partículas de distintas granulometrías, hasta alcanzar diámetros menores a 0,5mm. Para la obtención de los CAs, se aplicó el proceso de activación química impregnando el vinal con una solución de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) al 50% m/m, de modo de obtener una relación en masa ácido/precursor de 2. Posteriormente, el precursor impregnado se sometió a un proceso de homogeneización mediante mezclado y de calentamiento en estufa a 110°C durante dos horas. El precursor impregnado y pre-tratado se ubicó en un reactor tubular de lecho fijo (Figura 1). El reactor dispuesto en forma horizontal, se calefaccionó mediante un horno eléctrico comandado por un controlador de temperatura de rampa programable. La muestra se calentó a una velocidad de 3° C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura final de 450° C. Esta forma

de activación se llevó a cabo bajo la atmósfera autogenerada en el reactor. El sólido obtenido se mantuvo a esta temperatura durante treinta minutos. Posteriormente, se dejó enfriar hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.

Finalmente, se procedió al lavado y secado del producto obtenido, con un rendimiento global del proceso del 40%.

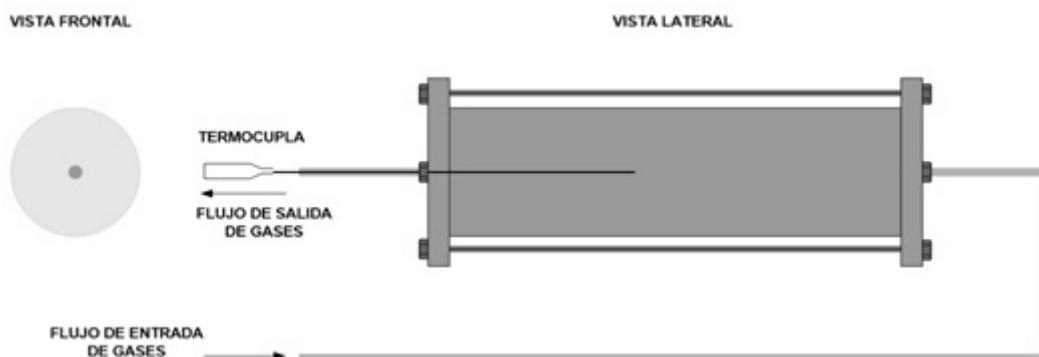


Figura 1: Esquema del reactor tubular empleado para el tratamiento térmico de las muestras de *ProsopisRuscifolia* impregnadas con ácido fosfórico.

### Caracterización de las muestras de Carbón Activado

La caracterización química de las muestras de carbón activado original y usadas en la DHO se llevó a cabo mediante análisis próximo, según normas ASTM, y análisis elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. También, se determinaron el contenido de cenizas para los CAs según normas ASTM.

La determinación del contenido total de grupos funcionales ácidos/polarizables presentes en la superficie de los carbones activados, se llevó a cabo por titulación volumétrica mediante un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (Basso et al., 2002).

Las características texturales de los CAs original y usados en la DHO, se obtuvieron a partir de la determinación de las isotermas de adsorción de  $N_2$  (-196 °C), empleando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 y se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de los CAs. El volumen total de poros ( $V_T$ ) se calculó a partir del volumen de  $N_2$  adsorbido a la máxima presión relativa ( $p/p_0=0,99$ ). Los volúmenes de microporos ( $V_m$ ) y de mesoporos ( $V_M$ ), y el radio medio de poros ( $r$ ) se evaluaron según el procedimiento detallado en la literatura (Basso et al., 2002). Además, se calculó el tamaño medio de microporos,  $L_0$  (en nm), empleando la ecuación de Stoeckli et al. (1990), donde  $L_0 = 10,8 / (E_0 - 11,4)$ , válida para valores de energía característica ( $E_0$ ) en el rango comprendido entre 20 y 42 kJ/mol. El área externa ( $A_{EXT}$ ), correspondiente a la superficie no microporosa, se evaluó mediante el método  $a_s$  (Carrot et al., 2006; Girgis et al., 2007).

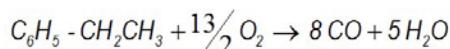
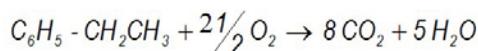
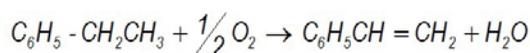
La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

### Ensayos de evaluación catalítica.

La reacción de DHO se estudió en un reactor de lecho fijo, ubicado en forma vertical dentro de un horno eléctrico y conectado a un sistema de flujo para la circulación de reactivos y productos. El EB se alimentó al reactor por arrastre en una corriente de aire diluido con nitrógeno que burbujeaba a través de un saturador. La relación EB/O<sub>2</sub> en la alimentación se controló ajustando tanto la temperatura del saturador como el caudal de nitrógeno. Dado que la reacción es exotérmica y con el fin de evitar gradientes de temperatura en el reactor, se diluyó el catalizador con partículas de vidrio en relación catalizador /vidrio de 1/5. En todos los ensayos se utilizó N<sub>2</sub> como inerte. La composición de la alimentación y del efluente se determinó por cromatografía gaseosa en línea, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard con columnas de HP INNOWAX de polietilenglicol. Los ensayos se llevaron a cabo en las condiciones operativas que se detallan en cada sección.

Los principales productos obtenidos fueron estireno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. También se detectaron trazas de tolueno y benzaldehído.

Las principales reacciones involucradas en la DHO de EB a ET son:



El comportamiento catalítico de los CAs en la reacción de DHO se evaluó en los siguientes términos:

Conversión de EB:  $X = \frac{F_{EBe} - F_{EB}}{F_{EBe}}$

Rendimiento a ET:  $R = \frac{F_{ET}}{F_{EBe}}$

Selectividad a ET:  $S_{ET} = \frac{F_{ET}}{F_{EBe} - F_{EB}}$

Selectividad a CO<sub>2</sub>:  $S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{(F_{EBe} - F_{EB}) \cdot 8}$

Selectividad a CO:  $S_{CO} = \frac{F_{CO}}{(F_{EBe} - F_{EB}) \cdot 8}$

Variación de peso:  $\Delta W = \frac{\text{Peso final del catalizador } r - \text{Peso inicial del catalizador } r}{\text{Peso inicial del catalizador } r} \cdot 100$

donde:  $F_{EBe}$  es el flujo molar de EB a la entrada del reactor,  $F_{EB}$ , el flujo molar de EB a la salida del reactor,  $F_{ET}$  el flujo molar de ET a la salida del reactor,  $F_{CO_2}$  el flujo molar de  $CO_2$  a la salida del reactor y  $F_{CO}$  el flujo molar de CO a la salida del reactor.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo mediante distintas series experimentales. En cada una de ellas se estudió el efecto producido en la actividad catalítica debido a la modificación de una variable operativa, manteniendo constante el resto de las condiciones. Los resultados informados corresponden a aquellos medidos en el estado estacionario.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

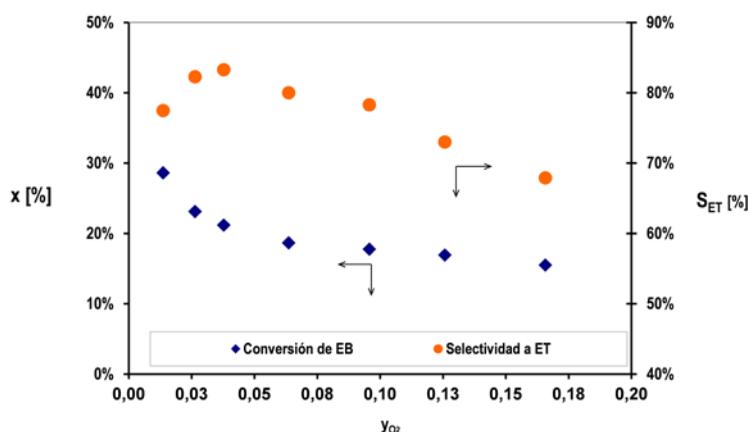
Para analizar la influencia de la composición de oxígeno en el desempeño del carbón activado desarrollado en atmósfera autogenerada (CAA) en la DHO, se llevaron a cabo ensayos de reacción de acuerdo a las condiciones que se detallan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de operación empleadas en las experiencias de DHO, empleando el carbón activado sintetizado en atmósfera autogenerada CAA.

Parámetro	
Masa de carbón activado [g]	0,3-0,6
Fración molar de $O_2$ [%]	1 - 17
Fración molar de EB [%]	1
Caudal [ml / min]	290-600
Diámetro promedio de partícula [ $\mu m$ ]	$\leq 450$
Temperatura de reacción [ $^{\circ}C$ ]	350
$\tau$ [g. min / ml]*	0,001

\*  $\tau$ : tiempo de residencia [Masa catalizador / Caudal volumétrico]

En la Figura 2 se presentan los resultados de la conversión de EB y la selectividad a ET para diferentes composiciones de oxígeno en la alimentación a tiempo de residencia constante.



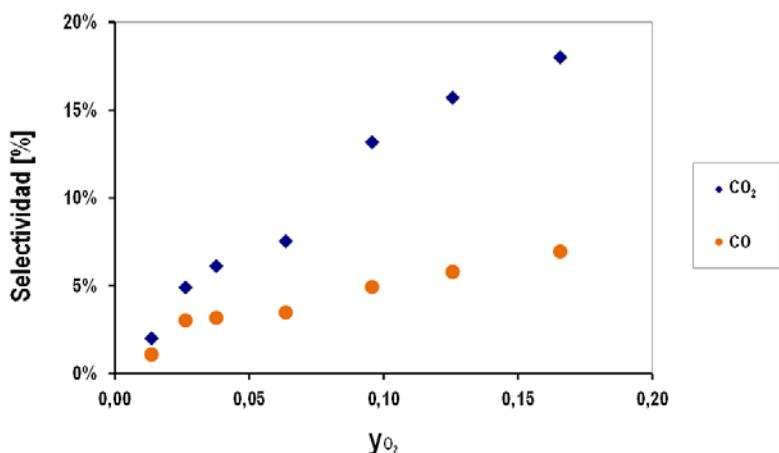
**Figura 2.** Efecto de la variación de la concentración de oxígeno en la corriente de alimentación al sistema de reacción sobre la conversión de EB y la selectividad a ET.

Se puede apreciar una disminución progresiva en la conversión de EB con el aumento de la concentración de  $O_2$ , siendo más acentuada a bajas concentraciones. En ese sentido, cuando se incrementa dicha concentración en más de diez veces, la conversión disminuye un 45%. En cambio, la selectividad a estireno presenta un máximo a bajas concentraciones de oxígeno para luego disminuir a concentraciones mayores.

Los resultados observados indican que a bajas concentraciones de oxígeno se favorecería la formación de estireno, probablemente asociada al desarrollo de funcionalidades oxigenadas activas en la reacción, sobre la superficie del carbón activado. Con el incremento de la concentración de oxígeno en el sistema de reacción, se produciría un exceso estequiométrico del mismo que favorecería la oxidación excesiva de la superficie carbonosa, conduciendo a la disminución de la selectividad a ET. Esto provocaría un mayor desarrollo de funcionalidades con características fuertemente ácidas, conformando sitios que no son activos en la DHO y que promueven la formación de productos de oxidación total. Tagaway colaboradores (1983) estudiaron catalizadores ácidos y concluyeron que las reacciones de combustión se atribuirían a la oxidación de los compuestos carbonosos depositados, fundamentalmente, en los sitios de mayor acidez sobre la superficie del sólido.

Las muestras de carbón activado mostraron que a una fracción molar de  $O_2$  de 0,064, el aumento de masa del catalizador fue del 4,6% mientras que para 0,01 el aumento de masa fue del 6,7%. Esto indica que la deposición de productos de condensación oxidativa (PCO) disminuye con el aumento de la fracción molar de oxígeno en la alimentación que ingresa al reactor. Probablemente, la gasificación de los PCO depositados en la superficie del carbón activado y del propio catalizador aumentaría con la mayor composición de oxígeno en el sistema de reacción, sugiriendo una competencia entre la deposición de PCO y la gasificación.

En la Figura 3 se representan las selectividades de dióxido de carbono y monóxido de carbono en función de la fracción molar del oxígeno en la corriente de alimentación.

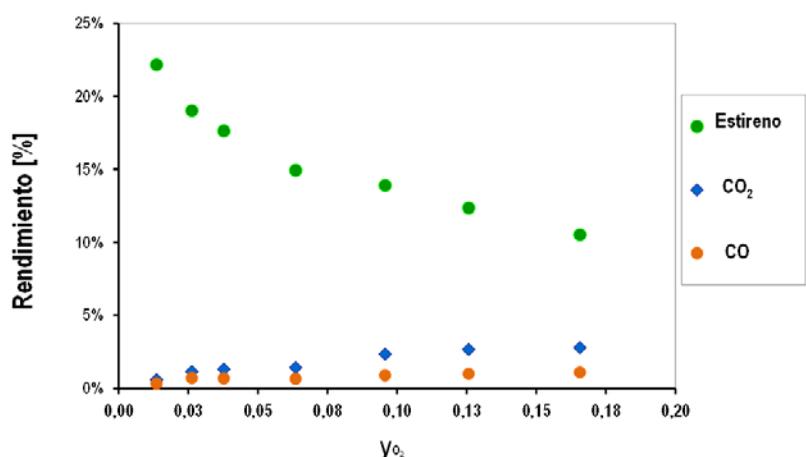


**Figura 3.** Efecto de la variación de la concentración de oxígeno en la corriente de alimentación al sistema de reacción sobre las selectividades a  $CO_2$  y  $CO$ .

Los productos de oxidación total,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , aumentaron sensiblemente con el aumento de la fracción molar de  $\text{O}_2$ , probablemente debido no sólo a la combustión de EB y ET sino también a la gasificación de los PCO. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para carbones activados y catalizadores ácidos (Kurakami, 1982; Pereira et al., 2000).

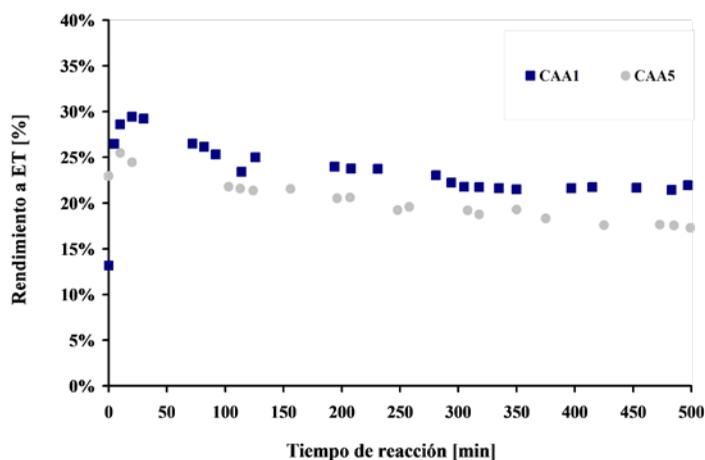
La selectividad a  $\text{CO}_2$  resultó muy superior a la de  $\text{CO}$  al incrementar la concentración de  $\text{O}_2$ . Por lo tanto, el aumento de la concentración de oxígeno favorece claramente la formación de  $\text{CO}_2$ , indicando que la oxidación completa es más relevante que la oxidación incompleta. Cuando se incrementó en más de diez veces la concentración de oxígeno, la selectividad de  $\text{CO}_2$  aumentó nueve veces, mientras que la selectividad de  $\text{CO}$  aumentó en un factor igual a siete.

En la Figura 4 se presentan los rendimientos a ET,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  para diferentes composiciones de oxígeno, a tiempo de residencia constante. En dicha figura se observa que el rendimiento a estireno disminuye acentuadamente con el incremento de la fracción molar del oxígeno, con lo que el aumento en la selectividad a estireno, a bajas fracciones molares de  $\text{O}_2$ , no compensaría la caída en la conversión de EB. Por otro lado, se incrementan levemente los rendimientos a  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  al aumentar la concentración de oxígeno en la alimentación.



**Figura 4.** Efecto de la variación de la concentración de oxígeno en la corriente de alimentación al sistema de reacción sobre los rendimientos a ET,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ .

Para profundizar el análisis del efecto causado por la modificación de la concentración de oxígeno sobre la actividad catalítica del carbón activado en la DHO, en la Figura 5 se presentan comparativamente los rendimientos a ET en función del tiempo de reacción, para el CAA, empleando dos concentraciones diferentes de oxígeno, 1% (CAA1) y 5% (CAA5).



**Figura 5.** Evolución temporal del rendimiento a ET para la muestra CAA1 ( $y_{O_2} = 0,01$ ) y para la muestra CAA5 ( $y_{O_2} = 0,05$ ). Condiciones operativas:  $y_{EB} = 0,01$ , temperatura =  $350^{\circ}\text{C}$  y  $\tau = 0,001$  min.g/ml.

Las muestras CAA1 y CAA5 exhibieron un pronunciado ascenso en el rendimiento a estireno en los primeros instantes de la reacción para luego descender levemente, alcanzando la estabilidad luego de 300 minutos. El rendimiento final fue superior para la muestra ensayada a la menor concentración de oxígeno. Además, la muestra CAA1 presentó valores de selectividades a CO y  $\text{CO}_2$  de 1 y 1,8%, respectivamente, luego de 500 minutos de reacción. Por otra parte, la muestra CAA5 mostró valores superiores en las selectividades a productos de oxidación total; éstos fueron de 18% para el CO y 3% para el  $\text{CO}_2$ .

El análisis elemental (en base seca y libre de cenizas) de los carbones activados CAA1 y CAA5, usados como catalizadores en la reacción de DHO, se presenta en la Tabla 2. Además, en la misma, se muestra la variación de masa experimentada por los mismos después de la reacción.

**Tabla 2.** Análisis elemental de los CAs y variación porcentual del peso de los usados (CAA1 y CAA5).

Muestra	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]*	$\Delta W$ [%]
CAA	88,0	2,4	0,2	9,4	-----
CAA1	83,0	2,1	0,2	14,6	6,7
CAA5	81,2	2,1	0,2	16,5	4,8

\* Estimado por diferencia.

Se pueden apreciar las modificaciones introducidas en las composiciones elementales de los CAs, como consecuencia de la reacción de DHO. Las muestras usadas CAA1 y CAA5 presentaron un descenso en el contenido de carbono y consecuentemente un aumento en el contenido de oxígeno, con respecto al CAA. También, se observaron incrementos de masa para ambos carbones activados, siendo superior para la muestra CAA1.

En la Figura 5 se observa un incremento inicial en los rendimientos a ET para ambas muestras.

Este estaría relacionado con la conformación de una nueva superficie activa por la deposición de PCO, en concordancia con el aumento de masa observado. Una vez alcanzado el estado estacionario la deposición de coque parecería compensarse con la gasificación del mismo, en concordancia con lo informado por Pereira et al. (2000).

Según Lisovskii y Aharoni (1994), los roles principales del oxígeno son intervenir en la remoción de los hidrógenos del radical alquílico del EB formando el enlace olefínico, tomar parte relevante en la formación de PCO y en la combustión de los mismos. El oxígeno participaría en la conformación de una nueva superficie con características químicas sustancialmente diferentes, como se evidencia en la distribución de grupos funcionales oxigenados superficiales que se presenta en la Figura 6.

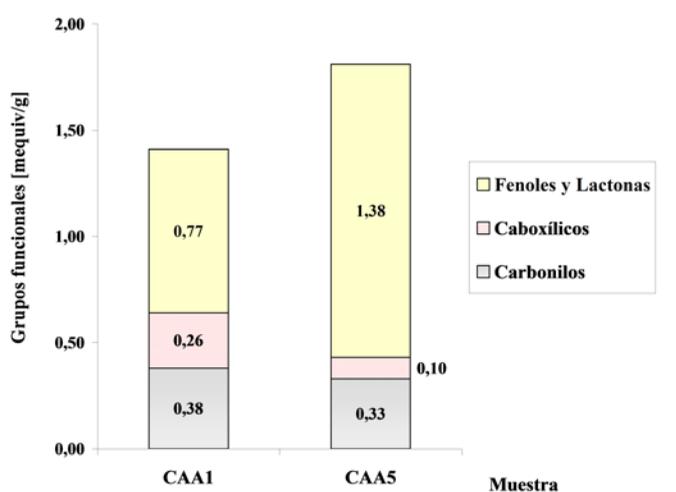


Figura 6. Contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales en las muestra CAA1 y CAA5.

El contenido de Grupos Funcionales Oxigenados Totales ( $G_{FOT}$ ) fue superior para la muestra evaluada a la mayor concentración de oxígeno. En particular, esta muestra presentó un mayor contenido de grupos fenoles y lactonas, siendo casi el doble del determinado para el CAA1. Esto estaría indicando que el mayor contenido de oxígeno en la alimentación favorece el desarrollo de estas funcionalidades superficiales, que no son activas en la DHO de EB.

Los grupos lactonas tienden a eliminarse en forma de  $CO_2$  en las condiciones operativas de la reacción, confirmado por varios autores mediante espectros de temperatura programada de desorción (TPD) aplicado a materiales carbonosos (Whitehurst, 1995; Zielke et al., 1996; Pereira et al., 1999). Posiblemente, la atmósfera oxidante más severa favorece la formación de estos grupos superficiales y su posterior descomposición térmica. En cambio, el contenido de grupos carboxílicos correspondiente a la muestra CAA5 es inferior al presentado por el carbón activado CAA1.

La temperatura de reacción empleada en la reacción promueve la descomposición térmica de estos grupos superficiales (Pereira et al., 1999), pero la atmósfera oxidante más severa favorecería aún más la descomposición de los mismos.

El contenido de grupos carbonilos para la muestra CAA5 se modificó muy levemente respecto al de la muestra CAA1, que serían parcialmente responsables en las diferencias encontradas en el rendimiento a ET para ambas condiciones operativas (Figura 5).

También, se produjo un descenso en los PCO depositados sobre la superficie del carbón con el aumento de la concentración de oxígeno (Tabla 2). La menor variación de masa determinada para la muestra CAA5 contribuiría al descenso en el rendimiento a ET observado, en relación a la muestra CAA1. Las características texturales para ambas muestras, CAA1 y CAA5, como así también las correspondientes al carbón activado original, CAA, se presentan en la Tabla 3.

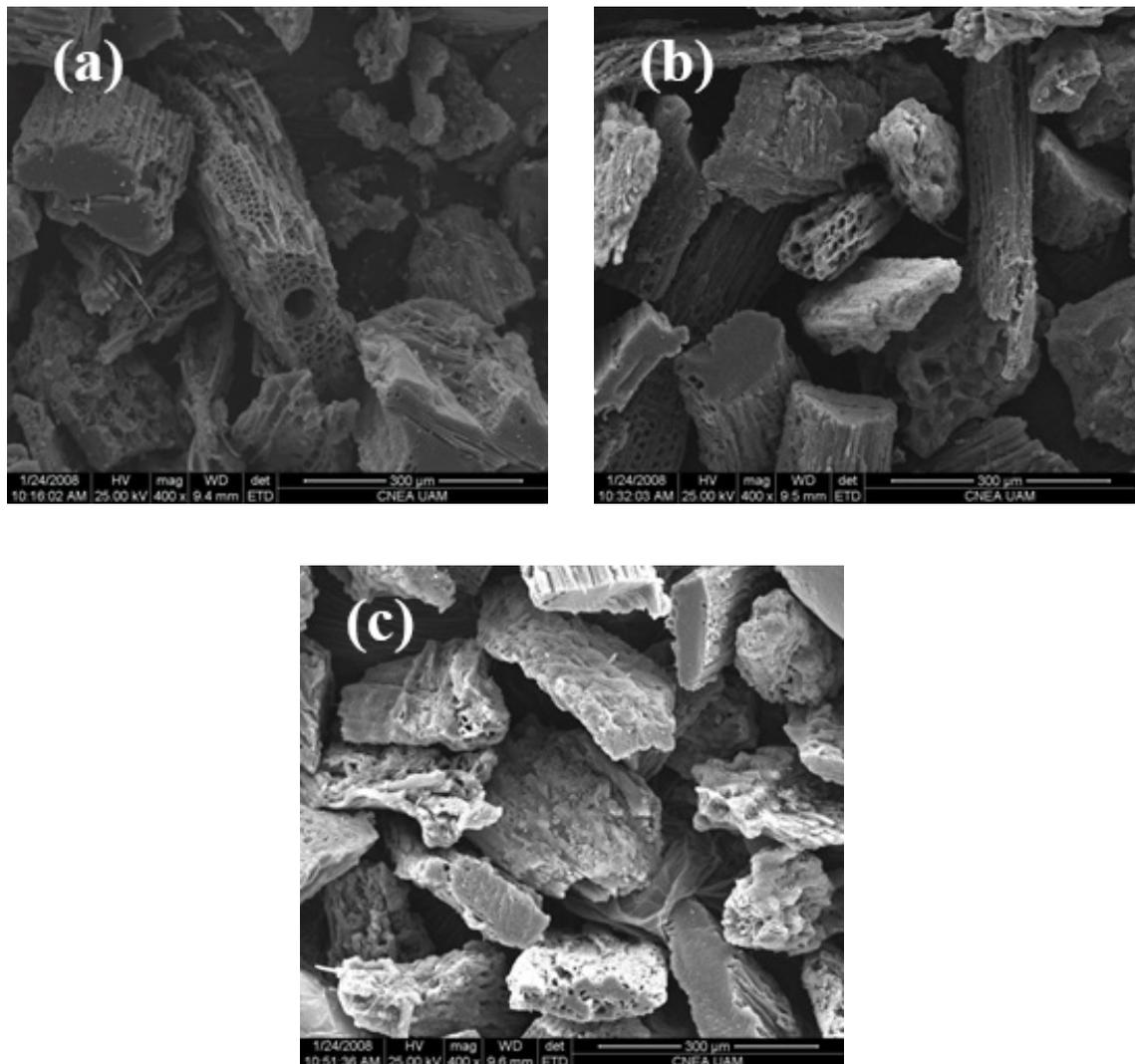
**Tabla 3.** Propiedades texturales de los carbones activados CAA, CAA1 y CAA5.

<b>Parámetro</b>	<b>CAA</b>	<b>CAA1</b>	<b>CAA5</b>
<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	2281	933	932
<b>A<sub>EXT</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	622	319	363
<b>V<sub>T</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	1,73	0,75	0,78
<b>r [Å]</b>	15	16	17
<b>V<sub>micro</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	1,16	0,48	0,52
<b>V<sub>meso</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	0,57	0,27	0,26
<b>L<sub>0</sub> [Å]</b>	8	9	9
<b>V<sub>0,1</sub> / V<sub>0,95</sub> [%]</b>	54	50	50

Las características texturales de la muestra CAA1 no presenta variaciones significativas respecto a la muestra CAA5. El área externa correspondiente a la muestra CAA5 es ligeramente superior a la del carbón activado CAA1; el volumen de microporos y el radio medio de poros también muestran un comportamiento similar. Estos resultados permiten inferir que la modificación de la concentración de oxígeno, no introdujo cambios relevantes en las características texturales finales de ambas muestras.

Sin embargo, se observó un cambio muy pronunciado en los parámetros texturales obtenidos para ambos carbones, usados en la DHO, respecto del carbón activado original CAA. A partir de los mismos se aprecia claramente la disminución del área BET, del área externa, el volumen total de poros, el volumen de micro y mesoporos como así también del porcentaje de la microporosidad más estrecha. En cambio, se produjeron aumentos leves del radio medio de poros y del tamaño de microporos. Todo esto evidencia el bloqueo parcial de la estructura porosa, como así también que, en las condiciones ensayadas, se favorece la formación de una estructura más abierta con poros de mayor diámetro. El comportamiento diferente de ambas muestras está probablemente muy asociada a las diferencias encontradas en las funcionalidades oxigenadas superficiales.

La micrografía SEM correspondiente a la muestra CAA5 se presenta en la Figura 7c y, con propósitos comparativos, se incluyen también las micrografías correspondientes al carbón activado original CAA (Figuras 7a) y la muestra CAA1 usada en la DHO (Figura 7b).



**Figura 7.** (a) Micrografía SEM del carbón activado CAA, (b) Micrografía SEM del carbón activado CAA1 y (c) Micrografía SEM del carbón activado CAA5. Magnificación: x 400.

En estas micrografías pueden apreciarse las modificaciones producidas en las características morfológicas del carbón activado desarrollado luego de su empleo en la DHO, al incrementar la concentración de oxígeno en la reacción. El deterioro superficial se incrementa fuertemente con el aumento de la fracción molar del  $O_2$  ocasionado por el doble efecto, la deposición de PCO y la gasificación del sólido. Como ya se ha señalado, la micrografía correspondiente a la muestra CAA permite distinguir la estructura original del precursor lignocelulósico, mientras que la correspondiente a la muestra CAA1 usada en la DHO presentó el colapso parcial de la estructura original y el desmejoramiento superficial sufrido como consecuencia de la reacción.

Al aumentar la concentración de oxígeno en la reacción, el daño fue superior como puede apreciarse en la micrografía correspondiente a la muestra CAA5 (Figura 7c).

## EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ETILBENCENO

Los ensayos catalíticos para analizar la influencia de la composición de etilbenceno en la alimentación se llevaron a cabo en estado estacionario de acuerdo a las condiciones que se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación empleadas en las experiencias de DHO, empleando el CAA.

Parámetro	
Masa de carbón activado [g]	0,3
Concentración de O <sub>2</sub> en la alimentación [% v/v]	2,6
Fracción molar de EB [%]	0,3 – 2,2
Caudal [ml / min]	300
Diámetro promedio de partícula [μm]	≤450
Temperatura de reacción [°C]	350
τ [g. min / ml]*	0,001

\* τ: tiempo de residencia [Masa catalizador / Caudal volumétrico]

La conversión de EB y la selectividad a ET en la DHO, empleando diferentes concentraciones de EB en la corriente de alimentación al reactor, se presenta en la Figura 8.

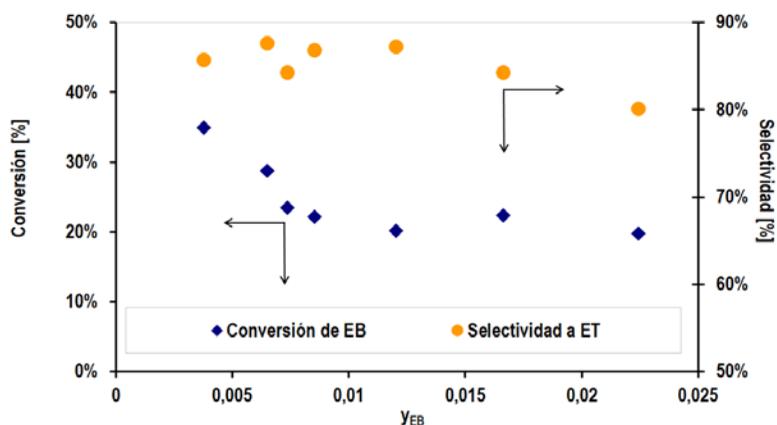


Figura 8. Efecto de la variación de la concentración de EB sobre la conversión y la selectividad a ET.

La conversión desciende marcadamente a bajas fracciones molares de etilbenceno para luego estabilizarse a fracciones molares mayores, en las condiciones operativas evaluadas. Cabe consignar que dicho cambio va acompañado de un pronunciado incremento en la masa del carbón activado luego de ser usado como catalizador en la reacción.

Por otra parte, la selectividad a ET presenta un comportamiento diferente ya que se mantiene casi sin variaciones significativas a fracciones molares de EB menores al 1,6%, para luego disminuir levemente.

El aumento de la concentración de EB incrementó la deposición de PCO, que impediría el acceso de dicho reactivo a los sitios activos del carbón activado posiblemente por el bloqueo de los poros más pequeños. Esto conduciría a la disminución en la conversión de EB. Sin embargo, la selectividad a estireno parecería ser independiente de la concentración de EB para el rango de concentraciones ensayado. Por lo tanto, el aumento de la concentración de EB en la alimentación produciría una mayor deposición de coque en la superficie de los carbones activados empleados en la DHO, en concordancia con lo informado por Pereira et al. (2000).

Las selectividades a productos de oxidación total, tanto CO<sub>2</sub> como CO, en función de la concentración de EB en la alimentación se muestran en la Figura 9.

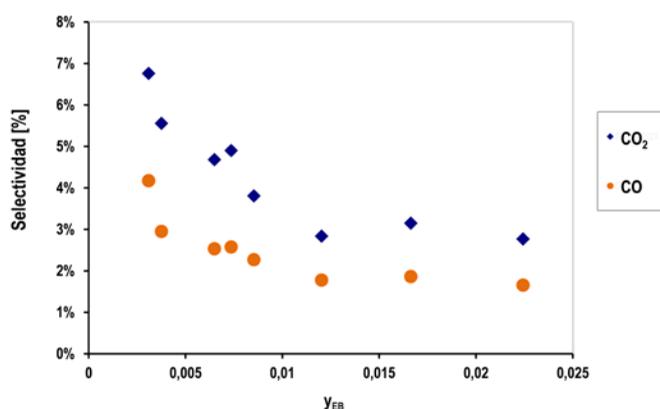


Figura 9. Efecto de la variación de la concentración de EB sobre las selectividades a CO<sub>2</sub> y CO.

La selectividad a CO<sub>2</sub> disminuye sensiblemente con el aumento de la concentración de EB. La selectividad a CO exhibe un comportamiento similar, aunque el descenso es menos pronunciado.

Los rendimientos a estireno y a productos de oxidación total, tanto CO<sub>2</sub> como CO, se presentan en la Figura 10.

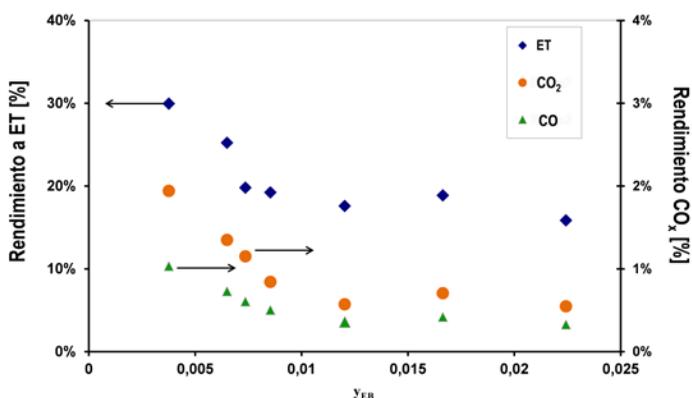


Figura 10. Efecto de la variación de la concentración de EB sobre los rendimientos a ET, CO<sub>2</sub> y CO.

Como puede observarse, los rendimientos tanto a estireno como a productos de oxidación total decrecen con el aumento de la fracción molar de etilbenceno. Los resultados sugieren que una relación  $O_2/EB$  más baja parecería favorecer en primera instancia una mayor deposición de coque, que bloquearía la estructura porosa y, en segunda instancia, una menor oxidación superficial que provocaría la disminución de sitios activos para la DHO. Un comportamiento similar fue reportado por otros autores que emplearon catalizadores ácidos y carbones activados en la DHO (Kurakami, 1982; Pereira et. al., 2000). En las condiciones operativas utilizadas en los ensayos catalíticos, la conversión de EB disminuye con el incremento en la concentración de EB, sugiriendo que las etapas de reacción que involucran a este reactivo condicionarían fuertemente la cinética de la reacción.

A continuación, en la Figura 11, se presenta la evolución de la conversión de EB en función del tiempo de reacción, para dos muestras de carbones activados empleando distintas concentraciones de EB en la DHO. Con el acrónimo CAAH se identifica el carbón activado usado en la DHO, empleando la mayor concentración de EB ( $y_{EB} = 0,016$ ) y CAAL, indica el carbón activado usado, para la menor concentración de EB ( $y_{EB} = 0,009$ ). Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a la temperatura de reacción de  $350^\circ C$ , con una fracción molar de  $O_2$  de 0,07 y a un tiempo de residencia de  $0,0013 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

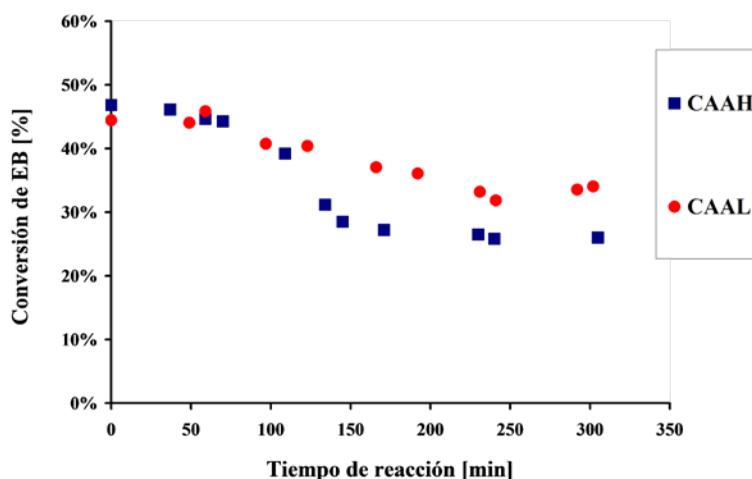


Figura 11. Evolución temporal de la conversión de EB para CAAL y CAAH

La conversión de EB fue similar para ambas muestras de carbones activados (CAAH y CAAL) en los primeros 100 minutos de reacción. Con el transcurso de la reacción, la muestra CAAH presenta una caída más pronunciada en la conversión de EB, siendo un 26 % inferior a la alcanzada por la muestra CAAL, luego de 310 minutos de reacción.

Los rendimientos a estireno, dióxido de carbono y monóxido de carbono se presentan en las Figuras 12 (a), (b) y (c), respectivamente.

En dichas figuras se pueden apreciar rendimientos levemente superiores a ET,  $CO_2$  y CO para la muestra CAAL, que corresponde al carbón activado evaluado a la menor concentración de EB en la alimentación. Ambas muestras presentaron un aumento en el rendimiento a estireno en los instantes iniciales, para luego descender hasta alcanzar la estabilidad. Además, la mayor concentración de EB, en la corriente que alimenta al sistema de reacción, parecería inhibir la reacción que conduce a la formación de productos de oxidación total.

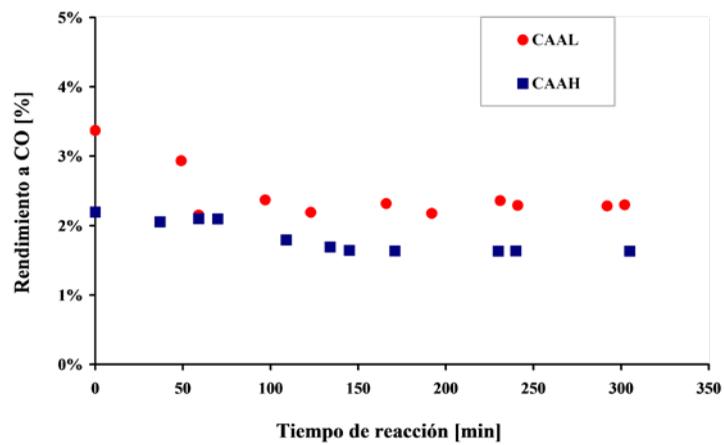
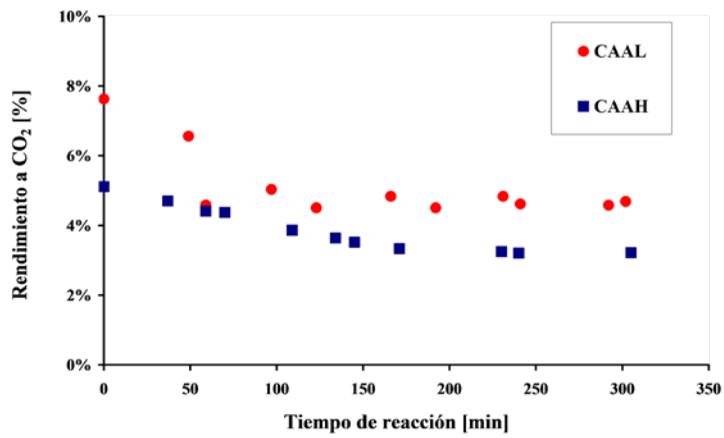
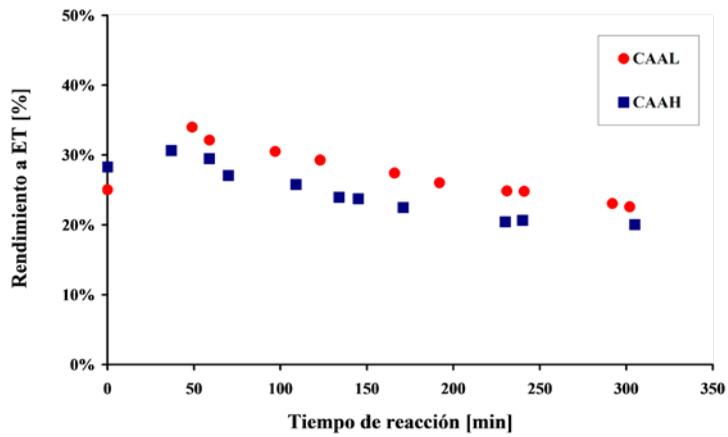


Figura 12. Evolución temporal de los rendimientos a ET(a), a CO<sub>2</sub>(b) y a CO(c), para CAAL y CAAH

Las características texturales para ambas muestras, CAAL y CAAH determinadas luego de 310 minutos de reacción, se presentan en la Tabla 5.

En la misma se observa que la muestra CAAH presentó valores un tanto inferiores para el área superficial BET, el volumen total de poros, volumen de microporos y porcentaje de microporosidad hasta 7 Å, que los mostrados por la muestra CAAL.

**Tabla 5.** Propiedades texturales de los carbones activados usados en la DHO (CAAL y CAAH) a diferentes concentraciones de EB en la alimentación al sistema de reacción.

<b>Parámetro</b>	<b>CAAL</b>	<b>CAAH</b>
<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	939	813
<b>A<sub>EXT</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	363	367
<b>V<sub>T</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	0,79	0,73
<b>r [Å]</b>	16	18
<b>V<sub>micro</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	0,51	0,42
<b>V<sub>meso</sub> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	0,28	0,31
<b>L<sub>0</sub> [Å]</b>	9	10
<b>V<sub>0,1</sub> / V<sub>0,95</sub> [%]</b>	50	45
<b>ΔW [%]</b>	4,0	8,2

En cambio, los valores fueron superiores para el volumen de mesoporos, radio medio de poros y microporos para la muestra ensayada a la mayor concentración de EB (CAAH). Además, ambas muestras presentaron valores similares para el área externa.

En la tabla anterior se presentan también las variaciones de masa sufridas por las muestras CAAL y CAAH, usadas en la reacción. Estos resultados indican que con el transcurso de la reacción, la deposición de PCO es significativamente mayor para la muestra CAAH. Los resultados sugieren que el aumento en la concentración de EB, produciría una mayor deposición de PCO que bloquearían los poros más pequeños, dificultando el acceso de reactivo y el egreso del producto deseado. Esto estaría en concordancia con la disminución observada en la conversión de EB con el aumento de la concentración de este reactivo en la corriente de alimentación (Figuras 8 y 11). Al mismo tiempo, la deposición de PCO parecería conducir a la conformación de una estructura más mesoporosa con poros de mayor diámetro.

En resumen, el aumento de la concentración de etilbenceno provoca un descenso en la conversión de EB, inhibiendo la formación de productos de oxidación total (CO<sub>2</sub> y CO) y no afectando sensiblemente la selectividad a estireno. Además, favorecería la formación de los PCO, afectando las características texturales por el bloqueo parcial de la estructura porosa.

## CONCLUSIONES

El aumento en la concentración de oxígeno en la alimentación al sistema de reacción, no favoreció la actividad catalítica. Este aumento provocaría el incremento en el contenido de  $G_{\text{FOT}}$ , especialmente por la formación de grupos funcionales ácidos, lactonas y fenoles, que no resultarían activos en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno y por la facilidad de oxidarse a  $\text{CO}_2$  de los primeros. Con el incremento de la concentración de oxígeno en el sistema de reacción, se produciría un exceso estequiométrico del mismo que favorecería la oxidación excesiva de la superficie carbonosa, conduciendo a la disminución de la selectividad a ET. Además, la selectividad a  $\text{CO}_2$  resultó muy superior a la de CO, indicando que la oxidación completa fue más relevante que la oxidación incompleta. Se verificó el bloqueo parcial de la estructura porosa del sólido y el colapso de la estructura original del carbón activado. Estas modificaciones estructurales y superficiales que evidenció el carbón activado CAA, provocarían la disminución en la conversión de etilbenceno y el rendimiento a estireno, incrementando la formación de productos de oxidación total.

El aumento de la concentración de etilbenceno provocó un descenso en la conversión de EB, inhibiendo la formación de productos de oxidación total ( $\text{CO}_2$  y CO) pero sin afectar sensiblemente la selectividad a estireno. Además, el incremento de los productos de condensación oxidativa resultó favorecido, provocando el bloqueo parcial de la estructura porosa.

Los resultados sugieren que una relación  $\text{EB}/\text{O}_2$  más alta favorecería en primera instancia una mayor deposición de coque, que bloquearía la estructura porosa y, en segunda instancia, una menor oxidación superficial que provocaría la disminución de sitios activos para la DHO.

## REFERENCIAS

Basso, M. C., Cerrella, E. G., & Cukierman, A. L. (2002). Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from dilute aqueous solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(2), 180-189.

Carrott, P. J. M., Carrott, M. R., & Mourao, P. A. M. (2006). Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 75(2), 120-127.

Girgis, B. S., Attia, A. A., & Fathy, N. A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3), 79-87.

Kurakami, Y., Iwayama, K., Uchida, H., Hattori, T., & Tagawa, T. (1982). Screening of catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Applied Catalysis*, 2(1-2), 67-74.

Lisovskii, A. E., & Aharoni, C. (1994). Carbonaceous deposits as catalysts for oxydehydrogenation of alkylbenzenes. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 36(1), 25-74.

Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (1999). Oxidative dehydrogenation of ethyl-

benzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups. *Applied Catalysis A: General*, 184(1), 153-160.

Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2000). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: 2. Kinetic modelling. *Applied Catalysis A: General*, 196(1), 43-54.

Stoeckli, F., Rebstein, P., & Ballerini, L. (1990). On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. *Carbon*, 28(6), 907-909.

Tagawa, T., Iwayama, K., Ishida, Y., Hattori, T., & Murakami, Y. (1983). Study of the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene: IV. Extension of the reaction mechanism to various solid acid catalysts and its application to catalyst design. *Journal of Catalysis*, 79(1), 47-57.

Whitehurst D.D. (1995). Carbon as an oxidation catalyst, Mobil Research and Development Corp.

Zielke, U., Hüttinger, K. J., & Hoffman, W. P. (1996). Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*, 34(8), 983-998.