

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

TESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORADO EN QUÍMICA

EN EL CAMPO DE: CATÁLISIS.

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de: Doctor en Química.

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
TRIMETÁLICOS DE REFORMADO DE NAFTAS DEL TIPO Pt-Re-Sn/AL₂O₃ Y
Pt-Re-Ge/AL₂O₃”.**

Tesista: Mg. Vanina Alejandra Mazzieri.

Director: Dr. Carlos Pieck

Co-Director: Dr. Javier Grau

Lugar de Trabajo: INCAPE-FIQ-UNL.

Jurados: Dra María Alicia Ulla.

Dr. Sergio de Miguel

Mg. Gonzo, Elio Emilio

Año 2006

Agradecimientos

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE, organismo dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas –CONICET.

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos por haber dirigido mi tesis como así también el apoyo y amistad brindada por mi Director Carlos Pieck y mi co-Director Javier Grau.

Un reconocimiento especial al Ingeniero José Parera por los conocimientos brindados en la discusión de resultados y por transmitirme su invaluable experiencia.

También agradezco con mucho cariño a todos los integrantes de nuestro grupo de Investigación, Carlos Vera, Miguel DAmato, Juan Carlos Yori, Guillermo Costa, Silvana D Ippolito y especialmente a Viviana Benitez por su amistad y apoyo incalculable en todos estos años.

Tambien agradezco a mis amigos del Incape, Carlos Mázzaro, María Rosa Capeletti, Francisco Passamonti, Marisa Falco, Zunilda Finelli, Sergio Canavesse, Mabel Baez, Cristina Gornatti, Graciela Olivera, y especialmente a Pablo L Argentiére y Nora Fígoli quienes fueron responsables de haberme iniciado en la Catálisis.

Con todo mi amor:

A mi esposo Diego

A mis hijos Matías y Agustín

A mis pequeños que están por nacer Martina y Joaquín

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del agregado de Sn y Ge a los catalizadores bimetálicos de Pt-Re/Al₂O₃ usados en el reformado de nafta y cómo cada metal afecta e influye sobre la actividad catalítica. Para determinar la influencia de cada metal se han preparado catalizadores monometálicos, bimetálicos y trimetálicos con diferente composición metálica por el método de co-impregnación.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, los resultados experimentales muestran que el agregado de un segundo metal (Re, Sn, Ge) al catalizador monometálico de Pt modifica no solo la fase metálica sino también la función ácida. Las experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) han demostrado que todos los catalizadores preparados poseen muy buena interacción de las distintas especies que componen la fase metálica. Las modificaciones en la función metálica que producen el Sn y el Ge son similares: una disminución marcada de la capacidad de deshidrogenación e hidrogenolítica del Pt. Sin embargo, en el caso del Sn su aumento produce una caída lineal de la capacidad de quimisorber CO con la actividad en deshidrogenación de CH₄, mientras que el Ge no guarda tal linealidad. El agregado de Re modifica menos la capacidad de deshidrogenación del CH₄ que los otros metales estudiados y la capacidad hidrogenolítica se incrementa al agregar Re. Las modificaciones que se producen en la función ácida dependen del metal agregado. El Re y el Ge modifican la distribución de la fuerza ácida, favoreciendo la formación de sitios de menor fuerza ácida pero manteniendo casi constante la acidez total del catalizador. Por otro lado, el Sn no solo produce una distribución de la fuerza ácida sino que también disminuye la acidez total. Los resultados de la reacción de n-C₅ confirman los obtenidos por otros métodos, es decir, que la influencia del segundo metal reduce la actividad de la función metálica produciendo menos compuestos deshidrogenados (precursores de coque) y además reduce la cantidad de sitios de acidez fuerte que son los responsables de la polimerización del coque.

En el caso de los catalizadores trimetálicos de PtReSn se encontró que la acidez disminuye con el incremento del contenido de Sn siendo los sitios ácidos fuertes y débiles son los más afectados. El agregado de Sn también afecta la función metálica dado que disminuye la actividad en deshidrogenación e hidrogenólisis. Los resultados obtenidos en experiencias a baja presión (reacciones test de nC₅ y nC₇) mostraron que la

adición de Sn a los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃, especialmente en pequeñas cantidades, mejoran la estabilidad, actividad y selectividad del catalizador. La adición de Sn al catalizador Pt-Re disminuye la relación benceno/i-C₇. Mientras que las experiencias de alta presión (nC₇) muestran que el agregado de Sn mejora la estabilidad de los catalizadores PtRe. A mayor porcentaje de Sn agregado, mayor es la estabilidad. Sin embargo, en las condiciones de trabajo empleadas el catalizador de PtRe sulfurado fue el más estable. El agregado de Sn modifica la relación iC₇/aromáticos y el rendimiento líquido (menor producción de gases) debido a que cambia la acidez total y distribución de la fuerza ácida de los catalizadores de PtRe.

El Sn y la sulfuración de los catalizadores PtRe modifican la fase metálica, afectando la reacción de deshidrogenación y principalmente la reacción de hidrogenólisis. Estas modificaciones se traducen en una menor producción de metano (C₁) y benceno.

En los catalizadores modificados por el agregado de Ge se encontró que el Ge produce modificaciones de ambas funciones catalíticas: metálica y ácida.

Las modificaciones sobre la función metálica se observan por una disminución en la actividad de deshidrogenación e hidrogenólisis. Esta reducción del número total de sitios activos y del número de ensambles específicos se traduce en una menor capacidad deshidrogenante, menor formación de metano y coque.

La modificación sobre la función ácida que produce el Ge es la transformación de sitios de acidez fuerte en sitios de acidez media y débil, que desplazan los máximos de las curvas de desorción de piridina hacia temperaturas menores. Este efecto se traduce, en la reacción de reformado de nC₇, en una menor formación de gases (craqueo) y un aumento en la capacidad de producción de isoparafinas ramificadas. El efecto del Ge sobre ambas funciones también disminuye la velocidad de formación de aromáticos y de coque. Al disminuir la velocidad de desactivación se obtienen catalizadores más estables. La disminución de la capacidad de aromatización mejora la relación iC₇/Aromáticos con lo que se obtiene un producto reformado de calidad interesante para su uso como combustible y adecuado a las actuales exigencias de la legislación medioambiental.

Pequeños contenidos de Ge, del orden de 0,1%, han resultado ser los más efectivos para mejorar las propiedades del catalizador. Cargas superiores producen un desbalance de las funciones activas no conveniente y la segregación del Ge.

La adición de 0,1% de Ge al bimetálico Pt-Re, tiene un efecto similar al del proceso de sulfurización, en cuanto a eliminación de hidrogenólisis se refiere, pero da catalizadores más estables y de mejor rendimiento líquido y producción de isómeros que el catalizador bimetálico sulfurado.

Los estudios de regeneración de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ han mostrado que la temperatura de regeneración tiene una gran influencia sobre la efectividad del tratamiento de quemado. Son necesarias más de 6 h para eliminar el coque a 400 °C con una corriente diluida en oxígeno mientras a 500 °C todo el coque se elimina en 1 h. En ambos casos la regeneración conduce a la segregación de los componentes de la función metálica. Esto se revela por la mayor actividad en deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores trimetálicos regenerados comparados con los catalizadores frescos.

Los resultados de TPR muestran que el tratamiento a 650 °C modifica severamente la fase metálica, segregando al Pt de los otros componentes. Esta segregación es confirmada por los resultados de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano. Los tratamientos de rejuvenecimiento realizados (cloro/aire, alta temperatura) no lograron restaurar la función metálica original.

Los resultados de desorción a temperatura programada de piridina muestran que los tratamientos de oxiclорación casi recuperan la acidez original de los catalizadores. No obstante, los resultados de isomerización de nC₅ mostraron que el balance entre ambas funciones es diferente a la de los catalizadores frescos.

INDICE

CAPITULO I

Introducción	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Objetivos del proceso del reformado de nafta	2
1.3. Composición de la alimentación de reformado de nafta	4
1.4. Reacciones involucradas en el reformado de nafta	6
1.4.1 Deshidrogenación de naftenos	8
1.4.2. Deshidroisomerización de naftenos	8
1.4.3. Isomerización de parafinas	9
1.4.4. Deshidrociclización de parafinas	10
1.4.5. Hidrocraqueo de parafinas	11
1.4.6. Hidrogenólisis	11
1.4.7. Deposición de coque	12
1.4.7.1. Análisis cuantitativo y localización del depósito carbonoso	13
1.4.7.2. Influencia de la naturaleza de la carga	13
1.4.7.3. Influencia de la naturaleza de la fase metálica	14
1.4.7.4. Influencia de la función ácida	15
1.4.7.5. Influencia de la presión y la temperatura	16
1.4.7.6. Influencia del Azufre	16
1.4.7.7. Mecanismo	17
1.4.8. Causas desactivación del catalizador de reformado	18
1.5. Catalizadores usados en reformado de nafta	18
1.5.1. Catalizadores mono y bimetálicos	18
1.5.2. Catalizadores multimetálicos	21
1.6. Soportes	22
1.6.1. Generalidades de la alúmina	23
1.6.1.1. Fases y tipos de alúminas	23
1.6.1.2. Fases de alúminas usadas en catálisis	23
1.6.1.3. Estructura de la alúmina	23
1.7. Descripción del proceso de reformado de nafta y clasificación de las unidades industriales	24
1.7.1. Sistema semiregenerativo	25
1.7.2. Sistema cíclico de reactores	27

1.7.3. Reactores de lecho móvil con procesos regenerativos continuos	28
1.8. Variables operacionales del proceso de reformado de nafta	29
1.8.1. Temperatura de Operación	30
1.8.2 Presión de Operación	30
1.8.3. Relación molar hidrógeno-hidrocarburo (H ₂ /HC)	30
1.8.4 Velocidad espacial de Operación	31
1.8.5 Tamaño de partícula	31
1.9. Regeneración del catalizador	32
1.9.1. Procedimiento de regeneración de reactores de lecho fijo	32
1.9.2. Parada de la planta.	33
1.9.3. Quemado del coque	33
1.9.4. Eliminación de sulfatos	33
1.9.4.1. Eliminación de sulfatos	33
1.9.4.2. Tamizado.	34
1.9.4.3. Oxidación-rejuvenecimiento	34
1.9.4.4. Enfriamiento, purga con N ₂	35
1.9.4.5. Reducción	35
1.9.4.6. Sulfuración	35
Bibliografía	37
CAPITULO II	
Objetivos	41
CAPITULO III	
1. Preparación de los catalizadores	42
1.1 Generalidades de la preparación de catalizadores	42
1.2. El soporte	42
1.2.1. Influencia de Halógenos en la acidez de la alúmina	42
1.2.2. Interacción de un ácido HX con la alúmina en los catalizadores de reformado	43
1.3. El compuesto precursor	44
1.4. Preparación de catalizadores monometálicos	44
1.4.1. Introducción del compuesto precursor	44
1.4.2. Interacción del compuesto metálico con la superficie del soporte usado	44
1.4.3. Distribución del metal en los pellets del catalizador	46
1.4.4. Secado	47
1.4.5. Calcinación	48

1.4.6. Activación del catalizador	48
1.5. Preparación de catalizadores multimetálicos	49
1.5.1 Método de la recarga	49
1.5.2. Método de reducción catalítica	50
1.5.3. Impregnación de complejos organometálicos bimetálicos	50
1.5.4. Adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador	50
1.5.5. Métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación	51
1.5.6. Método de coimpregnación	51
1.5.7. Método de impregnaciones sucesivas	51
2. Método de Preparación de los catalizadores de reformado	52
2.1. Monometálicos	52
2.1.1. Impregnación de la alúmina	53
2.1.2. Tratamientos del catalizador	53
2.2. Bimetálicos Pt-xMe/Al ₂ O ₃ ; (Me: Re, Sn, Ge)	53
2.2.1. Impregnación de la alúmina	54
2.2.2. Tratamientos del catalizador	54
2.3. Trimetálicos Pt-Re-xMe/Al ₂ O ₃ ; (Me: Ge, Sn)	54
2.3.1. Impregnación de la alúmina	55
2.3.2. Tratamientos del catalizador	55
3. Caracterización de los catalizadores	56
3.1. Absorción Atómica (A.A.)	56
3.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	56
3.3. Quimisorción de gases.	57
3.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. FTIR	58
3.5. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD- piridina).	59
3.6. Oxidación a Temperatura Programada (TPO.)	60
3.7. Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).	61
3.8. Isomerización de n-pentano (InC5)	62
3.9. Isomerización de n-heptano (InC7)	62
3.10. Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)	64
Bibliografía	65

CAPITULO IV

Catalizadores bimetálicos

Preparación de los catalizadores	68
Resultados y Discusión	69
a) Caracterización por TPR	69
b) Caracterización por Quimisorción de CO	72
c) Caracterización por FTIR de CO	73
d) Caracterización por TPD de piridina	74
e) Reacción de Deshidrogenación de ciclohexano	78
f) Reacción de Hidrogenólisis de ciclopentano	80
g) Reacción de n-pentano	82
Conclusiones	87
Bibliografía	89

CAPITULO V

Rol del Estaño en catalizadores Pt-Re-Sn/Al₂O₃ de reformado de nafta.

Introducción	91
Preparación de catalizadores	91
Resultados y Discusión	92
a) Caracterización por TPR	92
b) Caracterización por TPD de piridina	94
c) Caracterización por FTIR de CO	95
d) Caracterización por Quimisorción de CO y deshidrogenación de ciclohexano	96
e) Reacción de n-pentano	99
f) Reacción de n-heptano a presión atmosférica	102
g) Reacción de Hidrogenólisis de ciclopentano	109
h) Reacción de n-heptano a alta presión. Desactivación acelerada	109
Conclusiones	118
Bibliografía	120

CAPITULO VI

Rol del Germanio en catalizadores Pt-Re-Ge/Al₂O₃ de reformado de nafta.

Introducción	122
Preparación de catalizadores	122
Resultados y Discusión	123
a) Caracterización por TPR	123

b) Caracterización por FTIR de CO	126
c) Caracterización por Quimisorción de CO y deshidrogenación de ciclohexano	127
d) Caracterización por TPD de piridina	129
e) Reacción de n-pentano	131
f) Reacción de n-heptano y caracterización por TPO	133
g) Reacción de n-heptano a alta presión. Desactivación acelerada	140
Conclusiones	149
Bibliografía	151
CAPITULO VII	
Catalizadores Pt-Re/Al ₂ O ₃ pasivados con Sn, Ge y S.	
Introducción	152
Preparación de catalizadores	152
Resultados y Discusión	153
a) Reacción de n-heptano e Hidrogenólisis de ciclopentano	153
Conclusiones	163
Bibliografía	165
CAPITULO VIII	
Estudio de la Regeneración y rejuvenecimiento de catalizadores trimetálicos	
Preparación de catalizadores	166
Procedimiento de Desactivación por deposición de coque	166
Procedimiento de Regeneración	167
Procedimiento de rejuvenecimiento con Cloro	167
Resultados y Discusión	168
1) Influencia de la regeneración con oxígeno a 400 y 500°C	168
a) Caracterización por TPO	168
b) Reacción de Deshidrogenación de ciclohexano	171
2) Influencia del Tratamiento termico (650°C) y de la oxiclорación	172
a) Caracterización por TPR	172
b) Caracterización por TPD de piridina	176
c) Reacción de Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano	177
d) Reacción de n-pentano	179
Conclusiones	181
Bibliografía	183

Introducción

1.1. Generalidades

El reformado catalítico de naftas ha sido ampliamente utilizado por la industria de refinación de petróleo desde la Segunda Guerra Mundial. El objetivo inicial de este proceso era la obtención de un combustible de alto octanaje para el uso en vehículos con motores a explosión o aeronaves. Actualmente el reformado catalítico es también utilizado en la producción de compuestos aromáticos, como benceno, tolueno y xilenos, que son insumos de la industria petroquímica en la fabricación de plásticos; nylon, solventes y fibras de poliéster. Un importante subproducto de este proceso es el hidrógeno, muchas veces utilizado por la propia refinería en unidades de hidrotratamiento.

Durante la reformación catalítica de nafta, los hidrocarburos sufren un reordenamiento de sus estructuras moleculares, sin un cambio significativo del número de átomos de carbono. De esta forma se originan compuestos de cadena ramificada y compuestos cíclicos, naftenos y aromáticos que poseen propiedades antidetonantes mejores que las de los alcanos de cadena lineal, que son los principales componentes de la nafta virgen. Así se mejora la calidad de la nafta.

A fin de promover las reacciones que son importantes en el proceso de reformación, los catalizadores deben tener dos funciones: una función ácida para catalizar reacciones de isomerización y ciclización y una función metálica capaz de hidrogenar y deshidrogenar los hidrocarburos. Por este motivo, los catalizadores de reformado de nafta son bifuncionales, están constituidos por una función metálica a base de platino, que es soportada en gama alúmina, que es la que provee la función ácida. Su acidez es mejorada por medio de la adición de compuestos clorados.

A lo largo de los ciclos operativos en las plantas industriales de reformado el catalizador va perdiendo gradualmente su actividad. Esto puede ocurrir debido a alteraciones físico-químicas por efecto de la temperatura, envejecimiento, debido a la presencia de contaminantes que actúan como venenos, o también por deposición de residuos carbonosos producidos en reacciones paralelas indeseables, tales como las de polimerización.. Varias formulaciones catalíticas fueron desarrolladas a lo largo de los años a fin de aumentar la resistencia del catalizador a la desactivación, como así

también mejorar su selectividad a los compuestos deseados.

1.2. Objetivos del proceso del reformado de nafta.

El reformado de nafta busca la obtención de combustibles de alta calidad, a partir de una carga de nafta (C_7-C_{10}), como así también producir compuestos aromáticos, a partir de cortes mas livianos de nafta (C_6-C_8). Los compuestos aromáticos son también utilizados como materia prima por las industrias petroquímicas [1,2].

Las isoparafinas y compuestos aromáticos contribuyen al aumento del número de octano en la nafta y, consecuentemente, a su calidad antidetonante. De esa forma, un proceso de reformado tiene por objetivo transformar n-parafinas (principales componentes de la nafta) en otros compuestos, a través del reordenamiento de sus estructuras moleculares.

El octanaje expresa una medida de resistencia a la auto-ignición del motor, y es una propiedad importante del combustible. Este se obtiene a través de la comparación de características antidetonantes de un combustible en relación a varias mezclas de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), cuyo valor arbitrario fue definido como 100, y n-heptano cuyo valor de octanaje es cero. Si un combustible presenta características antidenontes equivalentes al de una mezcla 90/100 en volumen de iso-octano y n-heptano se dice que el octanaje es igual a 90.

Dentro de los compuestos aromáticos producidos por el reformado, los xilenos son los de mayor valor comercial. Ellos constituyen una materia prima importante en la industria petroquímica para la fabricación de plásticos y fibras sintéticas, también pueden ser usados como solventes. Por ello existe una tendencia en maximizar su producción en relación al benceno y tolueno.

A través del reformado se obtienen hidrógeno de alta pureza, que es utilizado en procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración e hidrogenación).

La Tabla 1 presenta el número de octanos (RON) de algunos hidrocarburos puros extraídos de Catalic Reforming [1].

TABLA 1.

Número de octanos de hidrocarburos puros.

Parafinas	RON (X)	Parafinas	RON (X)
n-butano	113	2-metilhexano	41
Isobutano	122	3-metilhexano	56
n-pentano	62	3-etilpentano	64
2-metil butano	99	2,2-dimetilpentano	89
2,2-dimetilpropano	100	2,3-dimetilpentano	87
n-hexano	19	2,4-dimetilpentano	77
2-metil pentano	83	3,3-dimetilpentano	83
3-metil pentano	86	2,2,3-trimetilbutano	113
2,2-dimetilbutano	89	n-octano	-19
2,3-dimetilbutano	96	n-nonano	-17
n-heptano	0		

Nafténicos	RON (X)	Nafténicos	RON (X)
metilciclopentano	107	1,1-dimetilciclohexano	95
etilciclopentano	75	1,2-dimetilciclohexano (cis o trans)	85
1,1-dimetilciclopentano	96	1,3-dimetilciclohexano (cis)	67
1,3-dimetilciclopentano (cis)	98	1,3-dimetilciclohexano (trans)	85
1,3-dimetilciclopentano (trans)	91	1,3-dimetilciclohexano (cis)	67
1,1,3-trimetilciclopentano	94	1,3-dimetilciclohexano (trans)	85
ciclohexano	110	1,4-dimetilciclohexano (cis)	68
metilciclohexano	104	1,4-dimetilciclohexano (trans)	64
etilciclohexano	43	1,1,3-trimetilciclohexano	85
iso-propilciclohexano	62	1,1,5-trimetilciclohexano(cis)	60

Aromáticos	RON (X)	Aromáticos	RON (X)
Benceno	99	Isopropilbenceno (cumeno)	132
Tolueno	124	1,metil-2-etilbenceno	125
1,2-dimetilbenceno (o-xileno)	120	1,metil-3-etilbenceno	162
1,3-dimetilbenceno (m-xileno)	145	1,metil-4-etilbenceno	155
1,4-dimetilbenceno (p-xileno)	146	1,2,3-trimetilbenceno	118
Etilbenceno	124	1,2,4-trimetilbenceno	148
n-propilbenceno	127	1,3,5-trimetilbenceno	171

(X) valor calculado de hidrocarburos puros por método de investigación promedio de mezcla de 20% hidrocarburo y 80% combustible de referencia primaria (60% iso-octano y 40% n-heptano).

De la Tabla 1 se observa que las isoparafinas y los aromáticos poseen mayor RON que las parafinas normales de igual número de átomos de carbono, lo cual explica porque el objetivo del reformado es aumentar la cantidad de isoparafinas y aromáticos.

1.3. Composición de la alimentación de reformado de nafta.

La carga que se admite en una unidad de reformado puede ser originada directamente de la destilación del petróleo crudo o de un producto de fraccionamiento de alguna otra unidad de la refinería. Ella está compuesta básicamente de hidrocarburos, con número de átomos de carbono entre seis y diez; dependiendo del objetivo del proceso. Cuando se desea producir aromáticos, se usan cortes livianos de nafta (C_6 a C_8) en caso de producción de nafta de alto octanaje, son utilizados cortes mas pesados (C_7 a C_{10}). Es necesario eliminar los hidrocarburos mas livianos (C_1 a C_4) de la alimentación, pues su presencia dificulta físicamente el acceso de moléculas de hidrocarburo a los sitios activos del catalizador.

Los hidrocarburos presentes en una carga de nafta pueden clasificarse como parafinas, naftenos (cicloalcanos) y compuestos aromáticos.

Las parafinas son moléculas de hidrocarburo saturadas, que poseen cadena lineal o ramificada. Las moléculas de cadena lineal son llamadas parafinas normales, y las de cadena ramificada se denominan isoparafinas y tienen mejores propiedades antidetonantes (ver Tabla 1). Los naftenos (cicloalcanos, también conocidos como cicloparafinas) son hidrocarburos cíclicos, saturados que pueden contener cadenas laterales. Ellos constituyen una fracción importante del petróleo crudo, pueden tener cinco o seis átomos de carbono (ciclo-pentanos o ciclos hexanos). Los aromáticas son compuestos cíclicos, insaturados, donde los átomos de carbono están unidos por enlaces simples o dobles en resonancia. Un anillo bencénico tiene una estructura aromática básica que puede estar ligada a cadenas laterales u otros núcleos aromáticos. Las olefinas, cuando están presentes en la carga deben ser saturadas antes de entrar al proceso, pues reaccionan rápidamente con el catalizador de reformado, produciendo coque, consumiendo hidrógeno y reduciendo el índice de octano del producto.

Lo más común es alimentar el reactor con naftas parafínicas. Los stocks con elevada concentración de hidrocarburos no saturados (por ejemplo naftas de craqueo catalítico) deben ser hidrogenados previamente a la reformación para evitar altos consumos de hidrógeno en el reformador y una excesiva desactivación del catalizador.

La mayoría de las naftas que se reforman para utilizarlas como combustible tienen un punto de ebullición inicial de por lo menos 94 °C. Los materiales con menor punto de ebullición no incrementan mayormente el octanaje durante la reformación y a su vez requieren condiciones severas. El punto final es como máximo 204 °C, un alto punto final de la nafta produce la rápida desactivación del catalizador por formación de coque.

Otras sustancias, que pueden ser encontradas en el petróleo como impurezas y que perjudican el proceso de reformado, son compuestos de azufrados, nitrogenados y oxigenados. Ellas actúan como veneno del catalizador, además son corrosivos y causan problemas ambientales.

El oxígeno puede estar en ácidos carboxílicos, ácidos nafténicos, compuestos fenólicos y asfálticos. El petróleo también puede contener metales como níquel, vanadio, arsénico.

El azufre se encuentra frecuentemente en la forma de ácido sulfúrico, sulfatos, sulfuros o disulfuros, mercaptanos o tiofenos, también puede ser detectada la presencia de sulfuro de hidrógeno y trazas de azufre elemental

Los compuestos de azufre envenenan la función metálica y en los catalizadores multimetálicos, debe mantenerse en concentraciones menores a 1 ppm en la alimentación. Por ello las naftas deben ser hidrosulfurizadas antes de su entrada a la unidad reformadora. Exposiciones prolongadas a altas presiones parciales de azufre producen una disminución del rendimiento líquido, aumentando la proporción de livianos (C_4 y menores debido al craqueo) y la formación de coque. La unión del S con el metal es fuerte y bastante estable en ambiente reductor, desprendiéndose muy lentamente al disminuir su concentración en la fase gas.

La tolerancia para los catalizadores de Pt/ Al_2O_3 es de hasta 10 ppm de azufre en la alimentación y para los de Pt-Re/ Al_2O_3 de hasta 1 ppm. La nueva generación de Pt-Re/ Al_2O_3 requiere aún menor concentración de azufre en la alimentación, por ello se realiza la hidrosulfurización para retener S [1].

Los compuestos con nitrógeno que se encuentran en los cortes usados son de carácter básico (piridinas y quinoleínas) y menos básico (indol, pirrol, carbazol y derivados).

Los compuestos orgánicos nitrogenados en las condiciones de reformación se hidrogenolizan dando amoníaco que envenena la función ácida del catalizador, Por lo

tanto, disminuyen la isomerización, el hidrocrqueo y la ciclización. Sus concentraciones deben ser mantenidas por debajo de 0,5 ppm, aunque algunos autores consideren que valores de hasta 1 ppm no tienen efectos notables sobre el octanaje ni requieren aumentos de temperatura [3]. Si la cantidad de nitrógeno en la alimentación es grande se barre el cloro del catalizador formando NH_4Cl que sublima. Los compuestos nitrogenados normalmente son eliminados en el proceso de deshidrosulfurización.

El hierro es otro veneno del catalizador de reformación y proviene principalmente de las instalaciones. Las escamitas que se desprenden de las paredes de los hornos y otras instalaciones son de sulfuro de hierro, las que durante la regeneración del catalizador se transforman en óxido férrico. Este polvo rojizo debe ser separado del catalizador porque además de provocar pérdida de carga modifica la selectividad del catalizador [1].

El plomo y el cobre se deben mantener en concentraciones muy bajas ya que forman aleaciones con el platino y lo desactivan. El envenenamiento por plomo suele producirse cuando las naftas toman algo de tetraetilplomo de los tanques de almacenaje [1].

Otro compuesto que suele presentar problemas es el arsénico. Se han encontrado envenenamientos sustanciales del catalizador con concentraciones de 20 ppb de As en la alimentación. El As tiene una gran afinidad por el Pt; cuando entra en altas concentraciones en la alimentación envenena al primer reactor desde arriba hacia abajo. Cuando la concentración en la parte inferior del reactor llega a 200 ppm de As en el catalizador, comienza a entrar al segundo reactor. Una concentración de esa magnitud prácticamente destruye el catalizador [1].

1.4. Reacciones involucradas en el reformado de nafta

Una gran variedad de reacciones pueden ocurrir durante el proceso de reformado catalítico, que contribuyen al aumento del número de octano de la nafta [4-7]:

- Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.
- Isomerización de alcanos a isoparafinas,
- Dehidro-isomerización de alquilciclopentanos a aromáticos.
- Dehidrociclización de alcanos a aromáticos.

También ocurren reacciones como hidrocrqueo y formación de coque. La primera produce grandes cantidades de gases, disminuyendo el rendimiento líquido del

producto. En cuanto a la segunda, formación de coque, éste se deposita en los sitios activos del catalizador, conduciendo a su desactivación.

Como se mencionó anteriormente, se requieren dos tipos de sitios activos en el catalizador para que sean promovidas todas las reacciones del proceso de reformado catalítico, por esto los catalizadores se llaman bifuncionales. Una de las funciones catalíticas esta compuesta por un metal sobre el cual ocurren reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de hidrocarburos. La otra función esta compuesta por sitios ácidos, que son aptos para realizar reacciones de isomerización. Algunas reacciones en reformado necesitan en forma conjunta dos tipos de sitios activos, por ejemplo las reacciones de deshidrociclización.

Los sitios metálicos del catalizador, que son activos en reacciones de deshidrogenación, no necesitan de un ensamble especial de sus átomos. Por ello, la deshidrogenación es denominada una reacción no demandante, es insensible a la estructura. En tanto, algunas reacciones de reformado solo pueden ocurrir con un ensamble particular de átomos de metal, son llamadas reacciones demandantes, son sensibles a la estructura, por ejemplo la hidrogenólisis [8]. Por lo tanto, la estructura y la composición del catalizador usado tiene gran influencia sobre los tipos de reacción y en la forma con que cada una de ellas puede ocurrir durante el reformado. Es interesante enfatizar que el objetivo de la investigación en reformado catalítico es el desarrollo de catalizadores cada vez más selectivos y estables, capaces de convertir completamente la nafta en compuestos de alto índice de octanos (RON) e hidrógeno. Es importante la selectividad del catalizador, es decir producir poco gas y mayor rendimiento líquido. Es conveniente que el proceso produzca un rearmado de las moléculas de los hidrocarburos sin cambiar el número de átomos.

A continuación se presenta un esquema de las principales reacciones de reformado y el tipo de sitio que la cataliza.

Reacciones sobre el metal

Deshidrogenación de naftenos
 Deshidrogenación de parafinas
 Hidrogenación de olefinas
 Isomerización de parafinas

} Son función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal.
 (reacciones no demandantes)

Deshidrociclización	}	Reacciones sensibles a la estructura , demandan un conjunto particular de átomos del metal.
Hidrogenólisis		
<u>Reacciones sobre el ácido.</u>	}	Requieren sitios ácidos. A mayor acidez mayor reacción.
Isomerización de parafinas		
Ciclización de parafinas		
Craqueo		

Reacciones en múltiples etapas que involucran sitios ácidos y metálicos.

Deshidroisomerización de ciclopentanos	}	Mecanismo bifuncional. Reacciones controladas por la acidez. A mayor acidez mayor reacción.
Isomerización de parafinas		
Deshidrociclización de parafinas		
Hidrocraqueo		

1.4.1 Deshidrogenación de naftenos.

La deshidrogenación de naftenos es una reacción rápida, en la que las cicloparafinas se transforman en compuestos aromáticos. Esa reacción ocurre principalmente en el primer reactor, de un conjunto de cuatro reactores de una unidad de reformado; y es muy endotérmica. Puede producir una reducción de temperatura de 70-100 °C del reactor. El hidrógeno es un subproducto deseado en la reacción, que se produce sobre la función metálica del catalizador de reformado. Un aumento de la presión parcial de hidrógeno favorece el equilibrio de la reacción para la formación de cicloparafinas. Por otro lado, la deshidrogenación de naftenos es favorecida termodinámicamente por altas temperaturas.

1.4.2. Deshidroisomerización de naftenos.

La deshidroisomerización de naftenos ocurre por acción de ambas funciones del catalizador de reformado, siendo su velocidad controlada por la función ácida. Todas las naftas contienen alquilciclopentanos, los que se transforman en aromáticos mediante etapas de deshidrogenación (catalizada por el metal) y una etapa de isomerización (catalizada por la función ácida). Un aumento o reducción de la presión parcial no

ocasiona alteración significativa en la velocidad de reacción debido a que la reacción es controlada por la etapa de isomerización sobre la función ácida. El aumento de la temperatura promovida por esta reacción exotérmica es muy pequeña, y normalmente no se detecta en unidades comerciales.

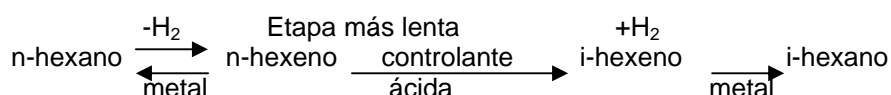
Ejemplo del mecanismo de reacción: el metilciclopentano primero se deshidrogena en un sitio metálico a metilciclopenteno, luego se deshidrogena a metilciclopentadieno que migra a un sitio ácido se isomeriza a ciclohexadieno, el cual migra a un sitio metálico y se deshidrogena para dar benceno [1].

Otro mecanismo podría ser la isomerización de metilciclopentadieno a ciclohexano y luego deshidrogenación a benceno, la primera etapa es poco factible debido a que el anillo de 5 átomos de carbono es menos estable que el de 6 átomos de carbono [1].

La transformación de alquilciclopentanos en aromáticos es menos factible termodinámicamente y menos rápida que la transformación de alquilciclohexanos [1].

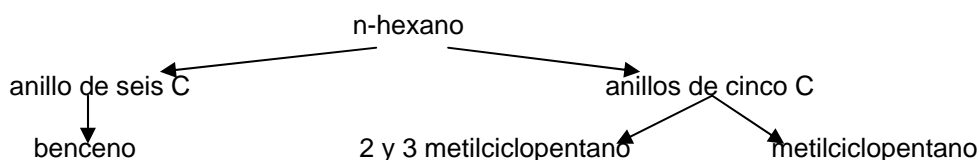
1.4.3. Isomerización de parafinas.

Es una reacción relativamente rápida, siendo la etapa más lenta catalizada por la función ácida del catalizador. La reacción de isomerización es muy importante en reformado; pues contribuye al aumento del número de octano ya que transforma una parafina de cadena lineal; con bajo número de octano, en una de cadena ramificada; con elevado número de octano. La temperatura tiene poca influencia; pues el calor de reacción es bajo. En el mecanismo de reacción de isomerización de parafinas es el siguiente: un sitio metálico cataliza la deshidrogenación de n-parafinas a olefinas; inmediatamente; las olefinas formadas se isomerizan sobre los sitios ácidos fuertes y; finalmente las iso-olefinas son hidrogenadas a isoparafinas nuevamente sobre la función metálica. Como la etapa de hidrogenación y deshidrogenación ocurren rápidamente, en tanto la isomerización de olefinas es una reacción mas lenta, esta última controla la velocidad de reacción [9], un ejemplo típico es la isomerización de n-hexano:



Se podría aumentar la velocidad aumentando la acidez del catalizador, pero también aumenta el hidro craqueo que es una reacción controlada por la función ácida del catalizador y es indeseable porque produce gases de menor valor comercial.

La reacción de isomerización es posible sin la presencia de un metal; pues una función ácida fuerte es suficiente para promoverla por un mecanismo monofuncional. Por otro lado; la isomerización de parafinas puede ocurrir sin la participación de la función ácida, a través de un mecanismo monofuncional sobre el metal. El mecanismo es el siguiente:

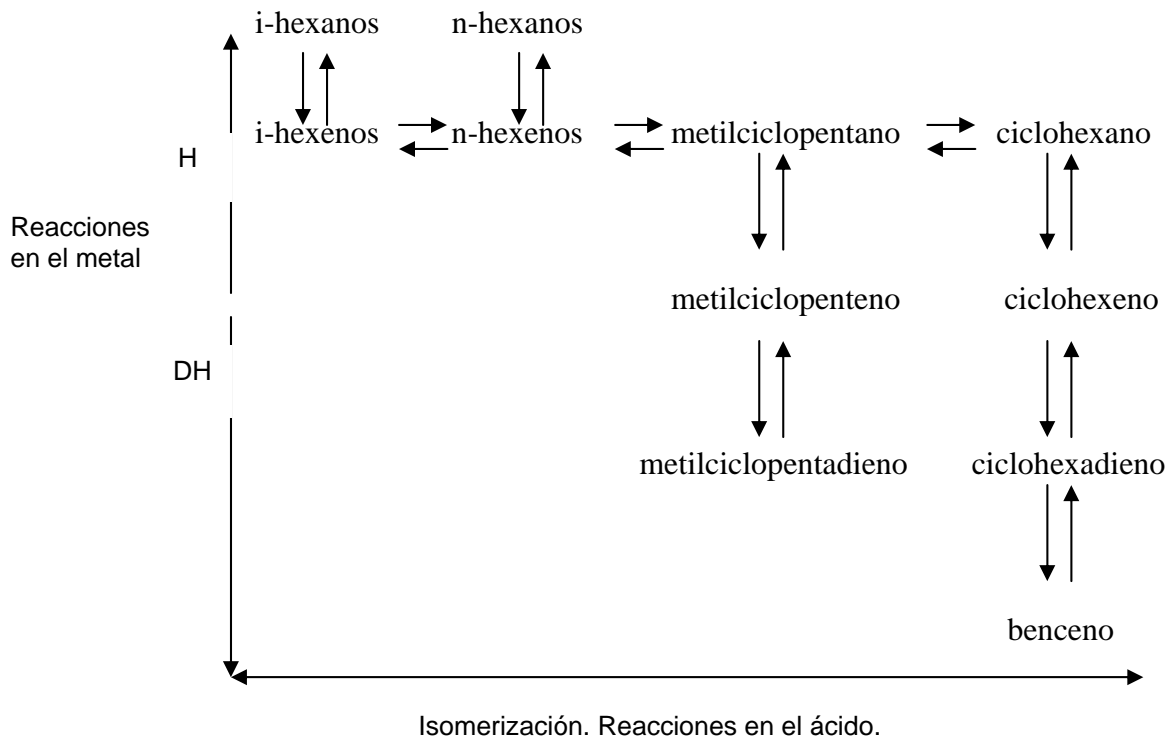


La parafina se adsorbe uniéndose a sitios vecinos del metal separados por 2 o 4 átomos de carbono. Se forma un intermediario con un anillo de 5 o 6 átomos de carbono. El anillo se rompe con la adición de hidrógeno dando un producto distinto al original [10,11].

Sin embargo; debido a las condiciones de reformado, las reacciones catalizadas solo por el metal tiene una pequeña contribución a la reacción global que ocurre en sistemas catalíticos bifuncionales. La presencia de la función ácida es esencial para la obtención de una buena actividad y selectividad [1,12].

1.4.4. Deshidrociclización de parafinas.

Es una de las reacciones más lentas del proceso, que difícilmente alcanza el equilibrio termodinámico en unidades industriales de reformado. Consiste en la conversión de hidrocarburos parafínicos en compuestos aromáticos, y se desarrolla a través de la acción simultánea de los dos tipos de sitios catalíticos [1]. Es una reacción endotérmica, que normalmente ocurre en el último reactor de la unidad de reformado, y que conduce a un aumento del número de moléculas, dando hidrógeno como subproducto. La velocidad de esa reacción es inhibida por altas presiones parciales de hidrógeno y favorecida por altas temperaturas. Una representación esquemática de reacciones que involucran una deshidrociclización de n-hexano, sobre una función ácida y metálica, es la siguiente:



1.4.5. Hidrocraqueo de parafinas.

A través de reacciones de hidrocraqueo, parafinas de cadena larga se rompen, en presencia de hidrógeno, dando origen a parafinas de menor peso molecular. Este tipo de reacciones es controlada por la función ácida del catalizador [1].

De modo general el hidrocraqueo es indeseable, dado que produce cantidades excesivas de hidrocarburos de bajo peso molecular y bajo valor comercial (C₁ a C₄). Además consume hidrógeno, que es un subproducto importante. La reacción de hidrocraqueo es exotérmica y, normalmente ocurre en el último reactor, pues es la más lenta en reformado. Está favorecida por las altas presiones de hidrógeno y todos los productos obtenidos por craqueo son saturados, pues las olefinas producidas son rápidamente hidrogenadas por la acción del metal. Un nivel moderado de hidrocraqueo es beneficioso para producir un aumento en la temperatura en el último reactor, que favorece la reacción de deshidrociclización.

1.4.6. Hidrogenólisis.

Cuando la reacción de craqueo es promovida por la función metálica del catalizador, sin la participación de la función ácida; se denomina hidrogenólisis. La

forma más común de hidrogenólisis es cuando la ruptura del enlace C-C ocurre en el final de la cadena, con gran formación de metano. La hidrogenólisis es una reacción sensible a la estructura, es decir, necesita de un conjunto de átomos de metal con una dada configuración. Los ensambles requeridos para esta reacción son mayores que los necesarios para las reacciones de isomerización y deshidrociclización. Cristales muy dispersos tienen poca actividad a la hidrogenólisis [1,5,13].

1.4.7. Deposición de coque.

La formación y deposición de carbono es una reacción no deseada debido a que provoca la desactivación del catalizador. El depósito carbonoso es generalmente designado con el nombre de “coque”, aunque contiene también hidrógeno. Se trata de un producto altamente condensado que responde a la fórmula $(CH_x)_n$, con x menor que uno. Con el tiempo de operación, x disminuye y n aumenta. Su formación se atribuye a la polimerización o condensación y ciclización de olefinas producidas como intermediarias en la reacción de otros productos.

La formación de coque ocurre tanto sobre el metal como sobre el soporte [14, 15,16], por el siguiente mecanismo: a) sobre el soporte involucra polimerización y ciclización de compuestos no saturados vía catálisis ácida para dar compuestos polinucleares de mayor peso molecular. Estas reacciones en condiciones de reformación y en presencia de platino son reducidas por incremento de la presión de hidrógeno; b) sobre el metal ocurre la deshidrogenación, polimerización, y ciclización, que pueden ser fuertemente retrasadas por aumento de la presión de hidrógeno. La cantidad y naturaleza del coque depende de las características del catalizador [16-20], de la composición de la alimentación [18,21-22] y de sus condiciones de operación [16,23].

En la industria, la actividad del catalizador se mantiene con aumento de temperatura en la unidad de reformado. Este aumento de temperatura ocasiona una pérdida de selectividad a los productos buscados. Las reacciones indeseables conducen a un mayor depósito de coque y a la formación de productos gaseosos, esto no favorece al proceso desde el punto de vista económico. Es necesario parar la unidad de reformado y proceder a la regeneración del catalizador con combustión de coque.

La parada de la planta es perjudicial para la rentabilidad de la unidad y justifica los esfuerzos desde el punto de vista industrial para mejorar la resistencia de los catalizadores a la desactivación por el depósito carbonoso.

1.4.7.1. Análisis cuantitativo y localización del depósito carbonoso.

El análisis cuantitativo del depósito carbonoso sobre los catalizadores de reformado se realizan por la técnica Oxidación a Temperatura Programada (TPO), con esta técnica es posible diferenciar el carbono sobre el metal y el carbono depositado sobre el soporte [24-26]. En efecto, se observan dos picos de oxidación. El primero a menor temperatura (250-300°C) correspondiente a carbono depositado sobre la función metálica, el segundo a mayor temperatura (500-550°C) correspondiente a carbono depositado sobre la función ácida.

La comparación de las cantidades de oxígeno consumido y de dióxido de carbono producido permite igualmente determinar el tenor en hidrógeno del depósito de carbono y deducir la relación H/C. Esta relación equivale a 1 sobre la función metálica y varía entre 0,3-0,5 sobre la función ácida dependiendo de las condiciones operatorias [27].

1.4.7.2. Influencia de la naturaleza de la carga.

Si la alimentación al reformador contiene muchas parafinas o aromáticos de alto peso molecular se producirá mucho coque. La tendencia a la formación de coque se disminuye aumentando la relación hidrógeno/hidrocarburo; de esta manera, el platino hidrogena fácilmente los precursores no saturados del depósito carbonoso.

Zhorov y col [28] clasificaron los hidrocarburos según la capacidad de producir depósitos carbonosos a presión atmosférica. El ciclohexano se tomó como referencia, obtuvieron la siguiente clasificación:

Ciclohexano < Benceno < etilbenceno < n-hexano < n-nonano < metilciclopentano < indano < ciclopentadieno

Esta clasificación fue confirmada por Cooper y Trimm [29] con un estudio a 10 bar de presión en presencia de hidrocarburos de 6 átomos de carbono.

Ciclohexano < benceno < 2-metilpentano < n-hexano < 3 metilpentano < metilciclopentano.

En conclusión, las estructuras de 5 átomos de carbono (ciclopentano y sus productos deshidrogenados) y los aromáticos bicíclicos (y sus precursores) son agentes muy reactivos para la producción de coque.

Querini y col. [30] estudiaron la influencia de la carga sobre el depósito de coque utilizando naftas de diferentes puntos de ebullición medios (PE). Sobre los catalizadores a base de Pt, Pt-Ge y Pt-Re soportados sobre alúmina, estos autores evidenciaron un mínimo del depósito de coque en función del punto de ebullición de la carga. Ellos explicaron esta evolución por el gran contenido en ciclopentano y metilciclopentano de cortes livianos, en cambio los cortes pesados contienen parafinas que se transforman fácilmente en alquilaromáticos que son importantes precursores de coque. Los cortes petroleros de punto de ebullición medio contiene poco de estos hidrocarburos precursores de coque.

1.4.7.3. Influencia de la naturaleza de la fase metálica.

Los diferentes trabajos publicados en la literatura refieren la mayor resistencia a los depósitos carbonosos de las pequeñas partículas de platino comparadas a las grandes partículas [27, 31-33].

La adición de renio al platino ocasiona una disminución de la cantidad de coque aunque también un aumento de productos gaseosos [22,27,34-35]. Ciertos autores concluyen que esta disminución de depósito carbonoso es la resultante de la destrucción de precursores de coque por hidrogenólisis [19]. Se propuso también que la formación de los precursores de coque (productos deshidrogenados) es más escasa sobre platino-renio [17] o incluso que el Re mejora la resistencia a la desactivación por su capacidad de hidrogenar los precursores de coque [35].

En catalizadores a base de Pt modificado por iridio se utilizan las mismas razones para explicar la disminución de coque [36].

El aumento del contenido de renio (de una relación Re/Pt:1 a una relación Re/Pt:2) conduce a una disminución de la cantidad de coque sobre el metal y sobre la función ácida [37]. A nivel industrial, se registró un aumento de 40% de la duración del ciclo de operación cuando se utilizó un catalizador con una relación Re/Pt : 2 [38]. Las reacciones catalizadas por la fase metálica (hidrogenólisis y deshidrociclización) son menos desactivadas sobre el catalizador de relación atómica Re/Pt: 2 comparada al

catalizador de relación atómica Re/Pt: 1. En tanto, las reacciones catalizadas por la función ácida (hidrocraqueo e isomerización) son menos afectadas.

Finalmente, se encontró que la adición de renio o iridio al platino modifica la naturaleza y la localización del depósito carbonoso [19]. Así, el coque es más deshidrogenado y menos tóxico para la función metálica en presencia de estos aditivos metálicos.

1.4.7.4. Influencia de la función ácida.

La relación entre la función ácida y la función metálica de un catalizador bifuncional se ajusta a fin de optimizar su performance, es decir obtener una buena actividad, una buena selectividad a los productos deseados y un escaso depósito de coque.

Debido a la pérdida de cloro del catalizador por la humedad presente en la alimentación, es necesario inyectar compuestos clorados en forma continua a fin de mantener óptima la relación función metálica/función ácida durante la reacción de reformado.

La función ácida interviene directamente en las reacciones de hidrocraqueo y de isomerización por un mecanismo monofuncional como así también en las reacciones de deshidrociclización y de isomerización por un mecanismo bifuncional.

La función ácida esta principalmente controlada por el contenido de cloro en el catalizador. Una cantidad excesiva de cloro aumenta la acidez del soporte, lo que ocasionaría un aumento de reacciones de hidrocraqueo y de depósito carbonoso. En cambio un menor contenido de cloro, las reacciones catalizadas por la función ácida son inhibidas, como así también la producción de aromáticos y por ende el índice de octano disminuye [39,40].

Se ha demostrado que la mayoría del coque se deposita sobre la función ácida de los catalizadores bifuncionales. Si se neutralizan los sitios ácidos de un catalizador Pt/Al₂O₃ con potasio disminuye la cantidad de coque depositado en un 90% [41].

Sin embargo, un aumento del contenido de cloro en catalizadores bifuncionales de reformado no conduce sistemáticamente a un aumento del depósito de carbono, ya que el cloro favorece las reacciones de hidrocraqueo responsables de la destrucción del precursores de coque e influencia el spillover del hidrógeno desde el metal hacia el

soporte, lo que conduce igualmente a una eliminación de precursores deshidrogenados [39,40].

1.4.7.5. Influencia de la presión y la temperatura.

Un aumento de la presión de trabajo para una relación H_2/HC constante se traduce en una disminución importante del depósito carbonoso [20,42].

Los procesos con catalizador monometálico, Pt/Al_2O_3 , trabajaban alrededor de 30 atm de presión; cuando se desarrollaron catalizadores bimetálicos se pudo bajar la presión a 16-20 atm, debido a que el depósito carbonoso los afecta menos.

Un aumento de la relación H_2/HC disminuye igualmente el depósito de coque [41].

El depósito de coque aumenta con la temperatura de trabajo [20,42]. Este fenómeno se explica por la formación de precursores de coque (productos deshidrogenados) favorecidos por el aumento de temperatura, y por su polimerización sobre los sitios ácidos del soporte.

1.4.7.6. Influencia del Azufre.

Los catalizadores industriales $Pt-Re/Al_2O_3$ y $Pt-Ir/Al_2O_3$ son utilizados únicamente luego de sulfurar debido a su fuerte actividad hidrogenolítica la que conduce a una producción indeseable de metano y a un aumento de la temperatura de reacción [42].

El efecto beneficioso de la sulfuración sobre la estabilidad de catalizadores es mas marcada sobre $Pt-Re/Al_2O_3$ que sobre Pt/Al_2O_3 . Sachtler y col. [43,44] explicaron este efecto y propusieron un modelo donde el azufre se adsorbe preferencialmente sobre el renio, dividiendo así los ensambles de platino superficiales. En consecuencia, disminuye el depósito de coque sobre la función metálica.

Existe controversia en la literatura sobre el efecto del S e la deposición de coque dado que algunos investigadores reportaron que los catalizadores sulfurados producen menos coque [17] mientras que otros señalan lo contrario [45].

Parera y Beltramini [34] encontraron que los catalizadores sulfurados de $PtRe/Al_2O_3$, al aumentar el tiempo de reacción, producen menos coque que los catalizadores Pt/Al_2O_3 sin sulfurar mientras que a bajos tiempos de reacción, la situación es la inversa [45]. En los catalizadores sulfurizados el coque se presenta

principalmente sobre el soporte y es menos hidrogenado que en el no sulfurizado. Estos resultados pueden explicarse en términos de un efecto geométrico del metal envenenado por azufre.

La hidrogenólisis de precursores de coque y su condensación sobre el metal son reacciones demandantes y disminuyen por sulfurización. Por el contrario, la formación de precursores de coque por deshidrogenación es una reacción no demandante, y disminuye menos. Los precursores de coque que no se condensan sobre el metal lo hacen sobre el soporte.

1.4.7.7. Mecanismo.

El esquema del proceso de desactivación es el siguiente: sobre el metal se deshidrogenan los hidrocarburos formando compuestos no saturados que son los precursores del coque, que lentamente se depositan sobre el metal. Estas especies también pueden transportarse por difusión, en fase gas o superficialmente hacia los sitios ácidos y lentamente formar coque muy resistente sobre el soporte. El mecanismo se indica en la Figura 1.

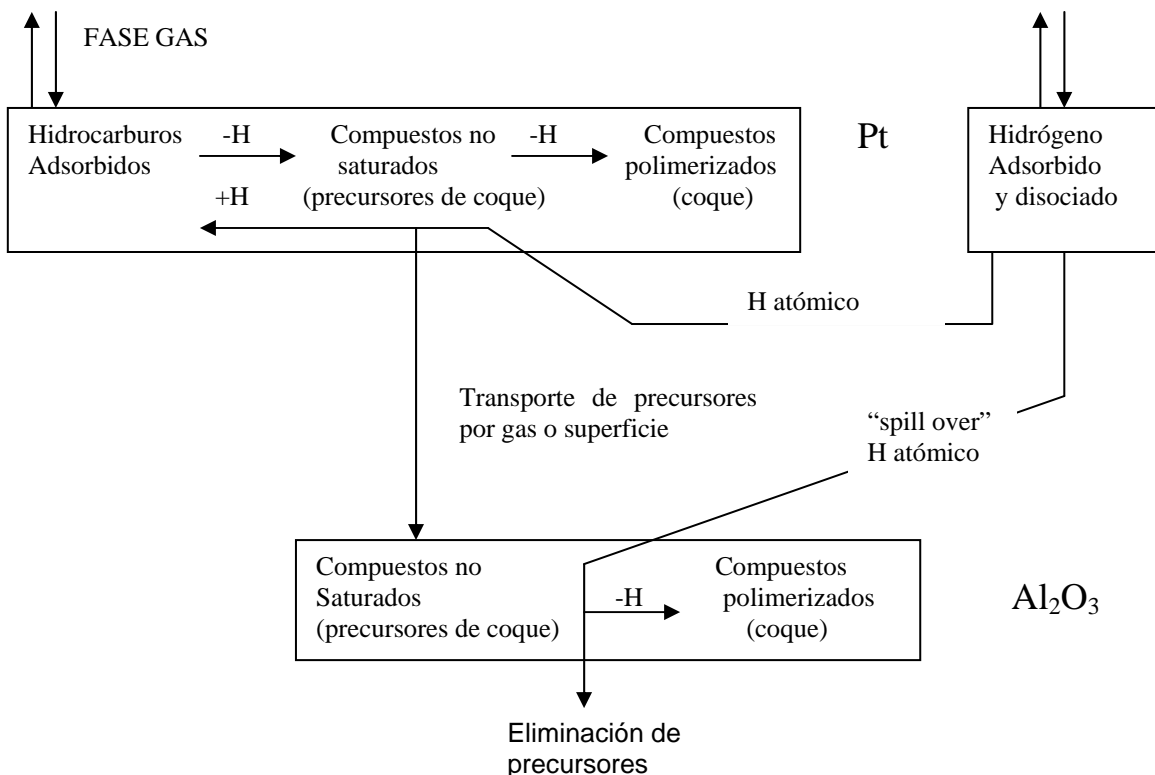


Figura 1. Mecanismo de desactivación del catalizador por formación de coque.

El hidrógeno se adsorbe y se disocia sobre el metal y puede limpiar su superficie hidrogenando a los precursores del coque. El hidrógeno atómico puede migrar desde el metal hacia la parte ácida (fenómeno llamado “spillover”). Este transporte del hidrógeno es el que impide el rápido ensuciamiento de la alúmina al hidrogenar precursores del coque.

1.4.8. Causas desactivación del catalizador de reformado.

Hay cuatro causas fundamentales por las cuales puede perder actividad un catalizador:

* **Envejecimiento:** Son cambios que se producen en la estructura física del catalizador (contracción del volumen de poros, sinterización de cristales, etc). Esto ocurre durante la operación normal, pero fundamentalmente durante la regeneración del catalizador debido a las drásticas condiciones a las que es sometido.

* **Envenenamiento:** Debido a la adsorción enérgica, a menudo irreversible, de sustancias distintas a las que entran en la reacción. Esto ocurre con cortes que contienen azufre y nitrógeno que no son pretratados convenientemente.

* **Ensuciamiento:** Debido al cubrimiento de la superficie por un depósito de materia rica en carbono. Este tema fue extensamente tratado en 1.4.7.

* **Volatilización:** Salida de la materia activa o un promotor, normalmente ocurre por pérdida de cloro debido a la humedad de la nafta, se evita inyectando compuestos clorados con la carga.

1.5. Catalizadores usados en reformado de nafta.

1.5.1. Catalizadores mono y bimetálicos.

La primer gran evolución del proceso de reformado ocurrió en 1949, con la implementación del uso de catalizadores de platino [46,47]. Este nuevo catalizador; desarrollado por *Universal Oil Products Company*, consistía de pequeñas partículas de platino disperso en alúmina, y era mucho más activo y estable que los catalizadores anteriormente empleados de molibdeno/alúmina [48], que se desactivaban rápidamente debido al depósito de coque.

El catalizador de Pt/Al_2O_3 cumplía con los requerimientos necesarios para catalizar todas las reacciones importantes en el proceso de reformado dado que posee dos tipos de sitios catalíticos; uno capaz de actuar en reacciones de hidrogenación y

deshidrogenación y otro de carácter ácido suficiente para catalizar reacciones de isomerización. Además algunas reacciones poseen un mecanismo de reacción que involucra ambos sitios catalíticos.

La acidez del soporte es mejorada por la adición de compuestos clorados; como ácido clorhídrico [49] y tetracloruro de carbono. Varios metales han sido adicionados como promotores en los catalizadores de reformado de nafta. A fines de los años 60, catalizadores a base de platino-renio comenzaron a ser utilizados industrialmente [50,51]. Aún hoy en día, hay discrepancias en la literatura sobre el estado del Re en el catalizador o en la manera que afecta al Pt [52]. Muchas de las explicaciones propuestas se basan en aspectos estructurales del catalizador [39]. Por ejemplo, algunos autores suponen que el Pt forma uniones con los otros metales formando aleaciones que tienen propiedades catalíticas mejores que el platino solo [39,40]. También se sostiene que el aumento de la actividad y selectividad de sistemas bimetálicos es producto de la alta dispersión del platino, que se consigue a través del efecto diluyente del segundo metal [53]. En las condiciones de reacción del reformado de nafta todo el Pt y una pequeña fracción de Re están reducidos al estado metálico, mientras que una parte del Re se encuentra en estado oxidado que puede interaccionar con el soporte [53]. El Re metálico podría formar con el Pt pequeños cristales de Pt-Re, grupos de pseudo-aleaciones que son llamados cluster o ensambles [54]. Estos cluster tienen un tamaño pequeño y son muy estables cuando se depositan sobre el óxido de aluminio. Esta podría ser la razón de la gran estabilidad de los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃ [54].

Es conocido; a través de la amplia literatura disponible sobre catalizadores bimetálicos de reformado, que el estado del segundo metal depende de varios factores: precursores metálicos utilizados; concentración de los metales, temperaturas de calcinación y reducción, y el soporte utilizado. Estos factores determinan que metales como renio, estaño y germanio se encuentran: a) en forma reducida y en interacción con el platino; b) en forma oxidada y estabilizado por el soporte; c) una combinación de ambas formas anteriores. En caso de sistemas bimetálicos platino-iridio se ha establecido que el iridio se encuentra totalmente reducido, en forma de iridio metálico, ya que el iridio se reduce más fácilmente que el platino [54-57]. Tanto los catalizadores que contienen iridio; como los que contienen renio; deben ser pasivados por medio de tratamiento con azufre antes de su uso, con el fin de reducir su alta actividad hidrogenolítica. En cambio el estaño y germanio, son materiales inactivos, por lo tanto,

no es requerido este tratamiento cuando se usan en sistemas bimetálicos de platino, soportados en alúmina.

La función metálica Pt-Re tiene una alta actividad para la hidrogenólisis de hidrocarburos, produciendo metano y otros hidrocarburos livianos [27]. Por esta razón los catalizadores necesitan sulfurarse. El azufre se enlaza al Re más fuertemente que al Pt y la superficie de las partículas metálicas luego de la sulfuración esta compuesta de especies Pt-ReS-Pt [43]. De este modo la superficie expuesta de Pt es diluida o subdividida en grupos atómicos mas pequeños [39,52,58] que son menos activos para la reacción de ruptura de enlace C-C, debido a que esta reacción requiere grandes ensambles de átomos de Pt adyacentes. El catalizador de PtRe desactivado es fácilmente regenerado, incluso catalizadores que han sido operados severamente. Por esta razón el catalizador Pt-Re ha sido y es muy usado en procesos semi-regenerativos de lecho fijo.

Estudios de adsorción de H₂S sobre catalizadores soportados fueron llevados a cabo por Apesteguía y col. [59], Parera y col. [60], Babier y col. [19]. Para soportes de alúmina se ha demostrado [23-25], que el cloro inhibe la adsorción de H₂S sobre el soporte. Como así también que la adsorción de H₂S sobre alúmina pura es totalmente reversible a 500°C. Sin embargo, sobre Pt/Al₂O₃ a la misma temperatura solo una pequeña fracción del azufre adsorbido es rápidamente desorbido en atmósfera de H₂ [22-25]. Estos resultados permitieron que se desarrolle el concepto de azufre reversible e irreversible. La quimisorción de S sobre catalizadores metálicos depende de las propiedades electrónicas del metal y del soporte, ya que pequeñas partículas de Pt son más resistentes a la adsorción de S que el Pt bulk. [19].

El éxito logrado por el catalizador bimetálico Pt-Re/Al₂O₃ estimuló la investigación y permitió el desarrollo de otros catalizadores, por ejemplo los catalizadores platino-estaño [61]; platino-germanio [62], platino-iridio [63] y platino-tungsteno [64] soportados en alúmina. La principal ventaja de los sistemas bimetálicos es su mayor resistencia a la desactivación por coque; comparada a los monometálicos de platino. Esto permite el uso de condiciones más severas de operación (alta temperatura y baja presión) que conducen a una mejor selectividad en la obtención de un producto con mayor número de octano; con ciclos operacionales mas largos.

Otros estudios también mostraron que la presencia de átomos metálicos; de renio o iridio, mejoran las propiedades de los catalizadores de reformado. Estos metales

forman sitios que son activos a la hidrogenación e hidrogenólisis de depósitos o precursores de coque reduciendo; de esta forma la desactivación [54].

Las principales teorías que tienden a explicar la superioridad de los catalizadores bimetalicos se basan en la existencia de efectos electrónicos y/o geométricos del segundo metal sobre el platino. En el primer caso, una modificación electrónica de los átomos de platino, provocada por interacciones con óxidos del promotor o por formación de enlaces, lo que ocasiona una modificación de las uniones Pt-C, cuando se adsorben los reactivos. Como consecuencia, la actividad y selectividad del catalizador serían alteradas. En base a esto, también se supone que el catalizador se tornaría menos susceptible a la desactivación por depósito de coque sobre una superficie metálica.

La importancia de efectos geométricos se debe a diferentes sensibilidades a la estructura presentada por algunas reacciones que ocurren en el proceso de reformado. Reacciones como hidrogenólisis y formación de coque, que son indeseables, ocurren en ensambles relativamente grandes de átomos metálicos adyacentes. Por lo tanto la dilución de la superficie de platino en pequeños ensambles por aditivos inertes como estaño o germanio envenenan selectivamente los sitios para las reacciones de hidrogenólisis y mejora la resistencia del catalizador a la deposición de coque. En el caso de catalizadores de platino y renio sulfurados; el diluyente inerte pasa a ser la partícula renio-azufre, que actúa modificando el catalizador de manera similar al estaño [34]. Esto ocurre porque el azufre se une preferencialmente al átomo de renio; ya que la fuerza de enlace Re-S es mayor que la de Pt-S [34]. La adición de renio a platino se torna beneficiosa solo si el catalizador es tratado con azufre [43].

1.5.2. Catalizadores multimetálicos.

A partir de la década de los 90 aparecieron en el mercado catalizadores trimetalicos. A fin de mantener su ventaja competitiva los fabricantes de catalizadores mantienen en secreto los métodos de fabricación y composición, por lo tanto se conoce muy poca información sobre los nuevos catalizadores.

En la bibliografía abierta, se puede encontrar información sobre la síntesis, caracterización y uso de Pt-Ir-Sn [54], Pt-Sn-M (M: Bi, Te, Au, Ir, Pd) [55-57], Pt-Ir-Ge [57], Pt-Re-Sn [65-67], Pt-Re-Ge [54]. En estudio recientes se compara el efecto del agregado de estaño y germanio en las propiedades catalíticas del sistema Pt-Re/Al₂O₃. Se observó que estos aditivos contribuyen a la reducción de la actividad de deshidrogenación de platino; y aumentan la actividad de isomerización de la función

ácida. Los nuevos catalizadores han favorecido el incremento de la relación (isómeros/aromáticos), lo cual está de acuerdo con las nuevas regulaciones ambientales que intentan reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos en los combustibles. Los mejores aditivos a la cupla Pt-Re son los elementos del grupo IVB (IUPAC 14) de la tabla periódica de los elementos: Ge, Sn y Pb. Los óxidos de estos elementos son parcialmente reducidos al estado metálico bajo las condiciones de reacción del proceso de reformado. Sin embargo, solo una fracción de los promotores adicionados pueden formar aleaciones o interactuar con el Pt. El resto permanece como especies oxidadas sobre el soporte y su efecto es cambiar la acidez del soporte [66,67].

McLeod y col. [57] estudiaron la desactivación de catalizadores bi y trimetálicos para reformado. Los catalizadores 0.3% Pt-0.3%Ir-0.03%Ge y 0.3%Pt-0.3%Ir-0.3%Ge se utilizaron en la reacción de n-octano. El catalizador con 0.03% Ge fue el más activo y estable, mucho más que los catalizadores de Pt, Pt-Ir y el que contiene 0.3%Ge. El principal efecto del Ge fue disminuir la hidrogenólisis de Pt-Ir e incrementar la estabilidad. Recientemente se publicaron los efectos del agregado de Re y Sn sobre las propiedades ácidas y metálicas de un catalizador Pt/Al₂O₃ [66,67]. Los estudios mostraron que Re y Sn afectan no solo la función metálica sino también la ácida.

Los catalizadores trimetálicos PtReSn/Al₂O₃ y PtReGe/Al₂O₃ preparados por coimpregnación a partir de precursores metálicos tienen una menor actividad metálica que los bimetálicos debido a la acción aditiva de Re y Sn sobre Pt. También afectan la función ácida del catalizador ya que solo una fracción de estos óxidos se reduce al estado metálico y tiene una acción específica sobre el Pt, el resto permanece oxidado y afecta principalmente la acidez del soporte [67].

Marecot y col. [36] determinaron que el agregado de Sn al catalizador bimetálico Pt-Ir aumenta la cantidad de sitios ácidos de Lewis, aumenta la producción y la selectividad a tolueno. Como así también se incrementa la estabilidad del catalizador.

1.6. Soportes

Los soportes que se utilizan son sílice-alúmina, alúmina, zeolitas y sílice [1] entre otros, los cuales debido a su influencia en las reacciones de reformado son muy importantes, siendo la alúmina la que se empleó en esta tesis.

1.6.1. Generalidades de la alúmina

1.6.1.1. Fases y tipos de alúminas

Las fases usadas en aplicaciones catalíticas son elegidas principalmente entre diferentes fases cristalinas de óxidos de aluminio. Las propiedades de estas fases dependen de las propiedades químicas y físicas del precursor hidróxido y los subsiguientes tratamientos térmicos, que conducen a transiciones de fases cristalinas y pérdidas de grupos OH^- y H^+ , que pueden ser parciales o totales.

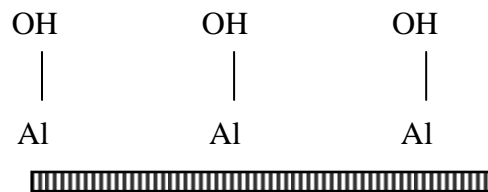
1.6.1.2. Fases de alúminas usadas en catálisis.

En general las alúminas usadas en catálisis caen dentro de la clasificación de γ , α alúmina o alúmina de transición.

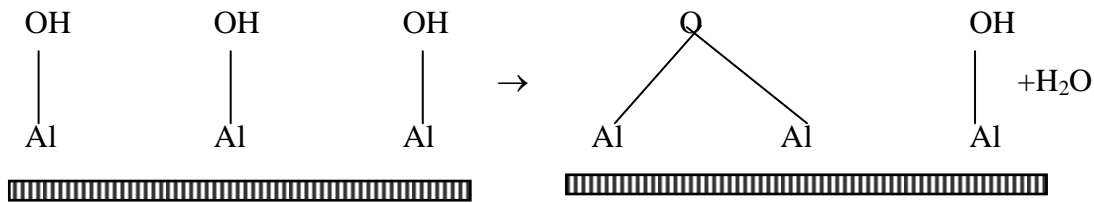
Las alúminas son materiales sensibles a tratamientos térmicos; las transiciones a las diferentes fases dependen del tiempo, atmósfera, propiedades del precursor y además de la temperatura. Esto puede ser un inconveniente cuando se quiere llevar una preparación de laboratorio a escala industrial, por otro lado puede ser ventajoso, ya que pueden variarse ampliamente las propiedades de la alúmina para lograr una óptima performance para el catalizador [1].

1.6.1.3. Estructura de la alúmina

Cuando el óxido de aluminio recién preparado precipita como sólido hidratado a temperatura ambiente, su superficie está cubierta por grupos OH que actúan como ácidos de Bronsted débiles [44]. El siguiente esquema representa un corte transversal de la superficie de la alúmina hidroxilada; el área rayada simboliza los átomos que se encuentran por debajo de la capa superficial.



Cuando el óxido de aluminio hidratado se calienta a temperaturas superiores a 150°C , en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación:



Esto deja algunos átomos superficiales de aluminio con un déficit parcial de carga electrónica, que se comportan como ácidos de Lewis. También aparecen en la superficie átomos de oxígeno con un exceso parcial de carga electrónica (bases de Lewis) que actúan en forma simultánea y coexisten con los sitios ácidos de Lewis; sin embargo los sitios ácidos de Lewis son los más importantes desde el punto de vista catalítico ya que a ellos se unen las partículas del metal soportado [68].

1.7. Descripción del proceso de reformado de nafta y clasificación de las unidades industriales.

El proceso de reformado en una refinería se realiza con dos objetivos fundamentales. Por un lado se lo emplea en la producción de aromáticos, materia prima en la elaboración de un gran número de polímeros sintéticos y también como proceso de ajuste de calidad en elaboración de naftas. Inicialmente las condiciones de operación del reactor de reformado con el objetivo de producir aromáticos o nafta, eran similares pero se ha ido modificando en el tiempo debido a las continuas restricciones de aromáticos en combustibles, fijadas por la legislación medioambiental.

Cualquiera sea el objetivo, antes del reformado, la carga de nafta virgen pasa por un proceso de purificación denominado, a fin de eliminar impurezas que puedan dañar al catalizador y perjudicar la reacción. En estas etapas, venenos irreversibles como (arsénico y cobre), y reversibles (compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno) son eliminados o reducidos a niveles menos perjudiciales para el catalizador. Esto se realiza con hidrógeno, en presencia de un catalizador de cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno sobre alúmina. Después del tratamiento, la carga se mezcla con hidrógeno, y pasa al sistema de reacción compuesto generalmente por varios reactores.

Los catalizadores tienen una cierta vida útil pues con el tiempo pierden actividad, ya sea debido al ensuciamiento; envenenamiento; envejecimiento. Esto obliga a que el catalizador sea regenerado o reemplazado según las características de la desactivación.

Como se mencionó anteriormente, la formación de un depósito carbonoso sobre el catalizador es la principal causa de desactivación. En este caso la regeneración del catalizador se realiza quemando el depósito carbonoso por medio de aire, con lo cual se recupera la actividad. Las plantas comerciales usadas en procesos de reformado catalítico son, generalmente, pertenecientes a una de las siguientes categorías: semi-regenerativa, cíclica o de regeneración continua. Tal clasificación es un reflejo de la manera o de la frecuencia con que se conduce la regeneración del catalizador de reformado.

1.7.1. Sistema semiregenerativo.

En este caso, la unidad de reformado esta compuesta por tres o cuatro reactores adiabáticos de lecho fijo, dispuestos en serie e intercalados por hornos de calefacción, responsables del restablecimiento de las condiciones de temperatura antes de la entrada de carga a cada reactor. Existen actualmente alrededor de 550 plantas en el mundo que operan con este sistema [69].

En el primer reactor, la reacción principal que ocurre es la deshidrogenación de cicloalcanos y compuestos aromáticos, que es endotérmica y rápida, conduciendo a una disminución de temperatura de 70 a 100 °C. El tiempo de residencia de los reactivos en este reactor, así como la cantidad de masa de catalizador usado son menores, que los comparados con los demás reactores. En el segundo reactor, ocurren reacciones de deshidroisomerización de naftenos que son reacciones más lentas. La reducción de temperatura, en este caso, es de 22 a 32 °C. Finalmente la carga llega hasta el ultimo reactor, donde ocurren las reacciones mas lentas del proceso de reformado, deshidrociclización y craqueo. En virtud de la reacción de hidrocraqueo, que es exotérmica, hay una pequeña elevación de temperatura en el reactor, que beneficia el aumento de velocidad de reacción de dehidrociclizacion, termodinámicamente favorecida a altas temperaturas. El producto líquido del proceso de reformado comprende hidrocarburos de 5 a 10 átomos de carbono, con 60-70% en peso de compuestos aromáticos. El producto gaseoso está formado por hidrocarburos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y 60-90% en mol hidrógeno. Parte del hidrógeno producido es reciclado y readmitido en el proceso junto con una carga de nafta, y otra parte es consumida en procesos de hidrotratamiento en otras unidades de la refinería.

El problema de la regeneración o reemplazo del catalizador puede ser serio en estos reactores de lecho fijo. El procedimiento de parar; regenerar o colocar el nuevo catalizador y volver a poner en marcha el proceso puede resultar caro; y si esto se

realiza a intervalos frecuentes puede volverse antieconómico. Dejar enfriar el reactor; descargar el catalizador; cargar el nuevo y volver a calentar, es costoso, lleva mucho tiempo y mano de obra.

Una unidad semi-regenerativa se caracteriza por operación continua por largos períodos, con paradas para regenerar el catalizador, el cual pierde su actividad debido a la deposición de coque. El período de tiempo comprendido entre una regeneración y otra (llamado *ciclo*) puede variar de tres meses a tres años. Un diagrama de una unidad semiregenerativa se muestra en la Figura 2. Una carga de nafta pre-tratada se mezcla con gas de reciclo en la entrada de la unidad y pasa a través de un intercambiador de calor, en donde la carga toma calor del efluente. Después del intercambiador, la carga de nafta se envía a un horno; donde la temperatura se eleva de 480-525°C. A partir de ahí; la carga pasa por los tres o cuatro reactores en serie, que comprenden una unidad. Debido a que las reacciones de reformado; causan disminución de la temperatura en el reactor (reacciones endotérmicas) existen hornos localizados a la entrada de cada reactor, a fin de restablecer la temperatura de la corriente al valor deseado. El efluente del último reactor pasa a un intercambiador de calor y luego por un separador, donde el producto líquido; separado del gas hidrógeno, se retira por la parte inferior del tambor y enviado a un estabilizador para la eliminación de compuestos livianos.

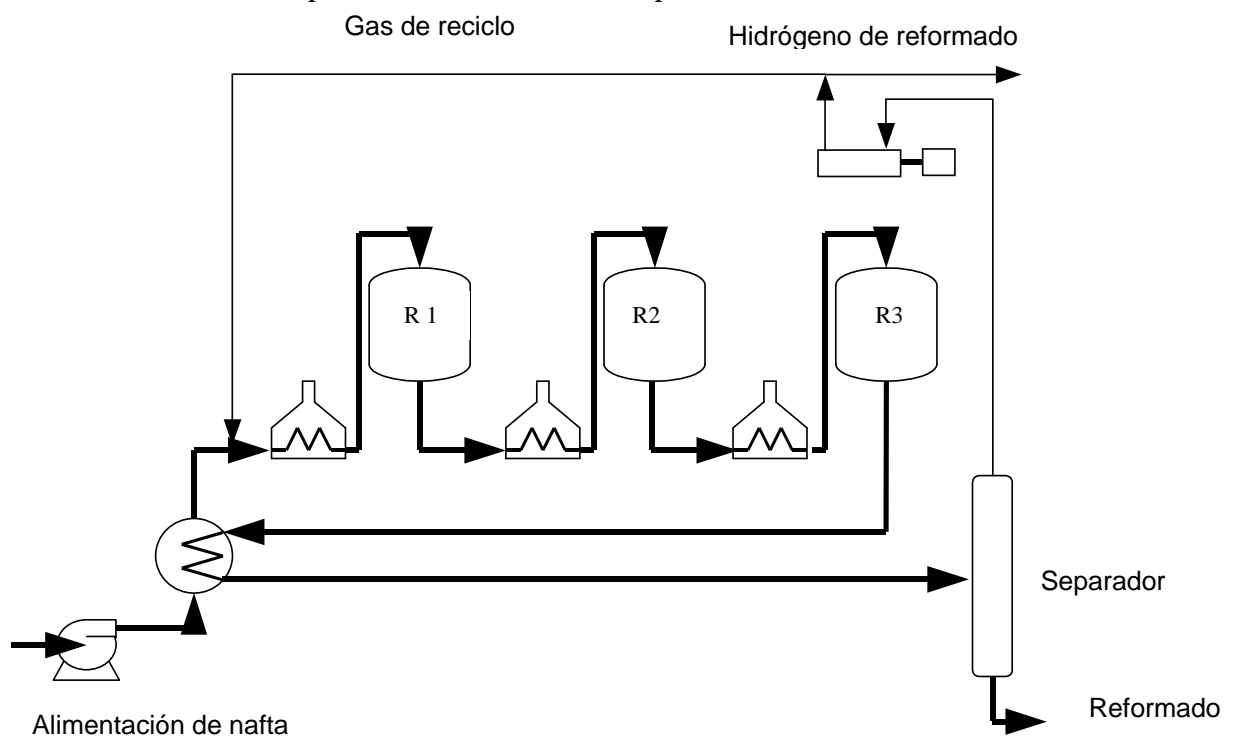


Figura 2. Esquema de una unidad semi-regenerativa de reformado, donde R1, R2 y R3 representan los reactores.

1.7.2. Sistema cíclico de reactores.

Se podría mantener la producción con una serie de reactores, donde uno de ellos es regenerado mientras los otros operan normalmente, lo que implica un mayor costo inicial de la instalación. De esta manera cada reactor es operado discontinuamente pero el conjunto de reactores mantiene la instalación funcionando continuamente.

El sistema cíclico difiere de una unidad semi-regenerativa por la presencia de un reactor extra. Este permite la sustitución de cualquiera de los reactores de la unidad, para regeneración del catalizador, mientras los demás siguen operando normalmente. Una ventaja de la unidad cíclica, comparada con una semi-regenerativa, es la posibilidad poder permanecer en operación por ciclos mas largos, sin la necesidad de parar la unidad. Un sistema cíclico puede operar en condiciones de operación mas severas que un semi-regenerativo, es decir, con presiones mas bajas para la obtención de un reformado mas rico en productos de alto octanaje y más hidrógeno. Para permitir una operación en condiciones mas severas, que aumentan la producción de coque; es necesaria una regeneración mas frecuente de los reactores individuales. Es también ventajoso desde el punto de vista que; la calidad del producto de reformado y la producción de hidrógeno es mayor. Los últimos reactores en la unidad cíclica son mas frecuentes regenerados que los primeros. Una gran desventaja de este tipo de planta es que los reactores se alternan siempre entre una atmósfera reductora y otra oxidante; o que exige un proyecto complejo de unidades, con rigurosas precauciones de seguridad

Además | Gas de reciclo en ser del mismo tamaño. Hidrógeno de reformado , un intercambio entre ellos. Un diagrama de una unidad cíclica de reformado se presenta en la Figura 3.

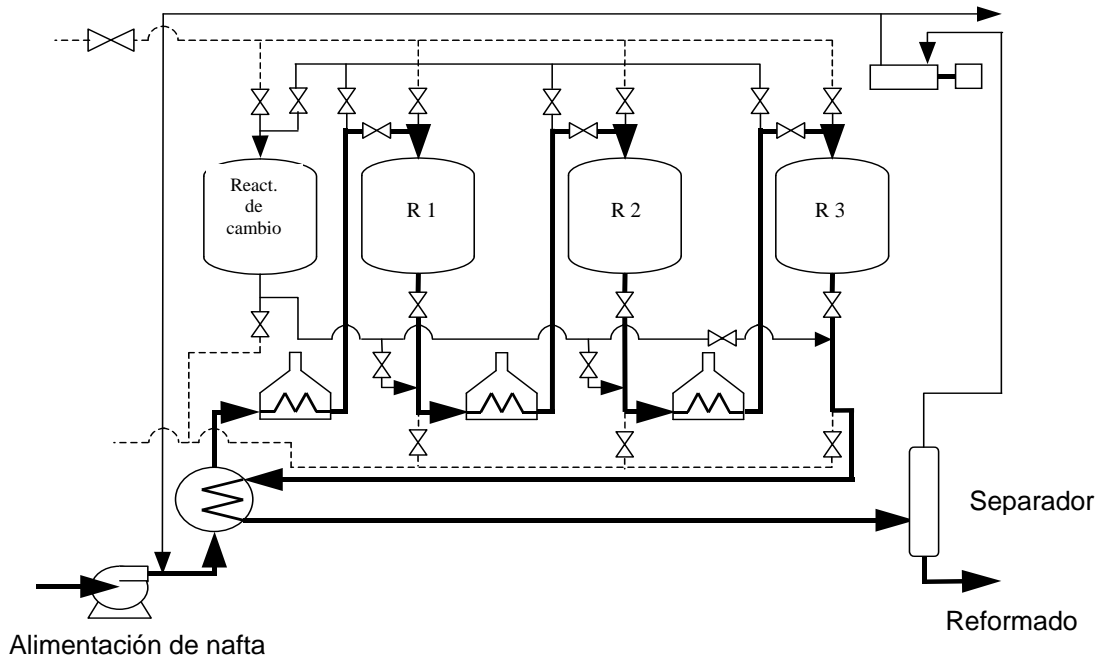


Figura 3. Esquema de una unidad cíclica de reformado.

1.7.3. Reactores de lecho móvil con procesos regenerativos continuos.

Actualmente existen alrededor de 170 plantas de reformado que utiliza este sistema operativo [69]. Los reactores catalíticos de lecho móvil se comportan como un caso intermedio entre los de lecho fijo y los de lecho fluidizado y por lo tanto tienen algunas ventajas y desventajas de cada uno de ellos. El flujo de reactivos con respecto al del catalizador puede ser en corriente paralela o contracorriente. Las partículas de catalizador debido a la circulación sufren desgastes originando finos que deben ser eliminados. La resistencia mecánica por lo tanto es mucho más crítica que para el lecho fijo.

Una unidad de lecho móvil, o de regeneración continua, presenta un armado en el que los reactores se encuentran apilados unos sobre otros (Figura 4). El flujo de carga de nafta es semejante al de los otros dos tipos de plantas de reformado. El catalizador se mueve lentamente desde el primer reactor (tope) hasta el reactor de la base. El catalizador coqueado es eliminado del último reactor, se envía al proceso de regeneración; luego se retorna al primer reactor de manera que se mantenga constante la cantidad total de catalizador. Debido a que las características operacionales previenen el depósito excesivo de coque sobre el catalizador; una unidad de regeneración continua posee la ventaja de poder operar en condiciones más severas (bajas presiones y altas temperaturas), manteniendo el contenido de coque en un nivel aceptable. Además, ese

sistema permite que el catalizador mantenga una actividad mas alta y posibilita la obtención de un reformado más uniforme, con mayor contenido de aromáticos y producción de hidrogeno de alta pureza.

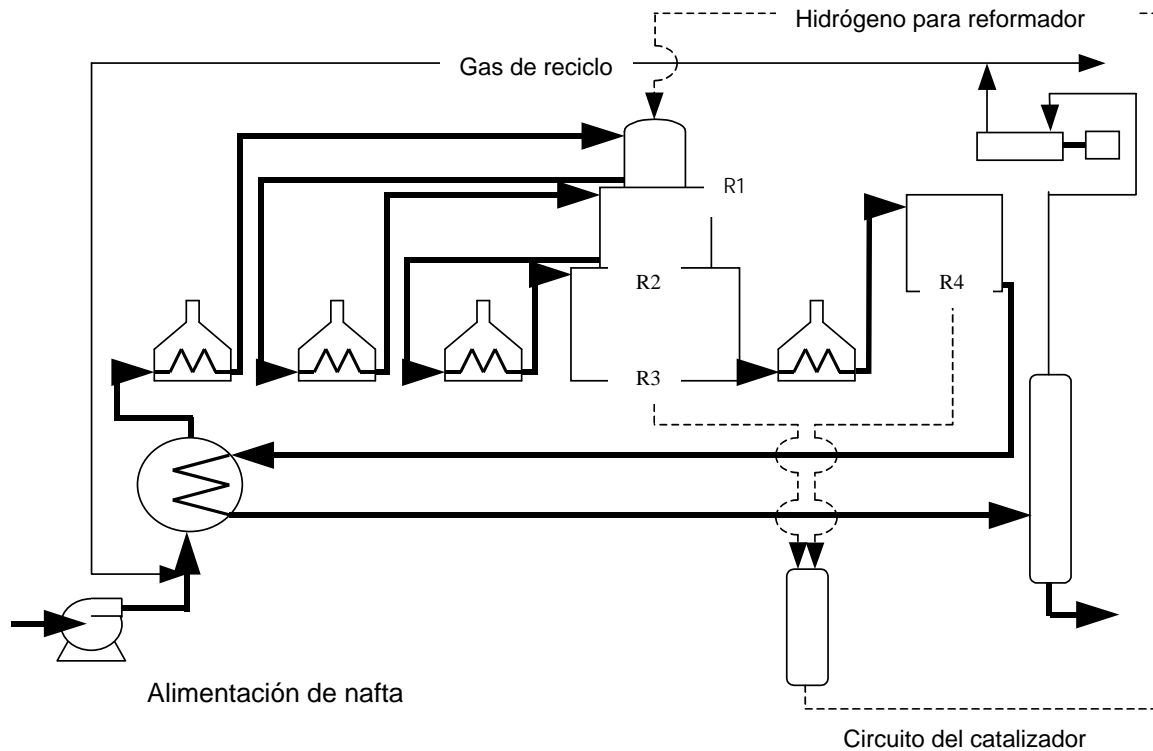


Figura 4. Esquema de una unidad de lecho móvil en donde R1, R2, R3 y R4 representan los reactores.

1.8. Variables operacionales del proceso de reformado de nafta.

Las reacciones de reformado que contribuyen con un aumento del número de octano y que producen compuestos aromáticos (deshidrogenación de naftenos y dehidrociclización de parafinas) son favorecidas por altas temperaturas y bajas presiones. Por lo tanto, esas son las condiciones mas adecuadas y deseadas para un proceso. Sin embargo; esas condiciones operativas también favorecen reacciones que son indeseables; como hidro craqueo y formación de coque. Por ende, las condiciones de operación de un proceso de reformado deben ser cuidadosamente establecidas con el fin de promover las reacciones deseables e inhibir las indeseables.

Existen diversas variables que deben ser controladas para que haya un buen desempeño del proceso de reformado. Dentro de ellas; deben considerarse: temperatura; presión; relación molar hidrógeno-hidrocarburo y velocidad espacial.

1.8.1. Temperatura de Operación.

Un aumento de temperatura ocasiona un aumento de la actividad catalítica, una reducción en la selectividad a los productos deseados y un aumento de la velocidad de desactivación del catalizador. Los valores más comúnmente utilizados están en el rango de 460-525°C. Con el fin de aumentar la conversión de parafinas a compuestos aromáticos los procesos a bajas presión operan con temperaturas ligeramente más altas (480-535 °C). Cuando los catalizadores pierden actividad durante la operación, se aumenta la temperatura del reactor, con el fin de obtener el octanaje deseado.

Otro factor es la resistencia mecánica de las paredes del reactor que disminuye al aumentar la temperatura.

1.8.2 Presión de Operación.

Altas presiones (35-40 atm) provocan aumento en la velocidad de hidrocrqueo, disminución de conversiones a aromáticos por deshidrogenación de ciclohexano, disminución en la velocidad de desactivación del catalizador y disminución del rendimiento de hidrógeno.

Bajas presiones (8-20 atm) aumentan la conversión a aromáticos, disminuyen el hidrocrqueo y aumentan el rendimiento de hidrogeno, pero trae como consecuencia una rápida desactivación del catalizador por formación de coque, por lo tanto hay una solución de compromiso en la selección de la presión.

1.8.3. Relación molar hidrógeno-hidrocarburo (H_2/HC).

La relación molar H_2/HC es una medida de la velocidad del flujo de hidrógeno. En todas las unidades de reformado; circula hidrógeno con el fin de prevenir el coqueamiento rápido del catalizador si la relación H_2/HC disminuye se produce un mejoramiento de la actividad de deshidrogenación y aromatización y una reducción en la velocidad de hidrocrqueo. Además el tiempo del ciclo de operación disminuye debido al aumento del depósito de coque. Por otro lado, para relaciones más altas de H_2/HC , el coque es inhibido, al mismo tiempo la formación de gases aumenta debido a la elevada actividad de hidrocrqueo y el rendimiento a compuestos aromáticos

disminuye. De este modo; la relación entre el número de moles de hidrógeno y la carga de hidrocarburos alimentado debe tener un valor óptimo que refleje un compromiso entre el hidrocraqueo máximo permitido y el nivel de desactivación máximo del catalizador admitido. En operaciones comerciales, es conveniente usar relaciones H_2/HC que varíen entre 5 a 8.

1.8.4 Velocidad espacial de Operación.

La velocidad espacial se define como una relación entre una cantidad de nafta (o de hidrocarburos) a ser procesada por masa de catalizador por unidad de tiempo. Puede ser expresada en términos de velocidad espacial horaria líquida (LHSV) o velocidad espacial másica (WHSV). En el caso del reformado de nafta, los valores comunes de LHSV se sitúan en el rango de 1,0 a 3,0 h^{-1} . Cuando los valores de LHSV son menores a 1,0 h^{-1} , se favorece el hidrocraqueo, y se reduce el rendimiento del producto líquido del reformado. En velocidades espaciales muy altas el hidrocraqueo es menor dado que es una reacción lenta, y además se limita el ciclo de operación por la mayor formación de coque. Una elección de LHSV adecuado debe estar basada en una optimización entre la cantidad de hidrocraqueo aceptable y la producción de aromáticos. Las reacciones de hidrogenación, aromatización e isomerización no están afectadas por alteraciones en la velocidad espacial debido a que son reacciones rápidas.

1.8.5 Tamaño de partícula.

Las desventajas vinculadas al tamaño de partícula ocurren en los casos de reacciones rápidas; donde las limitaciones en la difusión de los reactantes pueden afectar la eficiencia del catalizador. El factor de efectividad del mismo; que es representativo del porcentaje de aprovechamiento de la superficie, esta relacionado al tamaño de la partícula.

En el reformado de naftas para disminuir efectos limitantes de la difusión se usan partículas pequeñas (pellets) de alúmina con amplia distribución de tamaño de poros. Generalmente son cilindros de aproximadamente 1 mm de diámetro y 4-7 mm de longitud obtenidos por extrusión o esferitas de 1 mm de diámetro. También se usan catalizadores denominados *trilobe* que son partículas mas grandes para producir menor perdida de carga y por la forma de tres hojas tienen mayor resistencia interna.

1.9. Regeneración del catalizador.

Los catalizadores se desactivan simultáneamente por varias causas. Algunas de esas causas producen desactivación reversible y otras desactivación irreversible. Si la desactivación reversible es la mas rápida; se puede regenerar el catalizador (por ej desactivación por coqueo). En cambio, si la desactivación irreversible es la mas rápida; no se regenera. La Tabla 2 presenta las principales causas de desactivación de los catalizadores de referencia de naftas.

TABLA 2.

Causas de la desactivación de catalizadores de reformación de naftas.

	Causas Reversibles.	Causas Irreversibles.
1. Deposito carbonoso (coque)	X	
2. Disminución del área del metal por sinterización.	X	
3. Disminución del promotor del soporte: Cl	X	
4. Disminución del área del soporte por sinterización.		X
5. Deposición de metales pesados de la alimentación.		X
6. Formación de finos por rotura del catalizador. (atrición)	X	
7. Deposición de finos; producto de la corrosión de las instalaciones (en forma de escamitas de Fe)	X	

1.9.1. Procedimiento de regeneración de reactores de lecho fijo.

La regeneración del catalizador involucra las siguientes etapas:

1. Parada de la planta.
2. Quemado del coque.
3. Oxidación-rejuvenecimiento.
4. Enfriamiento, purga con N₂.
5. Reducción
6. Sulfurización (para catalizador Pt-Ir y Pt-Re/Al₂O₃).

Este procedimiento se aplica en la mayoría de los casos. En cambio, en los casos en que hay gran formación de sulfatos; es necesario introducir una etapa de eliminación de los mismos.

1.9.2. Parada de la planta.

Al cortar totalmente la alimentación, el pasaje de H_2 por el reactor, produce una eliminación de H_2S . La temperatura al final del ciclo operativo suele estar entre 520 y 530 °C. La parada de la planta se comienza reduciendo la temperatura, cuando se alcanza los 482°C se inicia la disminución del caudal de carga. La etapa de reducción del caudal dura aproximadamente 1 hora y la temperatura del reactor cae a 452-454 °C. Debido a la disminución de la carga, parte del S que está sobre el metal es eliminado.

1.9.3. Quemado del coque

La reacción de oxidación del coque es altamente exotérmica por lo que regulando el porcentaje de O_2 presente no se permite que la reacción se dispare y se alcancen temperaturas excesivamente altas que provocarían dos efectos altamente nocivos sobre las propiedades del catalizador: la sinterización excesiva de los cristales de los metales activos y el colapso de la estructura porosa del soporte. Esto último disminuye la superficie específica del catalizador, siendo un fenómeno de carácter irreversible que afectaría tanto la actividad como la selectividad futura del mismo. El soporte es el que capta el cloro formando la función ácida; la que disminuye al disminuir la superficie.

Por otra parte hay otros factores que influyen en esta etapa:

- Presión a la cual se realiza el quemado
- Tiempo que dura el quemado
- Caudal al cual se realiza la operación.

1.9.4. Eliminación de sulfatos.

1.9.4.1. Eliminación de sulfatos.

Se realiza la eliminación de sulfatos cuando el catalizador tiene más de 0.1 % en peso de S como sulfato. Ello ocurre cuando el hidrodesulfurizador no funcionó bien y el catalizador recibió dosis excesivas de azufre.

El azufre sobre el metal se oxida al combustionar el coque y también se oxida el SFe dando SO_3 que forma sulfato con el soporte. El sulfato de aluminio es muy estable

térmicamente y elimina OH^- superficiales de la alúmina. De esta manera el sulfato en el soporte interfiere con la redispersión de la función metálica y con el ajuste del cloro. Además en la etapa de reducción de la función metálica el sulfato produce H_2S y agua, liberando calor; lo que produce sinterización del metal. La alúmina tiene gran capacidad para captar cloro y cuando la concentración de S en ella sobrepasa 0.2 % cae bruscamente. Por eso cuando el porcentaje de sulfato es alto es necesaria la etapa de eliminación, lo que trae beneficios para la selectividad y longitud del ciclo siguiente.

El sulfato para reducirse a H_2S necesita temperaturas de 450 °C, pero la reducción se hace a mayor temperatura para disminuir la cantidad de azufre que se deposita sobre el metal. Hay un proceso reversible del azufre por el cual el S en ambiente reductor pasa a H_2S y se deposita en el metal y en ambiente oxidante forma SO_3 que se adsorbe en el soporte [59]. La transformación de sulfato a sulfuro; al igual que la de sulfuro a sulfato, ocurre a unos 450 °C, por eso durante la regeneración por quemado del coque el azufre sobre el metal migra al soporte. Como el sulfato de aluminio es muy estable, la eliminación de S se hace transformándolo en H_2S y a muy alta temperatura para que no adsorba sobre el metal.

1.9.4.2. Tamizado.

En algunos casos después del quemado de coque se descarga el catalizador y se lo tamiza. El objetivo es eliminar los finos producidos por rotura del catalizador y el polvo de Fe_2O_3 que se produce al oxidarse las escamas de pirita (sulfuro de hierro) que provienen de la corrosión de la instalación con H_2S y que se depositan sobre el catalizador. Estos finos producen gran pérdida de carga en el reactor.

1.9.4.3. Oxidación-rejuvenecimiento.

Después de la eliminación del coque y del azufre, el catalizador se encuentra en condiciones muy distintas a las del catalizador fresco: los metales que conforman la fase metálica están segregados; sinterizados y oxidados; la concentración de cloro es menor que la requerida; etc. Por ello es necesario el proceso de rejuvenecimiento para redispersar al metal y tener la concentración adecuada de cloro. Luego hay que reducir la fase metálica logrando buena interacción entre los metales y sulfurizarla para pasivar reacciones no deseadas.

Después del quemado del coque puede haber partículas metálicas de 100 Å o más y es necesario volver a tener partículas de 10-15 Å, que tienen mayor selectividad hacia la deshidrociclización [1].

La oxiclорación; que se suele llamar “rejuvenecimiento” porque elimina la sinterización o “envejecimiento” de la fase metálica y al mismo tiempo provee el cloro necesario para promover la acidez de la alúmina.

El principio que explica la redispersión de la fase metálica en Pt-Re/Al₂O₃ es el mismo que en Pt/Al₂O₃, porque quien rige la redispersión es el Pt [70]. En ambiente oxidante el Pt forma compuestos oxidados que se dispersan. Luego al reducirse estos compuestos forman Pt metálico. Posteriormente los óxidos de Re migran hacia estos cristales de Pt que catalizan su reducción a Re metálico formando la aleación Pt-Re en los mismos cristales de Pt. De esta manera la forma en que se disperso el Pt fija la dispersión de la aleación Pt-Re [40].

1.9.4.4. Enfriamiento, purga con N₂

El enfriamiento se realiza para llevar a cabo luego una reducción gradual del catalizador a baja temperatura. Durante el enfriamiento la presión, caudal y concentración de O₂ (5 %) deben mantenerse constantes. . Luego se purga el lecho de catalizador con nitrógeno para eliminar todo el oxígeno adsorbido.

1.9.4.5. Reducción

Como la fase metálica está oxidada, es necesario reducirla. La reducción debe hacerse gradualmente, el desprendimiento de agua de los sitios metálicos debe ser lenta y el gran caudal de gas de circulación sirve para eliminar rápidamente el agua formada y el calor liberado. El hidrógeno debe ser muy puro, preferentemente hidrogeno electrolítico. Si el hidrogeno tuviera hidrocarburos se hidrogenolizarían en el metal produciendo un peligroso aumento de temperatura que sintetizaría al metal.

Durante la oxidación del coque los agrupamientos bimetálicos de Pt-Re se destruyeron, segregándose los óxidos de los metales. En la redispersión se buscó que los óxidos se distribuyan uniformemente en la superficie del soporte en pequeños agrupamientos. Finalmente en la reducción se intenta reducir los óxidos en forma tal que los metales formen pequeños agrupamientos (cluster) con buena interacción Pt-Re.

1.9.4.6. Sulfuración

El propósito de la sulfuración es disminuir la actividad de los sitios metálicos hiperactivos que producirían excesiva hidrogenólisis al iniciarse la alimentación de hidrocarburos. Se agrega H_2S o SC_2 durante un período entre 30 y 90 minutos hasta obtener 0.06% en peso de azufre en peso sobre el catalizador. A continuación se continúa pasando hidrógeno para establecer un equilibrio entre el azufre agregado a la temperatura de trabajo.

Bibliografía

- [1] J. M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.
- [2] B. C. Gates, J. R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes* Ed, Mc Graw-Hill, **1979**, Chap. 3, Leach, B.E., *Appl. Ind. Catal.*, Ed, Academic Press Inc., **1983**, Chap 5
- [3] Kh. Minachev, G. Isagulyantz, D. Konchatev, 3rd Congress on Catalysis, Amsterdam, Tomo 1 (1964) 308.
- [4] B.C. Gates, J.R. Katzer , G.C.A. Shuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc Graw Hill, New York (1979) 194.
- [5] M.D. Edgar In: B.E. Leach (Ed). *Applied Industrial Catalysis*, New York, Academic Press, 1 (1983) 123.
- [6] C.N. Satterfield. *H,erogeneous Catalysis in Practice*. New York, Mc Graw-Hill (1980).
- [7] M.J. Sterba, V. Haensel. *Industrial Engineering Chemistry Process. Design and Development*,15 (1976) 2.
- [8] M. Boudart, A. Aldag, J.C. Benson, N.A. Doughart, C.G. Harkins. *J. Catal.*, 6 (1966) 92.
- [9] C.A. Querini, N.S. Fígoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 52 (1989) 249.
- [10]D. E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davis. *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359.
- [11] D.E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davis. *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359.
- [12] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milleken, A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [13] J.H. Sinfeld. *J. Catal* 29 (1973) 308.
- [14] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal , R. Laurel, in “Catalyst Deactivation”, B. Delmon , G.F. Froment (eds) Elsevier Publ. Co., Ámsterdam, 1980, 53.
- [15] N.S. Figoli, “Coque formation on Metal surfaces”, L.F. Albright , R. T. Baker (eds) A.C.S. Symposium series N°202 (1982) 239.
- [16]J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. Beltramini , E.E. Martinelli, *Appl Catal* 5 (1983) 33.
- [17] J.N. Beltramini, E.J. Churin, E. M. Traffano , J.M. Parera, *Appl. Catal.* 19 (1985) 203.

- [18] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, *Appl Catal* 16,(1985)169.
- [19] J.Barbier, “Catalyst Deactivation 1987”, B. Delmon , G.F. Froment (eds) Elsevier, Amsterdam (1987) 1.
- [20] A. Parmaliana, F. Frusteri, G.A. Nesterov, E.A. Paukshtis , N. Giordano, “Catalyst Deactivation 187”, B. Delmon , G.F. Froment (eds) Elsevier, Amsterdam (1987) 197.
- [21] J.M. Zharov, G.N. Pachekov , Y.N. Kartashew, *Kin,ic Catal* 21(3) (1980) 580.
- [22] J. M. Parera, R.J. Verderone , C.A. Querini, in “Catalyst Deactivation 1987”, B Delmon , G.F. Froment (eds) Elsevier Publ. Co., Ámsterdam (1987) 135.
- [23] J. R. Frank , G. Martino, in “Deactivation and poisoning of Catalysts”, J. Oudart , H. Wise (Edss) Dekker, New Cork (1985) 205.
- [24] J. R. Franck , G. Martino, in « Deactivation and poisoning of Catalyst”, J. Oudar , H. Wise (Eds) Dekker, New York (1985) 205.
- [25] F. Carusso, E. L. Jablonski, J. M. Grau , J. M. Parera, *Appl Catal* 65 (1989) 195.
- [26] C. L. Pieck, e. L. Jablonski , J. M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [27] J. Barbier, *App. Catal.* 23 (1986) 225.
- [28]. Y.M. Zhorov, G.M. Panchekov , Y.N. Kartashev, *Kinet. Catal.* 21(3) (1980) 776.
- [29] B.J. Cooper , D.L. Trimm, in “Catalyst Deactivation”, B. Delmon , G.F. Froment (eds) Elsevier Publ. Co., Ámsterdam (1980) ,63.
- [30] C.A. Querini, N.S. Fígoli, J.M. Parera, *Appl Catal.* 32 (1987) 133.
- [31] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bourmonville , J.P. Franck, *Appl. Catal* 132 (1985) 245.
- [32] S. M. Davis, F. Zaera , G.A. Somorjai, *J. Catal,* 77 (1982) 439.
- [33] J. Barbier, G. Corro, P. Marecot, J. P, Bourmomville , J. P. Franck, *React. Kin., Catal. Letters.* 28 (2) (1985) 245.
- [34] J. M. Parera , J.N. Beltramini, *J. Catal.* 112 (1988) 357.
- [35] J. Margistfalvi, S. Gobolos, E. Kxaysser, M. Hegedus, F. Nagy , Koltai, *React. Kinetic Catal. Letters.* 24 (3-4) (1984) 315.
- [36] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, *Appl. Catal A,* 275 (2004) 25.
- [37] J. M. Grau , J.M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 9.
- [38] P. A. Larsen, in Th. Rijnten , H.J. Lovink (eds) Question and answer Session Hydroprocessing, K,jen Catalyst Symposium, AKZO Chemie K,jen Catalysts. The Nherlands (1986) 75.

- [39] L.S. Carvalho, C. L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C. R. Vera, J. M. Parera. *Appl. Catal.*, 269 (2044) 105.
- [40] C.L. Pieck, P. Marecot, J.M. Parera, J. Babier. *Appl. Catalysis A : General* 126 (1995) 153.
- [41] N. S. Fígoli, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, M. R. Sad , J. M. Parera, *Appl. Catal.* 5 (1983) 19.
- [42] J. M. Parera, E. L. Jablonski, R. A. Cabrol, N. s. Fígoli, J. C. Musso , R. J. Verderone, *Appl. Catal.* 12 (1984) 125.
- [43] B. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenbverg, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 63 (1980) 112.
- [44] W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 1.
- [45] J.M. Parera, R.J. Verderone, C.L. Pieck and E.M. Traffano. *Appl. Catal.*, 23 (1986) 15.
- [46] V. Hansel, U.S. Patent 2, 479, 101 (1949) UOP.
- [47] V. Hansel, U.S. Patent 2, 479, 110 (1949) UOP.
- [48] D. M. Little, *Catalytic Reforming*. Pennewell Publishing Co., Oklahoma (1985).
- [49] V. Haensel, U.S. Patent 2,623, 860, UOP (1952).
- [50] R. L. Jacobson, H. E. Kluksdahl, C.S. McCoy, and R. W. Davis, *Proc. AMER. Prol. Inst. Div. Refining* 49 (1969) 504.
- [51] R. L. Jacobson, H. E. Kluksdahl, and B. Spurlock, U.S. Patent 3, 434, 960, *Chevron* (1969).
- [52] B.H. Davis, *Antos*, in: G.J. Antos, A.M. Aitani (Rds) *Catalytic Naphta Reforming*, Marcel Dekker, New York, 2004, pag 199.
- [53] S.M. Augustine, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 116 (1989) 184.
- [54] J.H. Sinfeld, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds) *Catalysts- Science and Tecnology*, Springer-Verlagm Berlin, Heidelberg, New York, 1981 (Chapter 5).
- [55] A. Fucht, A Tungler, S. Szabó, A. Sárkáni, *Appl. Catal. A*.155 (2002) 2126.
- [56] A. Fucht, A Tungler, S. Szabó, Z. Schay, L. Vida, I. Gresits. *Appl. Catal. A* 151 (2002) 231.
- [57] N. Mc. Leod, J.R. Fryere, D. Stirling. G. Webb, *Catal Today* 46 (1998) 37.
- [58] V. Haensel, US Patents 2 479 109; 2 479 110 (1949) to UOP.
- [59] C.R. Apesteguía, T. F. Garito and A. Borona, *J. Catal.*, 106 (1987) 73.
- [60] C. L. Pieck, E.L. Jablonski, R. J. Verderone and J.M. Parera, *Appl. Catal*, 56 (1989) 1.

- [61] Kappenstein, C. Saouabe, M. ; Guérom. M; Marcot, P. Uszkurat, I; Paál, Z. Catal. L,t., 31 (1995) 9
- [62] Borgna, A.; Gar,o, T.F., Apestegua, C.R. Appl Catal. A.,197 (2000) 11.
- [63] A.-G. Ali; L.I.Ali,; S.A. Aboul-Fotouh,; A.K. Aboul-Gheit, Appl. Catal. A, 161 (2001) 215.
- [64] J. Saturnin, M. Boungou, J. L. Schmitt Gilbert Maire and F. Garin, Catal. L., 10 (1991) 391.
- [65] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, Appl. Catal. A, 269 (2004) 91.
- [66] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, C.L. Pieck. Catalysis Today 107-108, (2005), 643.
- [67] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera. Appl. Catal. A 269 (2004) 105.
- [68] Inorganic chemistry, 2^{da} Edición, A. Shriver patkins. Langford (1994).
- [69] G. Godwin; M. Moser; G. Marr, R. Gautman, In Latest Developments in CCR Platforming Catalyst Tecnology, 40 th International Petroleum Conference, Bratislava, September (2001).
- [70] P. Mal,, G. Munuera and A. Caballero. J. Catal., 115 (1989) 567.

Objetivos

- ✓ Determinar la influencia de cada metal sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores trimetálicos Pt-Re-Sn/Al₂O₃ y Pt-Re-Ge/Al₂O₃ y los correspondientes catalizadores mono y bimetálicos preparados por el método de co-impregnación.
- ✓ Caracterización de los catalizadores por diversas técnicas: TPR, quimisorción de gases, CO adsorbido por IR y desorción a temperatura programada de piridina.
- ✓ Evaluación de los catalizadores mediante reacciones test a fin de determinar su actividad, selectividad y estabilidad.
- ✓ Analizar la influencia del azufre en la estabilidad de los catalizadores.
- ✓ Estudio de la regeneración y rejuvenecimiento de catalizadores de reformado trimetálicos

Parte Experimental

1. Preparación de los catalizadores.

1.1 Generalidades de la preparación de catalizadores.

Los procesos involucrados en la preparación de los catalizadores de metal soportado involucran: la química inorgánica, la química de superficies y de coloides, la química coordinativa, etc. El objetivo principal de un buen método de preparación es la distribución de la fase activa (el metal) en la forma más eficiente (por ejemplo con una alta dispersión del componente activo) sobre la superficie del soporte.

Aunque es posible depositar el metal directamente desde fase vapor en el soporte y este método ha sido utilizado para preparar catalizadores modelos en el laboratorio, especialmente para estudios de microscopía electrónica, los métodos más usados en la industria son procesos de múltiples etapas que consisten en:

- 1) Distribución de un compuesto precursor (por ejemplo una sal del metal) sobre la superficie del soporte, ya sea por impregnación ó intercambio iónico, precipitación y co-precipitación o reacción de compuestos organometálicos con grupos funcionales en la superficie del soporte.
- 2) Secado y calcinación del catalizador.
- 3) Transformación del compuesto precursor en la fase metálica activa por reducción.

1.2. El soporte

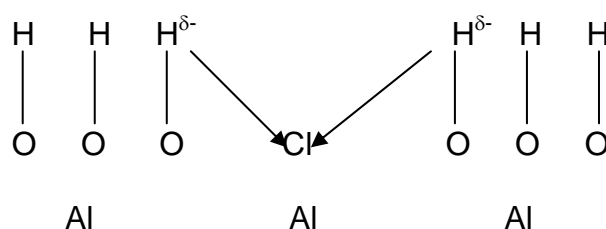
Los dos soportes alúminas más usados en reformado catalítico son las alúminas de transición η - y mas aún γ -alúmina. La γ -alúmina es usualmente obtenida por la calcinación en aire de la boehmita. La boehmita, es generalmente descripta como un monohidrato de aluminio [1].

1.2.1. Influencia de Halógenos en la acidez de la alúmina.

El incremento de la acidez causada por la fijación de un halógeno sobre la superficie de la alúmina se estudia desde hace mucho tiempo, aún no se ha clarificado completamente la naturaleza de los complejos halogenados superficiales que se forman. La acidez parece ser promovida de diversas maneras según el halógeno usado: F o Cl [2].

La cloración de la alúmina fue estudiada usando CCl_4 o HCl [3]. El tipo de acidez, Brönsted o Lewis depende de la concentración de cloro fijado y del precursor de cloro usado. El contenido máximo de cloro fijado sobre γ - alúmina usando HCl gaseoso es de alrededor de 2 % en peso (cerca de 2,5 átomos de cloro por nm^2) [4].

Para bajos contenidos de cloro, Gates y col.[5] proponen el siguiente mecanismo para la promoción de la acidez de Brönsted, que juega un rol importante en numerosas reacciones de reformado.



La acidez de un grupo OH se manifiesta por el efecto inductivo ejercido por un ión Cl^- adyacente al grupo OH.

Para altos contenido de cloro, con un contenido mayor a 10 % en peso, se forman los sitios ácidos fuertes del tipo Lewis [6,7]. Corresponden a la formación de un complejo aluminio gen-diclorado en la superficie. Estos sitios fueron obtenidos con compuestos que tienen por lo menos dos átomos de la cloro por cada átomo de carbón: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , etc [8]. La acidez correspondiente a estos contenidos de cloro es inadecuada para los catalizadores de reformado, por lo cual el contenido de cloro que se utiliza generalmente es 1 % en peso.

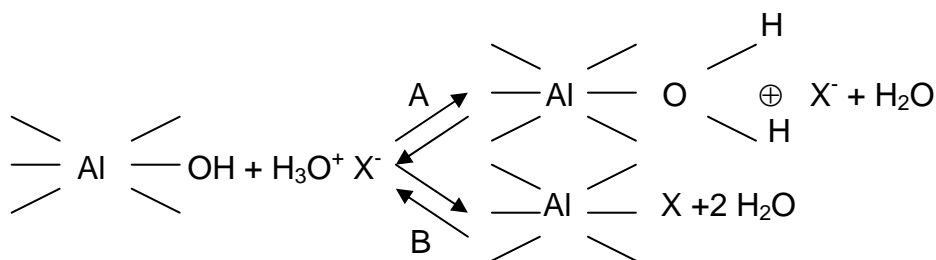
1.2.2. Interacción de un ácido HX con la alúmina en los catalizadores de reformado.

Los grupos hidroxilos presentes en la superficie de una alúmina de transición se comportan como bases con respecto a los protones de un ácido HX en solución acuosa [8]. De acuerdo a varios autores, la reacción esta representada por dos mecanismos diferentes, A y B.

En el mecanismo A, el grupo OH es protonado y su interacción con el anión es electrostática [9].

En el mecanismo B [10], el anión X^- reemplaza el grupo OH en la esfera de coordinación del complejo. El mecanismo A es el predominante debido a que la superficie de las alúminas de transición esta principalmente cubierta con grupos OH.

La protonación de un átomo de oxígeno de la superficie puede ocurrir y conducir a la ruptura de un enlace Al-O de acuerdo a la siguiente reacción:



1.3. El compuesto precursor

Para manufacturar catalizadores por un proceso eficiente y reproducible, es esencial lograr el control sobre los parámetros vinculados a la carga, dispersión y localización del metal en el producto final; ésto puede conseguirse para un dado soporte con una acertada elección del compuesto precursor y de las condiciones de impregnación.

1.4. Preparación de catalizadores monometálicos

1.4.1. Introducción del compuesto precursor.

a) Impregnación por humedad incipiente: Se trabaja con una solución de alta concentración, cuyo volumen se corresponde con el volumen de poros del soporte, es decir el líquido será completamente adsorbido y todo el precursor quedará sobre el soporte luego de secar el material. En este método, según la carga a depositar, puede requerir una alta concentración de especies en la solución de impregnación; esto puede favorecer que el precursor forme especies poliméricas que se depositan en la boca de los poros y restringe la difusión de especies al interior de los mismos. Esto limita en algunos casos la utilización de esta vía de preparación. Este tipo de problema se encuentra en la preparación de catalizadores W/ZrO₂ [11].

b) Impregnación con exceso de solución: En este se emplea un volumen de líquido mayor que el volumen de poros, de manera que no queda adsorbido todo el precursor en el soporte. Este método puede conducir a una mejor distribución del precursor [12].

1.4.2. Interacción del compuesto metálico con la superficie del soporte usado

Los sólidos usados más comúnmente para soportar partículas metálicas son óxidos inorgánicos. Se utilizan procesos de intercambio iónico (catiónicos y aniónicos)

con protones o grupos hidroxilos superficiales para fijar el compuesto metálico a la superficie del soporte. Además pueden ocurrir reacciones de intercambio de ligandos entre los hidroxilos superficiales y los ligandos unidos al ión metálico, resultando en una interacción uniforme fuerte precursor-soporte.

En principio, las interacciones son controladas por:

- i. El tipo de soporte y el estado de su superficie: número de grupos funcionales, tipo y grado de su acidez y/o basicidad.
- ii. La solución de impregnación: pH, solvente, concentración del compuesto metálico y la presencia de iones que compiten.

Las partículas de óxidos sumergidas en una solución se polarizan. La superficie de estas partículas lleva una carga (+) o (-) dependiendo del medio, y de este modo interactúa con aniones o cationes. Se ha señalado que un parámetro útil para describir el comportamiento en el intercambio iónico de un óxido es su pH de carga neta cero (ZPC). Entre los soportes más comunes, las zeolitas, sílice-alúminas y sílices adsorben cationes; las alúminas, zirconias y óxidos de titanio son anfóteros (en solución ácida adsorben aniones y cationes en solución alcalinas); y el cloruro de magnesio adsorbe aniones.

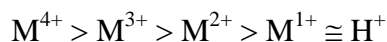
El equilibrio de adsorción puede representarse por las siguientes reacciones:



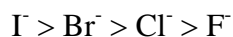
Donde S representa el soporte

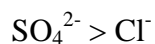
Para un dado soporte, el equilibrio y fuerza de interacción de ambos procesos son determinados por el pH de la solución de impregnación (con el aumento del pH se incrementa la captación de cationes y la de aniones decrece) y de la afinidad del grupo funcional hacia el ión particular.

Para intercambio catiónico esta afinidad es una función de la carga y radio del catión y por esta razón presenta el siguiente ordenamiento:



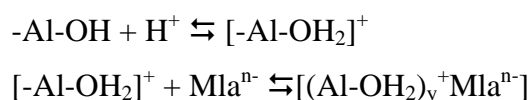
La afinidad para aniones se incrementa con la polarizabilidad del anión y la carga iónica; por ejemplo para los haluros.





Las predicciones alrededor de los parámetros iónicos (cantidades adsorbidas, fuerza de la adsorción) son complicadas si se usan iones complejos como compuestos precursores ó si estos complejos se forman en la solución de impregnación. En este caso el equilibrio depende del agente acomplejante y de la estabilidad del ión complejo además de los parámetros ligados al pH y la afinidad iónica.

Aunque cada proceso individual de adsorción ha de ser considerado separadamente, las reglas generales en adsorción aniónica bosquejadas anteriormente han sido demostradas en un estudio de la adsorción de complejos de oxalatos y cianuros de metales de transición con diferentes cargas en la superficie de γ alúmina [13]. En ausencia de reacciones de desplazamiento de los ligandos los resultados han sido interpretados como un mecanismo de adsorción del tipo:



donde Mla^{n-} representa complejos de metales de transición.

Involucra coadsorción simultánea de protones y aniones. En ausencia de reacciones químicas las cantidades de aniones adsorbidos pueden controlarse fácilmente con la cantidad de ácido presente en la solución de impregnación y la fuerza de adsorción dependiendo de la carga iónica. Asimismo, no todos los procesos de intercambio iónico siguen este esquema simple, si no que involucran una serie de reacciones secuenciales.

1.4.3. Distribución del metal en los pellets del catalizador.

En algunos casos el objetivo de la preparación de catalizadores es producir materiales donde la fase metálica activa está uniformemente distribuida en toda la partícula del pellet. Asimismo, catalizadores con perfiles de concentración del metal no uniforme son importantes, dado que para algunas reacciones estos catalizadores pueden tener propiedades catalíticas superiores comparados con aquellos de distribución uniforme del metal. Aunque la fase activa puede redistribuirse durante la etapa de reducción, en general la distribución del metal es determinada por el perfil de concentración del compuesto precursor dentro del pellet del catalizador. La distribución no uniforme de los precursores de la fase activa se origina en la etapa de impregnación o en la redistribución durante la etapa de secado o en ambas etapas, dependiendo de la fuerza de adsorción del compuesto en la superficie del soporte.

Cuando un soporte poroso se pone en contacto con una solución que contiene el precursor metálico, ésta se extiende rápidamente en el sistema de poros debido a las fuerzas capilares. El equilibrio entre la fase adsorbida y la fase soluto es determinado por la isoterma de adsorción y pueden considerarse dos casos límites:

Caso 1: Existe una fuerte interacción entre el compuesto metálico y el soporte. Por ello la mayor parte de los compuestos se adsorben cerca de la boca del poro y se desarrolla una gran gradiente de concentración dentro del poro del pellet. Para obtener una distribución uniforme es necesario:

- i. Proveer suficiente compuesto para saturar cada uno de los sitios de adsorción.
- ii. Dejar al soporte por largo tiempo en contacto con la solución de impregnación.
- iii. Adicionar un agente que compita por los mismos sitios de adsorción en la solución

Debido a la fuerte interacción precursor-soporte, la redistribución durante la etapa de secado es improbable y la distribución final de la fase activa es principalmente determinada en la etapa de impregnación. Este sería el caso de los catalizadores de reformado.

Caso 2: hay una débil interacción entre el compuesto metálico y el soporte.

En este caso las cantidades del compuesto adsorbido comparados con las del compuesto disuelto son pequeñas y se obtiene un perfil de concentración uniforme en todo el poro del pellet durante la etapa de impregnación. Dado que el compuesto es solo débilmente adsorbido o permanece en solución dentro del poro, la redistribución durante el proceso de secado depende del tipo de sistema de poro y de la velocidad del proceso de secado; la fase activa se acumula en el interior del pellet o en la superficie externa. Por ej., para un pellet con poros uniformes la evaporación comienza en la superficie externa y la interfase gas-líquido se mueve hacia el interior; la concentración del precursor aumenta en el menisco y el compuesto se deposita en las paredes del poro. Pero si el proceso de secado es muy lento, el compuesto difunde al interior del pellet, dando como resultado su deposición en el centro del mismo [13].

1.4.4. Secado

Es un tratamiento térmico suave en el rango de temperaturas de 100 a 220 °C. Su objetivo es remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor.

Un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz en secadores de lecho fluidizado; y un secado rápido por un proceso de secado

spray [14-16].

Se realiza para eliminar la solución acuosa que permanece en los poros, se sabe que esta operación puede causar movimientos substanciales de la solución y por lo tanto una redistribución significativa de los precursores aún presentes en estado disuelto en las partículas del soporte. Para catalizadores de reformado, en que el precursor es uniformemente impregnado en presencia de HCl, está completamente fijo por lo que su redistribución puede ser ignorada. [17]

1.4.5. Calcinación

Constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el compuesto precursor [14-16].

La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, y suceden las siguientes transformaciones:

- i. Descomposición del precursor y formación de una especie oxidada.
- ii. Reacción del óxido formado con el soporte.
- iii. Sinterización del precursor o de las especies oxidadas formadas

La calcinación afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal en el producto final.

La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos de altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Aunque una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor en la calcinación para lograr alta dispersión del metal en el catalizador final.

En nuestro caso la calcinación en aire causa una disminución en el contenido de cloro de la alúmina. Esta disminución se acentúa con la presencia de pequeñas cantidades de agua en el aire [18]. Bajo iguales condiciones, la retención de cloro depende de la alúmina empleada; así luego de la calcinación a 550 °C, la γ -alúmina con un área de $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que es la utilizada en esta tesis para la preparación de los catalizadores, pierde el 40% del cloro con la calcinación [18] y luego de la calcinación contiene 0.9% en peso de cloro

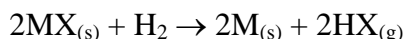
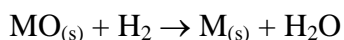
1.4.6. Activación del catalizador

Consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metal

(átomos metálicos, clusters de metal pequeños) [14-16].

Comúnmente se emplea la reducción con hidrógeno.

El proceso de reducción de óxidos y haluros puede representarse por:



Las reacciones de reducción son topoquímicas, es decir se inician en distintos sitios en la superficie del sólido, seguidas de una propagación de la zona de reacción desde dichos centros a través del sólido [1].

1.5. Preparación de catalizadores multimetálicos.

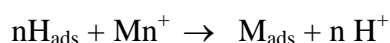
Los métodos más comunes involucran la impregnación directa del soporte con una solución que contiene los precursores de Pt y/o sus promotores en condiciones controladas de pH y temperatura. Otros métodos más sofisticados están basados en la impregnación de complejos organometálicos bimetálicos [15,16], la adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador [20] y métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación [21,22]. Un tipo especial de método de preparación es la oxidación-reducción [23]. Particularmente el método de reacción superficial, algunas veces llamado método de reducción catalítica, involucra la reacción redox entre hidrógeno adsorbido y precursor del segundo metal en solución [24-26].

1.5.1 Método de la recarga.

Esta técnica es muy utilizada en el laboratorio para favorecer el depósito del segundo metal sobre el primer metal pre-reducido [24, 25, 27].

a) Fundamento

El catalizador se modifica por reacciones superficiales entre el hidrógeno quimisorbido sobre el primer metal y el catión del segundo metal según el siguiente esquema:



donde H_{ads} : hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal.

Mn^+ catión del segundo metal en solución.

M_{ads} : Segundo metal adsorbido.

1.5.2. Método de reducción catalítica.

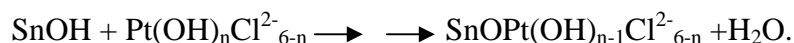
Este método de depósito del segundo metal tiene el mismo principio que la recarga. Esta técnica permite el depósito de cantidades superiores del segundo metal dado que no está limitada por la cantidad de hidrógeno adsorbido inicialmente sobre el primer metal depositado. Esto se debe a que la deposición del segundo metal se hace en atmósfera de H₂.

1.5.3. Impregnación de complejos organometálicos bimetálicos.

El uso de decarbonilo de rhenio como compuesto organometálico ha sido utilizado en numerosos trabajos y patentes [14-15] en la preparación del catalizador bimetálico Pt-Re/Al₂O₃. Las técnicas que usan tal precursor requieren impregnación con un solvente orgánico o sublimación en un gas inerte en el rango de 100-200°C. Este compuesto puede interactuar con el soporte alúmina o con el platino soportado. La interacción con la alúmina es acompañada por una decarbonilación parcial, los ligandos intercambian con la superficie del soporte. De este modo la afinidad del carbonilo de rhenio es más alta por el platino reducido. Esto limita la fijación del precursor sobre los sitios soportados y favorece la formación de una aleación. El paso de descomposición total se realiza en un gas inerte para evitar la oxidación del platino. La descomposición puede complicarse por la presencia de grupos hidroxilos, que pueden conducir a la oxidación de los complejos superficiales.

1.5.4. Adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador.

Esta técnica se ha utilizado en la preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Sn/Al₂O₃ [20]. En primer lugar se forma el complejo Sn-Pt, grupos hidroxilos de la esfera de coordinación de la sal de platino hidratado son reemplazados por un oxígeno que proviene del grupo superficial Sn-OH:



El complejo superficial puede descomponerse por hidroxilación y pérdida de cloruro. Es obvio que para incrementar la interacción entre estaño y platino durante la impregnación, el anclaje del complejo de platino debe ser promovido sobre sitios de óxidos de estaño en lugar de alúmina.

1.5.5. Métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación.

Cuando se usa cloruro estannoso como precursor en la preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Sn/Al₂O₃, los valores de potenciales redox de las cuplas Sn⁺⁴/Sn⁺² y Pt⁺⁴/Pt⁺² sugieren la ocurrencia de un proceso electroquímico cuando Sn⁺² se impregna sobre Pt⁺⁴ soportado conduciendo a una interacción entre ambos metales [20-21]. Obviamente, tal proceso no puede imaginarse si un óxido de estaño soportado en alúmina es impregnado por sales de platino (IV). Esto puede explicar porque las impregnaciones sucesivas de ácido cloroplatínico y cloruro estannoso generalmente conducen a un mayor interacción entre los dos componentes metálicos que las impregnaciones sucesivas llevadas a cabo en el orden inverso.

1.5.6. Método de coimpregnación.

La técnica de coimpregnación ofrece la ventaja de un número reducido de pasos en comparación con las técnicas de impregnación sucesivas.

Las sales precursoras de los catalizadores bi y trimetálicos son co-impregnadas sobre el soporte inmerso en HCl diluido, el cual se agrega como competidor de los metales a fin de producir una deposición más uniforme de los metales en el soporte. La solución se evapora lentamente con baño de agua, con agitación, hasta la obtención de un producto seco. El secado del catalizador se completa en estufa a 120 °C durante una noche. Los catalizadores secos son calcinados y reducidos. Este es el método que se utiliza en esta tesis.

1.5.7. Método de impregnaciones sucesivas.

El catalizador monometálico de platino se activa por calcinación-reducción, luego se inmersa en solución de ácido clorhídrico diluido. Posteriormente se adiciona la solución del precursor del segundo metal, la solución se evapora lentamente en baño de agua, con agitación hasta la obtención de un producto seco. El secado del catalizador se completa en estufa a 120 °C durante una noche, luego se activa por calcinación-reducción. Si se desea obtener un catalizador trimetálico se agrega posteriormente la sal precursora del tercer metal y se realiza la misma operatoria. Esta técnica ha sido utilizada por Carvalho y col. [28], para preparar catalizadores trimetálicos de PtReSn/Al₂O₃.

2. Método de Preparación de los catalizadores de reformado.

El método que se utiliza para la preparación de todos los catalizadores en esta tesis es impregnación con exceso de solución por co-impregnación.

El soporte que se utilizó en todos los catalizadores es γ -Al₂O₃ Cyanamic Ketjen CK-300, V_p=0.5 cm³/g, S_g= 180 m²/g. Impurezas: Na 5 ppm, Fe 150 ppm y S 50 ppm

Las soluciones que se utilizaron son:

- H₂PtCl₆.6H₂O (3.345 mg Pt. cm⁻³ solución; Aldrich, 98%).
- NH₄ReO₄ (20.18 mg Re. cm⁻³ solución; Carlo Erba, 98%).
- Cl₄Ge (1.76 mg Ge.cm⁻³ solución; Aldrich, 98%).
- SnCl₂.2H₂O (5 mg Sn. cm⁻³ solución).

Esta solución es inestable por lo tanto se preparó instantes antes de su uso de acuerdo a la siguiente técnica:

Se pesaron 482 mg de SnCl₂.2H₂O, luego se agregaron 3 ml de agua desmineralizada, esta solución se calentó a 70 °C durante 30 minutos, posteriormente se agregaron 3 ml de HCl concentrado (37 %P.P⁻¹). Por último se enfría y se enrasa a 50 ml en un matraz aforado.

Calcinación de la alúmina.

Los pellets de alúmina se trituraron a una fracción de 35-80 mayas, y se calcinaron en aire 3 h a 500 °C [28], a fin de eliminar probables impurezas orgánicas y estabilizar su superficie. Además en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación, lo cual origina la formación de sitios ácidos de Lewis a los que se unen las partículas metálicas.

2.1. Monometálicos

Los catalizadores monometálicos que se prepararon son:

Pt (0.3)/Al₂O₃.

Re(0.3)/ Al₂O₃

Sn (0.3)/ Al₂O₃

Ge (0.3)/Al₂O₃.

Para simplificar la nomenclatura de los catalizadores monometálicos en esta

Tesis se los nombrará Pt, Re, Sn y Ge.

2.1.1. Impregnación de la alúmina.

Durante la impregnación se agregaron al soporte $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de HCl 0.2 M, para producir una competición en la adsorción del metal con el cloro y favorecer una distribución uniforme del metal en toda la partícula de la alúmina [12], se dejó reposar 1 hora y finalmente se agrega la solución de la sal precursora. Luego se dejó nuevamente reposar durante 1 h a fin de facilitar una distribución homogénea de los metales y por último se secó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener un polvo seco.

2.1.2. Tratamientos del catalizador.

* Secado del catalizador: En estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche.

* Calcinación a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. El catalizador se calcinó en un reactor tubular de cuarzo con entrada central para termocupla. El reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico y la temperatura se controla y mide electrónicamente, se llevó desde temperatura ambiente hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

* Reducción se realizó en el reactor donde se calcinó anteriormente. Se realizó un calentamiento a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de reducción); esta temperatura se mantuvo durante 4 h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente con pasaje de H_2 , antes de descargar se pasó N_2 durante 5 minutos a temperatura ambiente.

2.2. Bimetálicos Pt-xMe/Al₂O₃; (Me: Re, Sn, Ge).

Los catalizadores que se prepararon son:

Bimetálicos Pt-Re.

- Pt(0.3%)-Re(0.1%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.9%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(2.0%)/Al₂O₃

Bimetálicos Pt-Ge.

- Pt(0.3%)-Ge(0.1%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Ge(0.3%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Ge(0.9%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Ge(2.0%)/Al₂O₃

Bimetálicos Pt-Sn.

- Pt(0.3%)-Sn(0.1%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Sn(0.3%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Sn(0.9%)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Sn(2.0%)/Al₂O₃

Par simplificar la nomenclatura de los catalizadores bimetalicos en esta Tesis se los nombrará PtSn_x, PtRe_x, PtGe_x y PtSn_x, donde x representa la concentración del segundo metal: 0.1, 0.3, 0.9, o 2.0%.

2.2.1. Impregnación de la alúmina.

Durante la impregnación se agregaron a la alúmina previamente calcinada como se mencionó en la preparación de catalizadores monometálicos, 1,5 cm³.g⁻¹ de HCl 0.2 M y la cantidad de solución de la sales precursoras calculada para obtener la concentración de metales deseada. Las soluciones de impregnación se agregan en forma conjunta. Se dejó reposar durante 1 h a fin de facilitar una distribución homogénea de los metales y luego se secó a 70 °C.

2.2.2. Tratamientos del catalizador.

- * Secado del catalizador: En estufa a 120 °C durante toda la noche.
- * Calcinación a 500 °C durante 4 h.
- * Reducción a 500 °C durante 4h.

Las Temperaturas de calcinación y reducción fueron alcanzadas calentando a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, posteriormente el gas usado en la calcinación o reducción, H₂ o aire, se barrió con pasaje de N₂ durante 5 minutos a temperatura ambiente

2.3. Trimetalicos Pt-Re-xMe/Al₂O₃; (Me: Ge, Sn).

Los catalizadores que se prepararon son:

Trimetalicos Pt-Re-Ge

- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Ge(0.1)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Ge(0.3)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Ge(0.6)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Ge(0.9)/Al₂O₃

Trimetalicos Pt-Re-Sn

- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Sn(0.1)/Al₂O₃

- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Sn(0.3)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Sn(0.6)/Al₂O₃
- Pt(0.3%)-Re(0.3%)-Sn(0.9)/Al₂O₃

Par simplificar la nomenclatura de los catalizadores trimetálicos en esta Tesis se los nombrara PtReSn_x, PtReGex y PtReSn_x, donde x representa la concentración del tercer metal: 0.1, 0.3, 0.6, o 0.9%.

2.3.1. Impregnación de la alúmina.

Durante la impregnación se agregaron al soporte previamente calcinado como se mencionó en la preparación de catalizadores monometálicos, 1,5 cm³.g⁻¹ de HCl 0.2 M, se dejó reposar 1 h y luego se adicionó la cantidad de solución de la sales precursoras calculada para obtener la concentración de metales deseada. Las soluciones de impregnación se agregan en forma conjunta. Se dejó reposar nuevamente durante 1 h a fin de facilitar una distribución homogénea de los metales y luego se secó a 70 °C.

2.3.2. Tratamientos del catalizador.

- * Secado del catalizador: En estufa a 120 °C durante toda la noche.
- * Calcinación a 500 °C durante 4 h.
- * Reducción a 500 °C durante 4h

Las Temperaturas de calcinación y reducción fueron alcanzadas calentando a una velocidad de 10 °C. min⁻¹, posteriormente el gas usado en la calcinación o reducción, H₂ o aire, se barrió con pasaje de N₂ durante 5 minutos a temperatura ambiente.

3. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de catalizadores se realizó mediante diversas técnicas como Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Quimisorción de CO, la acidez se determinó mediante Desorción a temperatura programada de piridina (TPD), y por medio de Reacciones Test como por ejemplo: Deshidrogenación de ciclohexano (DHC), Isomerización de n-pentano (InC₅), Isomerización de n-heptano (InC₇) a presión atmosférica y alta presión, Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). Para analizar el porcentaje de coque se realizó Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

3.1. Absorción Atómica (A.A.)

El contenido de la fase metálica (Pt, Re, Ge y Sn) de los catalizadores se determinó por Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES). El equipo utilizado fue un ARL modelo 3410 con argón.

3.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas en un catalizador sólido y el grado de interacción entre los metales. De acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de que especie se trata. Los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, pre-acondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras [29,30]. La reducibilidad se mide por consumo de H₂ durante un programa lineal de calentamiento.

Se utilizó un equipo Ohkura TP 2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una masa conocida de catalizador se trató en aire a 450 °C durante 1 h, luego se llevó a temperatura ambiente con pasaje de aire y se barrió el aire por pasaje de Ar durante 15 minutos, a continuación se pasó la mezcla reductora (5% H₂/Ar) a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema se aumentó la temperatura en forma lineal hasta 700 °C con una pendiente de 10 °C.min⁻¹.

Durante toda la experiencia se monitoreó el caudal de hidrógeno (5 %H₂/Ar) que pasa por la muestra. En caso de que una dada sustancia se reduzca, se detecta un

consumo de hidrógeno y esta diferencia de concentración de hidrógeno se relaciona con su reducción. El consumo de hidrógeno se registró en función de la temperatura.

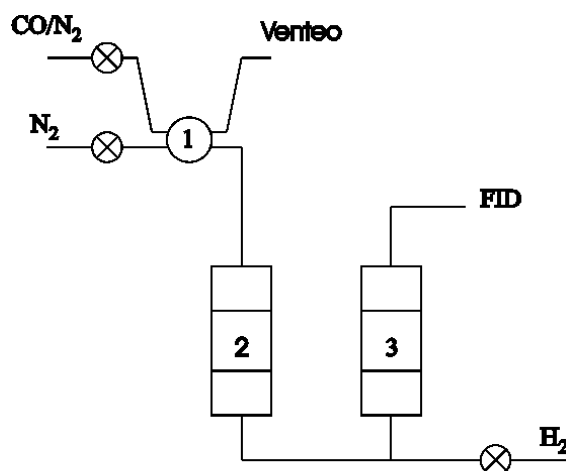
3.3. Quimisorción de gases.

El método mas comúnmente empleado para determinar el área superficial de un metal es la quimisorción selectiva de gases [31,32]. Consiste en medir el volumen de gas adsorbido para cubrir una monocapa. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Se requiere una estequiometría simple para relacionar el número de moléculas de gas adsorbido con el número de átomos superficiales.

Se realiza con H_2 , O_2 o CO , que se unen formando enlaces con los metales.

Las experiencias se realizaron en un equipo de pulso montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 1. La muestra de catalizador (0,3 g) fue reducida en corriente de H_2 (500 °C, 1h), luego se hizo circular una corriente de N_2 durante 1 h a 500 °C a fin de eliminar el hidrógeno quimisorbido sobre el catalizador y finalmente se enfrió en corriente de N_2 hasta temperatura ambiente. Se inyectan pulsos de 0.25 cm^3 de una mezcla de 3.5 % de CO en N_2 . El CO que no es quimisorbido es transformado en CH_4 en un reactor que contiene un catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur. Este reactor es alimentado con H_2 y los gases de salida del reactor, el CH_4 producido con una eficiencia del 100% es detectado por el detector FID del cromatógrafo. La cantidad de CO adsorbido sobre los catalizadores se determinó por comparación del tamaño de los pulsos adsorbidos y el tamaño de los pulsos después de la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el tamaño del pulso

Anteriormente se realizaron blancos experimentales de Re/Al_2O_3 , Ge/Al_2O_3 y Sn/Al_2O_3 para chequear que en estos materiales no quimisorben CO .



Condiciones operativas

- Caudal de H₂ en el metanador = 20 cm³.min⁻¹.
- Caudal de H₂ en el FID = 10 cm³.min⁻¹.
- Caudal de N₂ = 40 cm³.min⁻¹.
- Temperatura del metanador: 380 °C

Referencias:

- 1- Válvula de muestreo
- 2- Reactor
- 3- Metanador

Figura 1: Esquema del equipo de quimisorción de CO

3.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. FTIR

La espectroscopia infrarroja brinda información cualitativa acerca del modo en que las moléculas se adsorben o enlazan a la superficie, así como información estructural sobre sólidos [33]. También puede usarse para medir la cantidad de material adsorbido, y en algunos casos, puede usarse para estudiar la velocidad con que ocurren ciertos procesos superficiales. En el caso de la quimisorción de CO, IR puede usarse para detectar el número de átomos metálicos enlazados al CO por observación de las frecuencias correspondientes de las distintas especies. La observación de cambios en la frecuencia de absorción, son también importantes en la elucidación de la interacción del CO-metal.

Se utilizó esta técnica para determinar las frecuencias de absorción características de las especies de platino, renio, germanio y estaño en la región del infrarrojo.

Se obtuvo el espectro FT-IR de los distintos catalizadores, en el rango 4800-400 cm⁻¹ a temperatura ambiente en un espectro Nicolet 5ZDX con una resolución de 4 cm⁻¹. Primero se redujo una muestra de catalizador a 500 °C bajo corriente de H₂ durante 30 min y luego se desgasó a 10⁻⁶ Torr a 500°C por 30 min. Luego que se registró el

espectro IR (I), se puso en contacto la muestra con 30 torr de CO durante 5 min y se obtuvo el espectro (II). La absorbancia del CO quimisorbido de los catalizadores se obtuvo por sustracción del espectro II al I.

3.5. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD- piridina).

La desorción de Temperatura programada de amonio y varios compuestos orgánicos como piridina, isopropilamina o butilamina juegan un rol importante para determinar la acidez superficial de un gran número de catalizadores sólidos [34]. La desorción a Temperatura programada por el método dinámico involucra un pretratamiento para eliminar cualquier especie adsorbida en la superficie activa. Luego un reactivo seleccionado, en nuestro caso piridina, se quimisorbe sobre los sitios activos bajo condiciones de saturación. La temperatura se incrementa con una velocidad controlada, mientras que una corriente constante de gas inerte se mantiene sobre la muestra. El gas inerte y las moléculas desorbidas se monitorean con un FID. La señal del FID es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas, la cantidad desorbida a una temperatura específica provee información acerca del número, fuerza y heterogeneidad de los sitios de adsorción, en nuestro caso sitios ácidos. Posteriormente los datos son graficados como cantidad adsorbida en función de la Temperatura..

La técnica utilizada fue la siguiente: una muestra de catalizador fue primeramente inmersa en un recipiente conteniendo piridina pura (Merck, 99.9%) y el exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se cargó la muestra en un microreactor de cuarzo soportada sobre lana de cuarzo. Se hizo pasar un flujo constante de nitrógeno ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a través de la muestra durante todo el experimento. Una primer etapa de desorción de piridina débilmente adsorbida fue realizada por calentamiento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Finalmente, la temperatura del horno se incrementó hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La salida del reactor fue directamente conectada al detector de ionización de llama.

Las experiencias se realizaron en un equipo montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2.

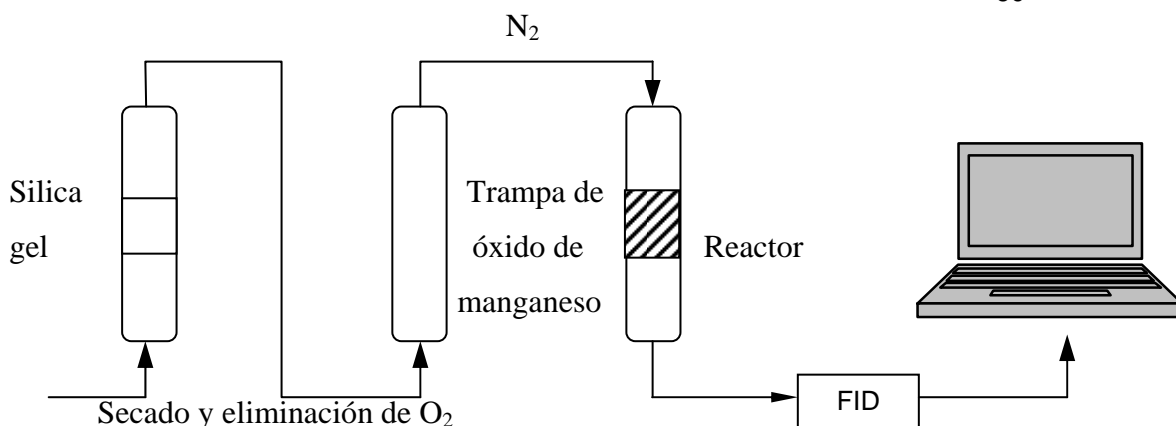


Figura 2. Diagrama de equipo de Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD) montado en el laboratorio.

3.6. Oxidación a Temperatura Programada (TPO.)

El TPO es la técnica más ampliamente usada en el estudio del coque del catalizador. Esta técnica brinda información acerca de la distribución del coque y del tipo de coque que se deposita sobre la superficie del catalizador [35].

La detección del método es simple y muy sensible. Consiste en un metanador y un detector de ionización de llama. Involucra la conversión del CO, gas insensible al FID, a un gas sensible al FID, metano, en presencia de un gas carrier que contiene hidrógeno. Se ha encontrado que la eficiencia de la conversión del metanador depende fuertemente de la concentración de hidrógeno y de la temperatura del metanador [36]

Se realizaron estudios de combustión a temperatura programada de muestras coqueadas, con el objeto de analizar el porcentaje de coque presente en las muestras, como también diferenciar el carbono depositado sobre el metal y el soporte [37-41]. Algunos trabajos compararon cantidades de oxígeno consumido y el dióxido de carbono producido y determinaron el contenido de hidrógeno en el depósito carbonoso y la relación H/C. Esta última es de 1 sobre la función metálica y varía entre 0.3 y 0.5 sobre la función ácida en las condiciones de operación utilizadas [42].

La técnica utilizada fue la siguiente: una muestra de 40-60 mg de catalizador coqueado se cargó en un reactor de cuarzo. Luego, el coque fue continuamente oxidado con una corriente ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) de 5 % $O_2:N_2$ (vol.vol^{-1}). La temperatura del reactor se aumentó desde 30°C hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Los gases de salida se alimentaron a un metanador donde el CO_2 y el CO cuantitativamente se transformaron en CH_4 sobre un catalizador de Ni/Kieselgur. en

presencia de H_2 . La salida del metanador se conectó directamente al detector de ionización de llama (FID) y la señal fue continuamente monitoreada. La concentración de carbón del catalizador se calculó a partir del área del diagrama del TPO por calibración de los experimentos de TPO con muestras estándar de contenidos conocidos de carbón.

Las experiencias se realizaron en un equipo de montaje en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 3.

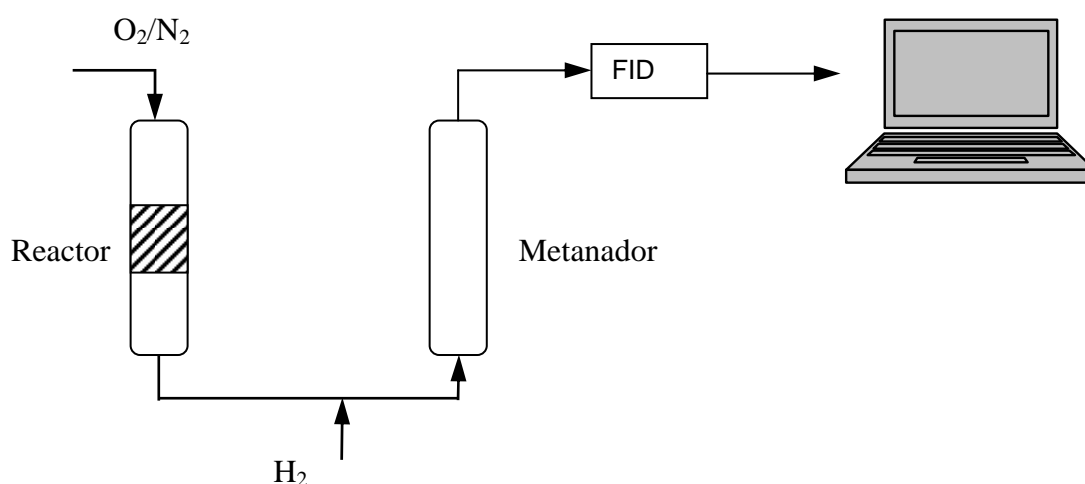


Figura 3. Diagrama de equipo de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) montado en el laboratorio.

3.7. Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).

Esta reacción permite evaluar la fase metálica del catalizador, es función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal, esto quiere decir que es una reacción no sensible a la estructura del catalizador [43].

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio. La masa de catalizador que se usó fue de 100 mg, la temperatura de reacción 300 °C, presión 1 atm, caudal de hidrógeno $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, caudal de ciclohexano $1,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Merck 99.9%). Previamente se redujo el catalizador a 500 °C durante 1 h con hidrógeno. Las inyecciones se realizaron cada 5 minutos durante 1 hora de reacción. Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre de 100 m de longitud, 0.5 mm de diámetro con fase de adsorción de escualeno.

3.8. Isomerización de n-pentano (InC₅).

Esta reacción permite evaluar la función ácida del catalizador, a mayor acidez mayor actividad, el mecanismo de reacción fue mencionado en el capítulo 1.

La reacción se llevó a cabo durante 4 h en un reactor de vidrio operado a presión atmosférica a 500 °C y con una relación H₂/nC₅ = 6, se alimentó con nC₅ (Merk 99,0%) y se trabajó con WHSV = 4.5 h⁻¹. En todos los casos, antes de la reacción, 150 mg de catalizador fueron reducidos in situ en corriente de H₂ 1 h a 500 °C. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía gaseosa, utilizando una columna capilar PONA CP-Sil con detector FID. A partir de la identificación de cada producto y haciendo el correspondiente balance de átomos de carbono, se calculó la conversión y la selectividad a cada producto. Las fórmulas utilizadas son las siguientes:

$$\text{Conversión n-C5} = \frac{nC_5^i - nC_5^0}{nC_5^i}$$

Donde nC_5^i es el número de moléculas nC₅ a la salida del reactor y nC_5^0 es el número de moléculas a la entrada del reactor.

La selectividad a cada producto *i* está definida como:

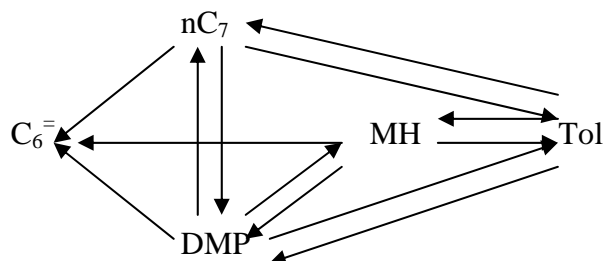
$$S_i = \frac{\text{producción}-i}{\text{Conversión}-nC_5} = \frac{A_i f_i n_i}{M_i \left(\sum \frac{A_i f_i n_i}{M_i} \right) n-C_5 \text{ conversión}} \times 100$$

Donde A_i es el área del pico cromatográfico de producto *i*, f_i es el factor de respuesta, n_i es el número de átomos de carbono y M_i es la masa molecular.

3.9. Isomerización de n-heptano (InC₇).

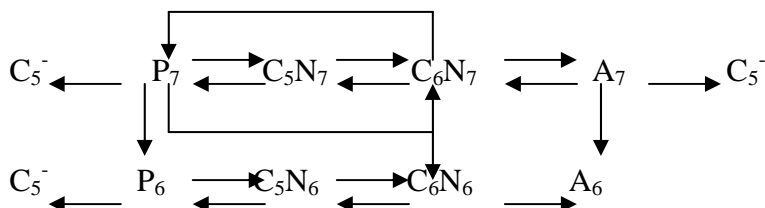
Es una reacción modelo en el reformado de nafta, produce tolueno, isómeros de C₇ y parafinas livianas.

Fung y col. [44] y Clem [45] determinaron que en el reformado de n-heptano se producen los naftenos de 5 miembros que son los mayores precursores de coque sobre un catalizador de Pt-Re/Al₂O₃ no sulfurado. Proponen un mecanismo de reacción para el reformado de n-heptano para Pt/Al₂O₃ y Pt-Re/Al₂O₃. El modelo contiene 14 parámetros debido a que considera todas las reacciones reversibles



Donde $C_6^=$ son olefinas de C_6 , DMP es dimetilpentano, MH es metilhexano y Tol. es tolueno. Van Trimpont y col.[46-48] estudiaron el reformado de n-heptano sobre Pt/ Al_2O_3 y PtRe/ Al_2O_3 en el rango de 354-503 °C y 450-1650 KPa de presión parcial de hidrogeno, ellos plantearon la deshidrociclización directa y craqueo de nC_7 . Sun y col. [51,52] obtuvieron una conclusión similar para Pt-Sn/ Al_2O_3 en un rango de temperatura y presión de 480-500 °C y 800-1200 KPa.

Ramaje y col.[51,52] desarrollaron un modelo cinético de reformado para industria en el cual la fracción de C_8 es despreciable.



En nuestro laboratorio la reacción se llevó a cabo durante 6 h en un reactor de vidrio operado a presión atmosférica a 450 °C y con una relación $H_2/nC_7 = 4$ y un $WHSV = 7,3 h^{-1}$, cargándose 150 mg de catalizador. En todos los casos, el catalizador fue reducido in situ en corriente de H_2 1 h a 500 °C.

A fin de estudiar la reacción de reformado de nC_7 en condiciones más próximas a las industriales se realizan experiencias de desactivación acelerada. Esta técnica ya ha sido empleada anteriormente [53-54] y consiste en realizar tres períodos de reacción:

Período I: Temperatura = 450 °C, Presión = 10 atm, $H_2/nC_7 = 6$ y $WHSV = 4 h^{-1}$.

Período II: Temperatura = 450 °C, Presión = 1 atm, $H_2/nC_7 = 2$ y $WHSV = 4 h^{-1}$.

Período III: Se utilizan las mismas condiciones que el período I.

El objetivo que persigue esta técnica es la de lograr un depósito significativo de coque durante el período II a fin de estudiar la desactivación. Es importante remarcar que es prácticamente imposible estudiar la desactivación a nivel de laboratorio en condiciones industriales sin recurrir al período II (baja presión) dado que se necesitarían

tiempos de reacción muy prolongados para producir un depósito de coque importante a alta presión de H_2 .

En todos los casos, el catalizador fue reducido in situ en corriente de H_2 1 h a 500 °C, cargándose 500 mg de catalizador.

Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre de 100 m de longitud, 0.5 mm de diámetro con fase de adsorción de escualeno.

3.10. Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).

Es una reacción sensible a la estructura, es decir necesita de un conjunto de átomos de metal con una dada configuración, con cristales muy dispersos se tiene poca actividad a la hidrogenólisis, mientras que grandes cristales de metal son más activos [43].

La reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio, el catalizador fue reducido in situ en corriente de H_2 1 h a 500 °C, se utilizó una masa del catalizador de 150 mg. La reacción se llevó a cabo a 350 °C durante 2 h, caudal de H_2 : $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, caudal de ciclopentano: $0,483 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Fluka 99.0%)

Para las reacciones de isomerización de n-pentano y n-heptano, como así también deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano se aseguró de que procedieron bajo control químico sin problemas en la transferencia de masa, según lo revelado por el cálculo del módulo de Weisz-Prater ($\Phi \ll 0.01$) y el número Damköhler ($Da \approx 0$). Los coeficientes de transporte másico se estimaron de correlaciones ya conocidas.

Bibliografía.

- [1] B.C. Lippens, Chem. Week B1 6 (1966) 366, D.C. Cocke, E.D. Jonson, and R.P. Merrill, Catal. Rev. Sci. Eng. 26 (1984) 163.
- [2] Webb, A. N., I.E.C. 49 (1957) 261; H. P. Boehm, Adv. Catal. 16 (1966) 179; P Berteau and B. Delmon, Catal. Today 5 (1989) 121.
- [3] J. He, J. Ai, K. Wu, and X. Luo, 5th Nat. Conf. Petrol. Petroche, Sandong, China (1989); N. Tanaka and S. Ogasawara, J. Catal. 16 (1970) 157.
- [4] J. M. Basset, Ph.D. thesis University of Lyon I, France (1969).
- [5] B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes. McGraw-Hill, New York (1979).
- [6] A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, and M. Primert, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 82 (1986) 1893.
- [7] R. G. McClung, J.S. Sopko, R. Kramer, and D.G. Casey, NPRA Annual Meeting, San Antonio (1990).
- [8] A. Goble and P. A. Lawrence, Proc. 3rd Int. Congr. Catal., Ámsterdam (1964) 320
- [9] J.A. Davis, R.O. James, and J.O. Leckie, J. Colloid Inter. Sci. 63 (1978) 480.
- [10] H. Hohl and W. Stumm, J. Colloid Inter.. Sci. 55 (1976) 281.
- [11] N. J. Blom, E. G. Derouane, Nature 349 (1991) 313.
- [12] S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, Appl. Catal., 45 (1988) 61, J.-L. Yuan, Appl. Catal. 72 (1991) 33
- [13] G. Ertl, H. Knozinger, J. Witkamp. Handbook of Heterogeneous Catalysis (1997) 1.
- [14] S. R. De Miguel, G. T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, Appl. Catal. 45 (1988) 61.
- [15] D. R. Ardiles, S.R. de Miguel, A. A. Castro, and O. A. Scelza, Appl. Catal. 24 (1986) 175.
- [16] A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, and Y. Chauvin, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2590.
- [17] Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology, G. J. Antos, A. M. Altani and J.M. Parera (eds) Marcel Dekker, INC, New Yoek (1995).
- [18] S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, and P. –Ratanasamy, Stud. Surf. Sci. Catal., Preparation of Catalysts II, 3: 185-196, B Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, and G.

- Poncelet (1979).
- [19] S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, and P. –Ratanasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Preparation of Catalysts II, 3: 185-196, B Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, and G. Poncelet (1979).
- [20] D. F. Cox, G. B. Hoflund, and H. A. Laitien, *Langmuir* 1 (1985) 269.
- [21] G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, *Appl. Catal.* 19 (1985) 77.
- [22] F.M. Dautzenbaerger, J.H. Helle, P. Biloen, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 63 (1985) 119.
- [23] M. Miechelot, Thèse Poitiers (1986).
- [24] C. Montassier, J.C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang and J Barbier, *J. Molec. Catal.* 70 (1991) 65.
- [25] J.C. Menezo, N. F. Denanot, S. Peyrovi and J.- Barbier, *Appl. Catal.* 15 (1985) 353.
- [26] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq and F. Figueras, *J. Catal.* 119 (1989) 97.
- [27] J.C. Ménézo, L.C. Hoang, c. Montassier et J. Babier, *React Kinet. Catal. Lett.* 461 (1992) 1.
- [28] L. S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Parera, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1222.
- [29] J. Falconer and J. Schuwarz. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (2) (1983) 141.
- [30] D. Vermaire and P. van Berge. *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [31] R.J. Matyi, L.H. Schwartz and J.B. UVT. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 29 (1987) 41.
- [32] T.E. Whyte,Jr. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 8 (1973) 117.
- [33] G. Hellar. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23 (1981) 477.
- [34] M. Skotak and Z. Karpinski, *Polish J. Chem.*, 75, 1953-1959 (2004) Introduction of Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications, Junio 2003.
- [35] Introduction of Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications, Junio 2003.
- [36] S. C. Fung and C. A. Querini, *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 240.
- [37] J.R. Franck et g. Martino, in “Deactivation and poisoning of catalysts”, J. Oudar et H. Wise (Eds) Dekker, New York, 1985, p. 205.
- [38] F Carusso, E.L. Jablonski, J.M. Grau et J.M. Parera, *Appl. Catal.* 61 (1989) 195.

- [39] B.B. Zharkov, L.B. Galperin, V.L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A.N. Frasilnikoc et I.D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457.
- [40] J. Babier, E.J. Churin, J.M. Parera et J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [41] C.L. Pieck, E.L. Jablonski et J.M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [42] J. Babier, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon et G.F. Froment (eds) Elsevier, Amsterdam, 1987, p.1.
- [43] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1996) 92.
- [44] Liu, K.; Fung S.C., HoT.C., and Rumschitzki, D.R. *J Catal* 169 (1997) 455.
- [45] Clem K.R., Ph D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, 1977.
- [46] Van Trimpont P.A., Marin G.B. and Froment, G.F., *Appl Catal* 24 (1986) 53.
- [47] Van Trimpont P.A., Marin G.B. and Froment, G.F., *Ind Eng Chem Fund* 25 (1986) 544.
- [48] Van Trimpont P.A., Marin G.B. and Froment, G.F. *Ind Eng Chem Res* 27 (1988) 51.
- [49] Sun S. Z, Weng H.X, Mao X.J. and Liu F.Y., *Chem, React. Eng. Tecnology* 8 (1992) 10.
- [50] Sun S. Z, Weng H.X, Mao X.J. and Liu F.Y., *Chem, React. Eng. Tecnology* 8 (1992) 18.
- [51] Ramaje M.P., Graziani, KR, Schipper PH, Krambeck F.J. *Chem Eng Sci* 35 (1950) 41.
- [52] Ramaje M.P., Graziani, KR, Schipper PH, Krambeck F.J., and Choi B.C. *Adv. Chem. Eng.* 13 (1987) 193.
- [53] J. M. Grau; E. L. Jablonski; C. L. Pieck; R. J. Verderone; J. M. Parera, *Appl. Catal.* 36 (1988) 109.
- [54] J. M. Grau; R. J. Verderone; C. L. Pieck; E. L. Jablonski; J. M. Parera, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1751.

Catalizadores bimetálicos

En este capítulo se realiza un estudio de los catalizadores bimetálicos de reformado de naftas. Se presentan los resultados experimentales del estudio de los catalizadores Pt-Re, Pt-Sn y Pt-Ge. En todos los casos la concentración de Pt se mantuvo constante (0.3 % en peso) mientras que la carga del segundo metal se varió de modo de estudiar su influencia sobre las propiedades del catalizador de Pt.

Preparación de los catalizadores:

Los catalizadores se prepararon de acuerdo a la técnica descrita en el capítulo 2 de esta tesis. Los catalizadores preparados fueron los siguientes:

0.3 Pt- x Sn/Al₂O₃

0.3 Pt- x Ge/Al₂O₃

0.3 Pt- x Re/Al₂O₃

Donde X= 0.0, 0.1, 0.3, 0.9 y 2.0.

Es importante recordar que todos los catalizadores tienen 0.3 % de Pt

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en el capítulo Experimental:

- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).
- Quimisorción de CO.
- Absorción Atómica.
- FTIR de CO

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).

- Isomerización de n-pentano (IC₅).
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).

Resultados y Discusión.

El análisis químico de los catalizadores realizado por Absorción Atómica, demostró que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de cada muestra eran del orden de los teóricamente esperados.

a) Caracterización por TPR.

La Figura 1 presenta los TPR de los catalizadores bimetalicos PtRe y de los catalizadores monometálicos Pt y Re.

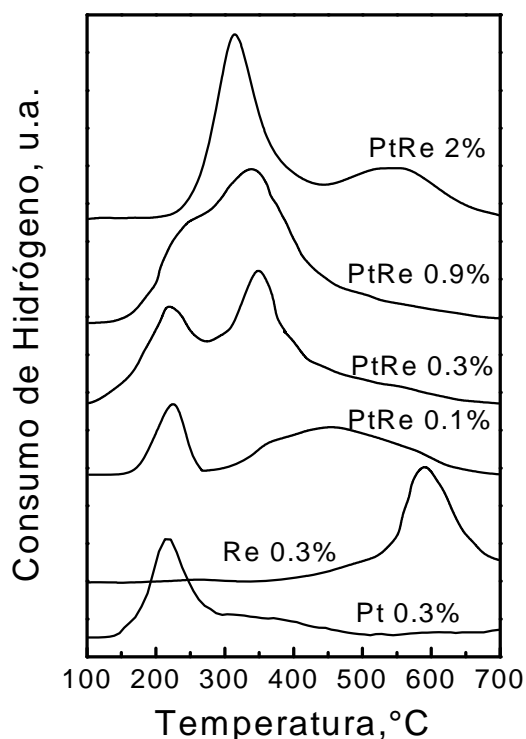


Figura 1. TPR de los catalizadores bimetalicos PtRe y de los catalizadores monometálicos Pt y Re.

Se observa que el catalizador monometálico de Pt posee un gran pico de reducción alrededor de 220 °C y una zona de reducción mas pequeña entre los 300 y 400 °C. Esto ha sido ampliamente observado y discutido por diferentes investigadores quienes han establecido que el primer pico de reducción se debe a especies de óxido de Pt en débil interacción con la alúmina mientras que el segundo pico de reducción se

debería a especies oxiclорadas de Pt en fuerte interacción con el soporte [1]. El catalizador monometálico de Re presenta un gran pico de reducción alrededor de 590 °C. El cálculo del consumo de hidrógeno muestra que el 100 % de Pt es reducido a Pt metálico mientras que solo se reduce el 90 % de los óxidos de Re al estado metálico. En el caso de los catalizadores bimetalicos se observa que al agregar 0.1 % de Re al catalizador de Pt se produce un pico ancho de reducción centrado a 450 °C debido a la reducción de especies de óxido de Re. La menor temperatura de reducción se debería a que el Pt cataliza la reducción de los óxidos de Re y por lo tanto su reducción se produce a menor temperatura [2,3]. En el catalizador que contiene 0.3 % de Re es muy notable el pico de reducción a 350 °C de los óxidos de Re por acción catalítica del Pt.

Cuando el porcentaje de Re es 0.9 % se observa un gran pico de reducción que involucra la co-reducción del Pt y Re. Este pico fácilmente puede deconvolucionarse en dos picos: uno debido a la reducción del Pt y otro debido a la co-reducción del Pt y el Re. En el caso del catalizador de 2 % de Re, se observa un gran pico de reducción a 315 °C debido a la co-reducción de los óxidos de ambos metales y un pico ancho de reducción a 550 °C debido a la reducción de especies oxidadas de Re segregado.

La Figura 2 presenta los TPR de los catalizadores PtSn y del catalizador de Sn.

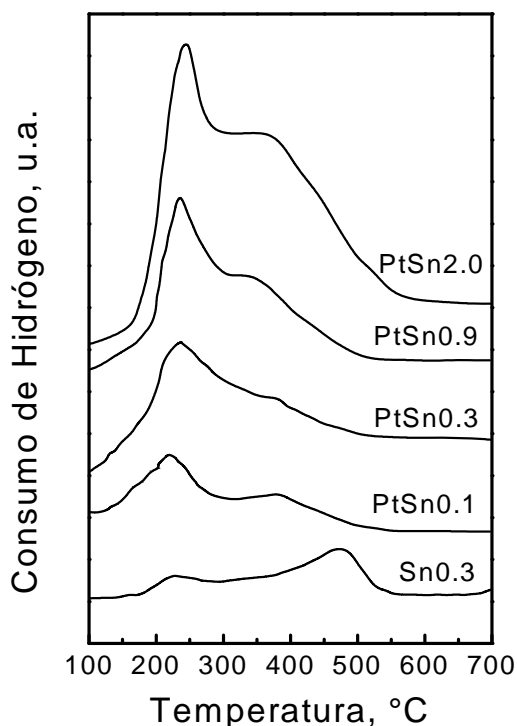


Figura 2. TPR de los catalizadores bimetalicos PtSn y del catalizador monometálico de Sn.

El perfil reducción del óxido de Sn es muy ancho, comienza a los 150°C y finaliza a 550°C y tiene dos zonas de reducción en el rango de 200-300 y 380-520°C. Esto es una indicación de una interacción heterogénea entre el óxido de Sn y la alúmina, interacción que es capaz de producir aluminatos de Sn. De acuerdo a la literatura [4] el Sn^{4+} se reduce a Sn^{2+} ya que, debido a la fuerte interacción con el soporte, no se reduce a Sn^0 . En nuestro caso, de acuerdo al consumo de hidrógeno, aproximadamente 80% de Sn (IV) se reduce a Sn (II). En los catalizadores bimetálicos se observa que al aumentar el contenido de Sn, el pico correspondiente a la reducción de los óxidos de Pt se va corriendo a mayor temperatura. El catalizador con 0.1 % de Sn, el óxido de Pt se reduce a 220 °C mientras que en el catalizador con 2.0 % de Sn, la reducción se produce a 250 °C. Además, se observa la aparición de un pico de reducción a 300 – 400 °C que crece con el tenor de Sn. Esto indicaría la reducción de especies de óxido de Sn en interacción con el Pt.

La Figura 3 presenta los perfiles de reducción de los catalizadores bimetálicos de PtGe y del monometálico de Ge.

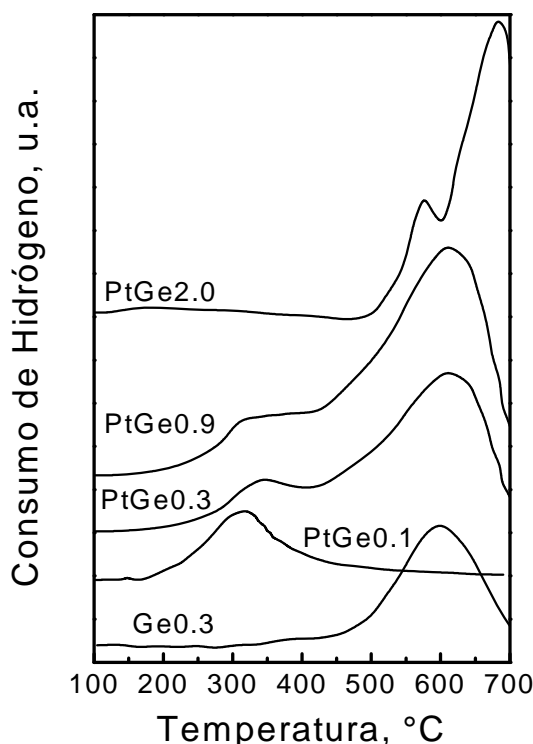


Figura 3. TPR de los catalizadores bimetálicos PtGe y del catalizador monometálico de Ge.

Se observa que el catalizador monometálico de Ge presenta un pico de reducción alrededor de 600 °C correspondiente a la reducción de las especies oxidadas de Ge. Es notable la influencia del Ge sobre la reducción de los óxidos de Pt, cuando el tenor de Ge es 0.1 % el pico de reducción de las especies oxidadas de Pt se observa a 315 °C (se recuerda que el Pt presenta un pico de reducción a 220 °C). A mayores contenidos de Ge, la reducción de los óxidos de Pt se produce a mayor temperatura mientras aumenta el tamaño del pico de reducción a 600 °C correspondiente a las especies de Ge segregado. En el caso del catalizador con 2.0 % de Ge no se observa el pico de reducción del Pt a bajas temperaturas, en cambio se observan dos picos uno a 580 °C y otro a 680 °C, probablemente el de menor temperatura se deba a la co-reducción de especies oxidadas de Ge y Pt y el de 680 °C a especies de Ge segregado. Trabajos previos con catalizadores de PtGe reducidos a 650 °C [5-7] mostraron que el Ge está como Ge^{2+} y Ge^0 , siendo el último aleado al Pt. El corrimiento a mayores temperaturas del óxido de Pt es indicativo que el Ge retarda la reducción de los óxidos de Pt debido a la interacción o cubrimiento [7]. El pico de reducción de las especies de Ge es desplazado a mayor temperatura al aumentar el contenido de Ge, esto podría deberse a un problema de transferencia de masa que retarda la reducción.

b) Caracterización por quimisorción de CO.

La Figura 4 presenta la quimisorción de CO en función del porcentaje del segundo metal.

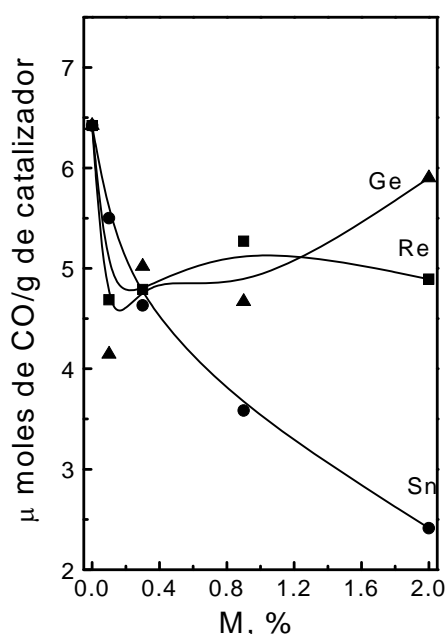


Figura 4. Quimisorción de CO en función del porcentaje del segundo metal de los catalizadores bimetálicos PtSn, PtGe y PtRe.

Datos preliminares permitieron determinar que en las condiciones usadas para determinar la quimisorción de CO el Re, el Ge y el Sn no quimisorben CO. Se puede observar en la Figura 4 que el agregado de Sn produce una disminución de la capacidad de quimisorber CO del catalizador de Pt. A mayor agregado de Sn menor en la cantidad de CO quimisorbido. La variación de la conversión de CH con la capacidad de quimisorber CO de los catalizadores Pt-Sn es una recta (resultados no mostrados) con un coeficiente de correlación ($r^2 = 0.9962$). Esto permitiría determinar la actividad de la fase metálica conociendo la capacidad de quimisorber CO. En el caso de los catalizadores de Pt-Re se observa que el agregado de Re produce una disminución de la cantidad de CO quimisorbido, la cual no depende del porcentaje de Re. Un fenómeno similar ocurre con el agregado de Ge con la salvedad que cuando el catalizador posee mayor porcentaje de Ge (2.0 %) se produce un aumento de la quimisorción de CO. Esto podría deberse a que el Ge y el Re en la proximidad del Pt poseen diferente estructura electrónica modificada por el Pt que le permitiría quimisorber CO.

c) Caracterización por FTIR de CO.

La Figura 5 presenta los espectros IR del catalizador monometálico de Pt y de los catalizadores bimetálicos PtRe0.3, PtGe0.3 y PtSn0.3.

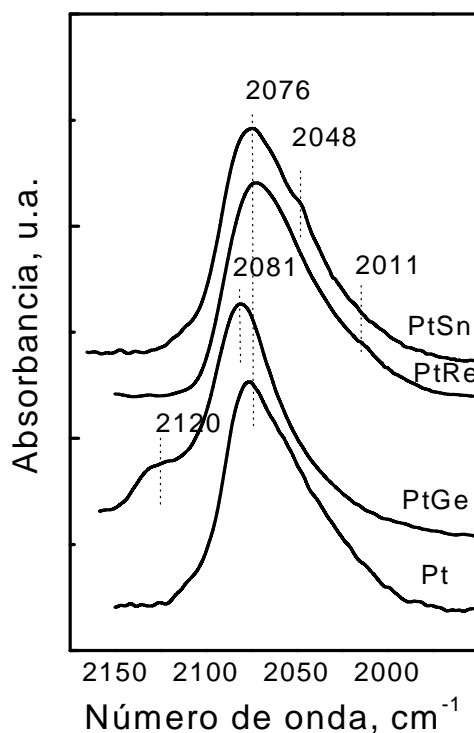


Figura 5. Espectros IR de CO quimisorbido del catalizador monometálico de Pt y de los catalizadores bimetálicos PtRe0.3, PtGe0.3 y PtSn0.3.

El espectro FTIR de CO quimisorbido se usa para el estudio de los sitios superficiales metálicos en catalizadores reducidos. El CO se adsorbe en forma lineal y puente sobre las partículas de Pt. En la Figura 5 solo se muestra la región de número de onda correspondiente al CO lineal, que es la zona que brinda la información más importante para el estudio del cambio electrónico en la superficie metálica, la banda atribuida al CO adsorbido en la forma puente, Pt_2CO , es muy pequeña por lo que generalmente no se estudia en la literatura.

El espectro IR de CO adsorbido sobre el catalizador de Pt exhibe una banda de absorción bien definida a 2076 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción lineal del CO sobre el Pt en estado metálico, $\text{Pt}^0\text{-CO}$ [8]. Estudios preliminares determinaron que los catalizadores de Re, Ge y Sn no adsorben CO, por lo tanto, las bandas de absorción observadas en los catalizadores bimetálicos pueden ser atribuidas a las especies de Pt modificadas por los promotores. El espectro IR de CO adsorbido sobre el catalizador PtRe0.3 presenta una banda principal de Pt-CO ligeramente corrida a 2076 cm^{-1} ($\text{Pt}^0\text{-CO}$) y un pequeño hombro que correspondería al Pt influenciado por el Re a 2011 cm^{-1} ($\text{Pt}^{\delta-}\text{-CO}$), indicando una transferencia electrónica desde el Re al Pt [1]. En cambio en el espectro del catalizador PtGe0.3 el máximo de la banda de absorción se corre a mayores frecuencias: 2081 cm^{-1} , esto puede explicarse considerando que el Ge actúa como aceptor de electrones disminuyendo la densidad electrónica del Pt [11]. Además se observa un hombro a 2120 cm^{-1} , que se asigna al CO unido al $\text{Pt}^{\delta+}$ [9]. El espectro del catalizador PtSn0.3 presenta una banda de absorción a 2076 cm^{-1} que corresponde a la adsorción de CO sobre el Pt metálico, se observa además, un hombro localizado a 2048 cm^{-1} . De acuerdo a la bibliografía la aleación predominante en Pt-Sn es (1:1) y tiene una banda de absorción IR a 2048 cm^{-1} [9-11, 24], por lo tanto este hombro podría corresponder a un estado diferente del Pt, es decir Pt rico en electrones que son transferidos desde el Sn. Estos resultados indican que el Sn, Ge y Re modifican la estructura electrónica del Pt.

d) Caracterización por TPD de piridina.

La Figura 6 presenta los resultados de los TPD de piridina de los catalizadores PtGe y del monometálico de Pt.

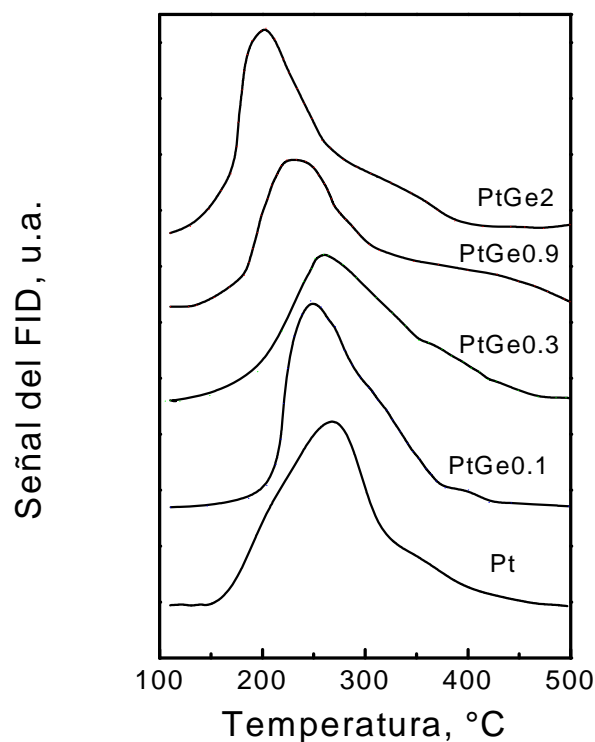


Figura 6. Resultados de los TPD de piridina de los catalizadores PtGe y del monometálico de Pt.

Se observa que al agregar Ge la desorción de la piridina se produce a menor temperatura. Nótese que el máximo de desorción de la piridina está a 274 °C en el catalizador de Pt mientras que en el catalizador de 2.0 % de Ge el máximo se encuentra a 200 °C. Este corrimiento del pico de desorción a menor temperatura indica que el Ge produce una modificación de la distribución de la fuerza ácida, favoreciendo la creación de sitios de acidez débiles y destruyendo los sitios de acidez fuerte, dado que como se verá mas adelante la acidez total cambia muy poco.

La Figura 7 muestra que el agregado de Re al catalizador monometálico de Pt produce básicamente el mismo fenómeno que el agregado de Ge.

Ambas Figuras pueden explicarse considerando que tanto los óxidos de Re como los óxidos de Ge son ácidos débiles y al depositarse sobre el soporte desplazan al cloro de la alúmina. Es conocido que el cloro sobre la alúmina produce sitios de acidez fuerte [12,13].

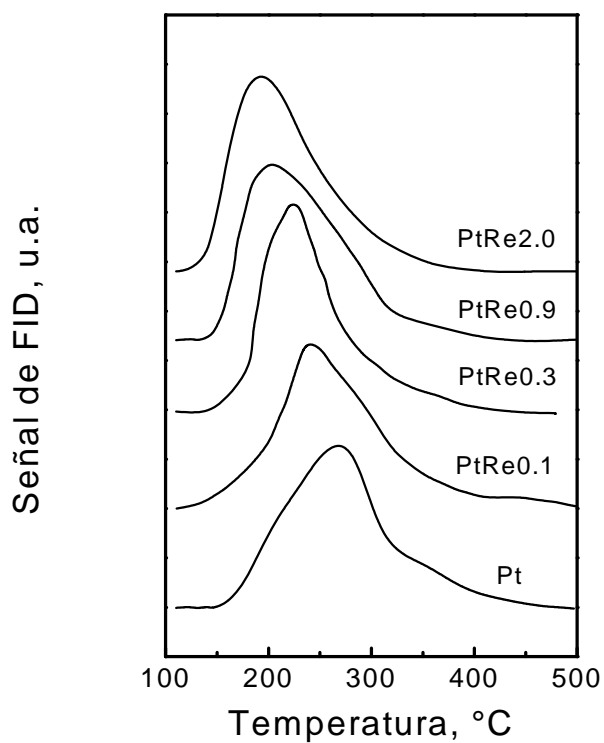


Figura 7. Resultados de los TPD de piridina de los catalizadores bimetálicos PtRe y del catalizador monometálico de Pt

La Figura 8 presenta los resultados de TPD de piridina de los catalizadores bimetálicos de PtSn.

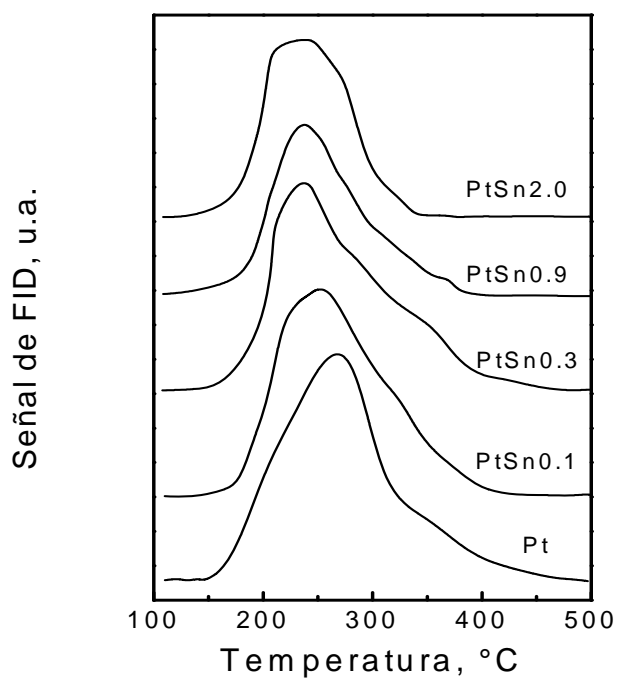


Figura 8. Resultados de TPD de piridina de los catalizadores bimetálicos PtSn y del catalizador monometálico de Pt.

Se observa el mismo fenómeno que para los catalizadores bimetalicos de PtRe y PtGe, es decir un corrimiento del pico de desorción a menor temperatura. Además, se observa una disminución marcada de la acidez total como puede verse en la Figura 9.

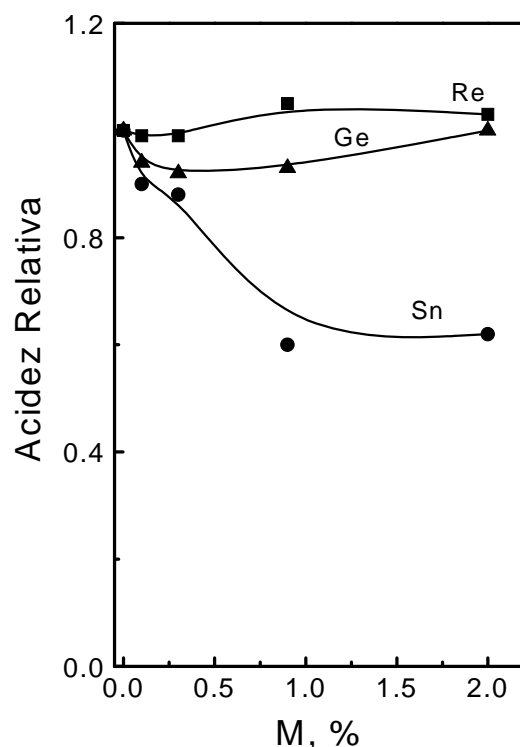


Figura 9. Acidez Total en función del contenido del segundo metal en los catalizadores bimetalicos PtSn, PtGe y PtRe.

Donde se observa que tanto el Ge como el Re modifican poco la acidez total del catalizador de Pt mientras que el Sn disminuye fuertemente la acidez total. Este fenómeno es atribuido a que los óxidos de Sn poseen carácter básico y por lo tanto neutralizan la acidez del soporte. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Carvalho et al [1,14], quienes encontraron que el Re modifica poco la acidez total del catalizador de Pt mientras que el Sn producía una disminución de la acidez total. En el caso de los catalizadores de Ge, Grau y col. [15] encontraron que el agregado de Ge incrementa la acidez de los catalizadores, mientras que de Miguel y col. [16] reportaron que el agregado de Ge no modifica la acidez según sus determinaciones de acidez total por TPD de NH_3 .

e) *Reacción de Deshidrogenación de ciclohexano.*

La Figura 10 presenta los valores de conversión de ciclohexano referidos al catalizador monometálico de Pt de los catalizadores bimetálicos PtSn, PtRe y PtGe en función del contenido del segundo metal.

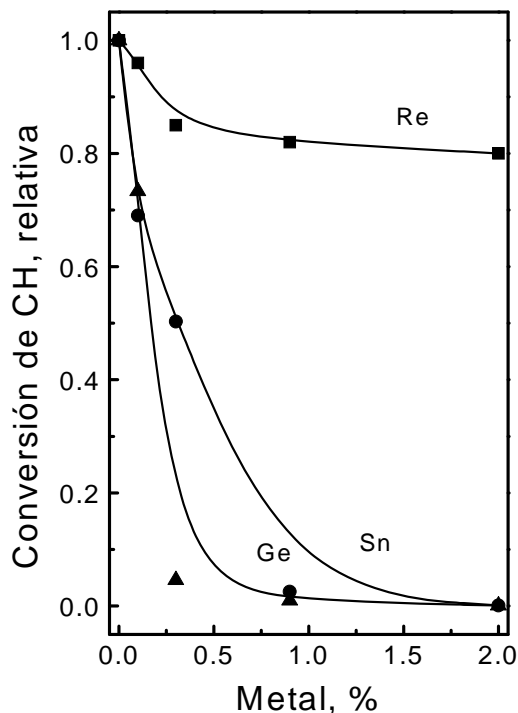


Figura 10. Deshidrogenación de ciclohexano. Conversión de ciclohexano de los catalizadores bimetálicos PtSn, PtRe y PtGe referidos al catalizador monometálico de Pt en función del contenido del segundo metal.

Los valores son el promedio de los datos obtenidos durante toda la experiencia (12 determinaciones). Esta reacción no sufre desactivación en las condiciones usadas, por lo tanto, la conversión al inicio de la reacción es igual al valor obtenido al final del test. Se observa que al agregar Sn, Ge o Re al catalizador de Pt se produce una disminución de la actividad de la función metálica. Siendo notoria la diferencia entre los distintos metales. El agregado de Re produce como máximo una caída del 20 % de la actividad del Pt. Esto ocurre para el catalizador que contiene 2.0 % de Re. El Sn y principalmente el Ge producen una drástica caída de la actividad de la función metálica, con 0.9 % de Ge o Sn la actividad es solo del 1 % respecto al catalizador de Pt. Para altos tenores de Ge y Sn la actividad es prácticamente nula.

La reacción de deshidrogenación de CH es una típica reacción de la función metálica y es no demandante, es decir no necesita de un ensamble especial de átomos. Experiencias adicionales realizadas con los catalizadores monometálicos de Re, Sn y Ge permitieron demostrar que la actividad deshidrogenante del Re es 0.06 (referida a Pt=1) mientras que la de Ge y Sn es prácticamente nula en las condiciones de reacción usadas en esta tesis. Por lo tanto, la disminución no lineal de la actividad con el agregado del segundo metal podría explicarse considerando dos causas: i) distribución selectiva del segundo metal sobre la fase metálica, ii) no se cumple el modelo de reacción no demandante. De acuerdo a los resultados de TPR se observó que en todos los casos una fuerte interacción entre el Pt y el segundo metal y que en el caso del catalizador con 2.0 % de Ge la reducción del Pt estaba notablemente retardada, probablemente por cubrimiento de los átomos de Pt por el Ge. Este hecho explicaría la no linealidad en la caída de la actividad. Es notable que el agregado de Re produzca una pequeña modificación de la actividad metálica cuando los datos experimentales muestran que está en fuerte interacción con el Pt y además el Re posee una actividad muy baja. Esto podría explicarse considerando que el Re y el Pt forman “aleaciones” donde la superficie está enriquecida en átomos de Pt [17,18]. Si comparamos la evolución de la quimisorción de CO (Figura 4) con la deshidrogenación de ciclohexano (Figura 10) en función del porcentaje del segundo metal, se observa que quimisorción de CO y conversión de ciclohexano en función del porcentaje de Sn poseen evoluciones similares (como ya se había reportado). Habíamos señalado que podíamos estimar la actividad de la función metálica del catalizador PtSn midiendo la quimisorción de CO. En el caso de los catalizadores PtRe la curva de quimisorción de CO y la actividad en deshidrogenación de ciclohexano evolucionan con la misma tendencia al agregar Re al catalizador de Pt. Es decir, el Re produce una caída en la quimisorción de CO y en la deshidrogenación de ciclohexano que no varía con el tenor en Re. En el caso del agregado de Ge, el comportamiento en la deshidrogenación de ciclohexano y en la quimisorción de CO son totalmente diferentes, mientras que la quimisorción parece no depender del porcentaje de Ge agregado, la deshidrogenación de ciclohexano depende fuertemente del porcentaje de germanio.

f) *Reacción de Hidrogenólisis de ciclopentano.*

La Figura 11 muestra los resultados de hidrogenólisis de ciclopentano en función de la carga del segundo metal relativos al catalizador monometálico de Pt.

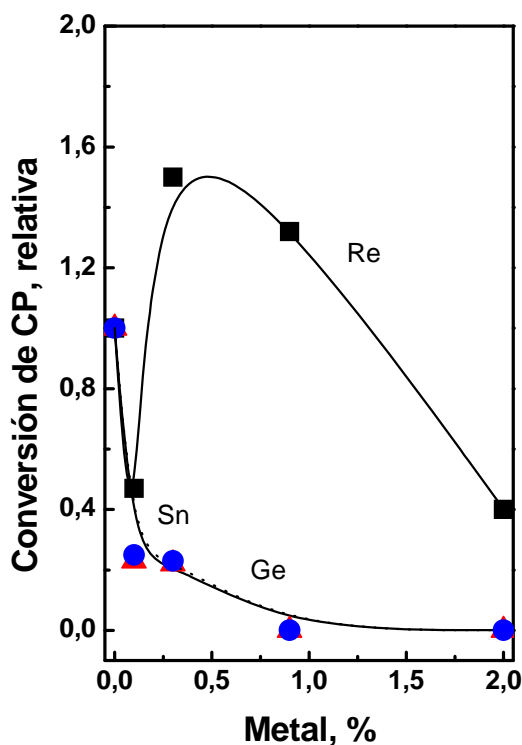


Figura 11. Hidrogenólisis de ciclopentano. Conversión de ciclopentano en función del contenido del segundo metal relativos al catalizador monometálico de Pt

Esta reacción sufre una fuerte desactivación durante la experiencia debido a la formación de coque. A los fines comparativos se han tomado los valores de conversión a los 5 minutos de reacción dado que la superficie metálica está libre de depósito carbonoso. Se observa que el agregado de Ge y Sn tienen un efecto nefasto sobre la actividad y que ambos metales producen la misma desactivación (nótese que ambas series de catalizadores poseen prácticamente la misma conversión). Esto se explica fácilmente considerando que la reacción de hidrogenólisis de CP es demandante, por lo tanto, pequeños agregados de Ge y Sn que son inertes en las condiciones de reacción usadas modifican apreciablemente la actividad catalítica. Este efecto puede deberse tanto a un efecto geométrico o electrónico del Sn o del Ge sobre el Pt. Se considera que el efecto geométrico es simplemente el bloqueo de los sitios activos del Pt por un metal

inerte (Ge o Sn), lo cuál produce la pérdida de actividad catalítica. El efecto electrónico se debe a que las propiedades electrónicas del Pt son modificadas por otro metal ubicado en las adyacencias del Pt. Esta modificación de la estructura electrónica se traduciría en una variación de la energía de adsorción de las especies que intervienen en la reacción. Lo cual cambia la velocidad de reacción. Ha sido demostrado que ambos efectos son importantes [19,20].

En el caso de los catalizadores PtRe se observa que la actividad primeramente disminuye al agregar 0.1 % de Re y luego se incrementa y pasa por un máximo de actividad. Para el Pt y el Re, existe un efecto sinérgico en la reacción de hidrogenólisis, debido a que el calor de adsorción de los precursores de la hidrogenólisis sobre los ensambles es un parámetro decisivo en la formación del complejo que conduce a la ruptura del enlace C-C. Un ensamble de átomos de Pt tiene bajo calor de adsorción, mientras que es alto en el Re puro y posee un valor intermedio para los ensambles de Pt-Re. Puede tomarse a la hidrogenólisis como una medida indirecta de la interacción Pt-Re [21] debido a que un ensamble de Pt y Re tiene mayor actividad que los metales por separado.

Es interesante comparar la pérdida de actividad en deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano de los catalizadores PtSn y PtGe. De acuerdo con la teoría de reacción demandante – no demandante, debería disminuir mucho más la reacción de hidrogenólisis de CP que la deshidrogenación de CH. Sin embargo, se observa caídas similares de actividad para ambas reacciones a altos contenidos de Ge y Sn (≥ 0.9). Esto podría deberse al hecho que la actividad metálica es casi nula debido al bloqueo de los átomos de Pt por un inerte (Sn o Ge). Aún así, debería haber una diferencia marcada en la actividad medida para ambas reacciones.

Esto podría explicarse considerando que por efecto electrónico el sitio activo no es el mismo en el catalizador monometálico de Pt que en el bimetálico de PtSn o PtGe y por lo tanto los conceptos de reacción demandante – no demandante no son aplicables. Es decir, al agregar un segundo metal se produce un profundo cambio en las propiedades electrónicas del Pt que modifican las propiedades catalíticas. Al aumentar el tenor del segundo metal se modifican aún más las propiedades de la especie activa y ya no debería tomarse como referencia al catalizador monometálico de Pt. Los resultados experimentales muestran que el efecto del segundo metal sobre el Pt depende fundamentalmente del tipo de metal. Sn y Ge son considerados metales inactivos y por

lo tanto deberían modificar la función metálica de la misma forma. Sin embargo, los resultados de quimisorción de CO, deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano muestran que ambas producen efectos distintos. La diferencia es aún mayor en el caso del agregado de Re (considerado elemento activo). Estos resultados prueban claramente que el efecto electrónico es muy importante, tanto o más que el efecto geométrico.

g) Reacción de n-pentano.

A continuación se presentan los datos experimentales obtenidos durante la reacción de n-pentano a 500 °C. Esta parafina normal reacciona sobre el catalizador dando los siguientes productos: 1, i-pentano, por la reacción de isomerización bifuncional controlada por la función ácida; 2, gases C₂ y C₃, por reacción de craqueo controlada parte por el metal y parte por el ácido; 3, ciclopentano, producido por deshidrociclización en el metal y 4, metano, producido por la reacción de hidrogenólisis que ocurre sobre el metal. La Figura 12 presenta la evolución de la conversión de n-C₅ en función del tiempo para los catalizadores PtSn.

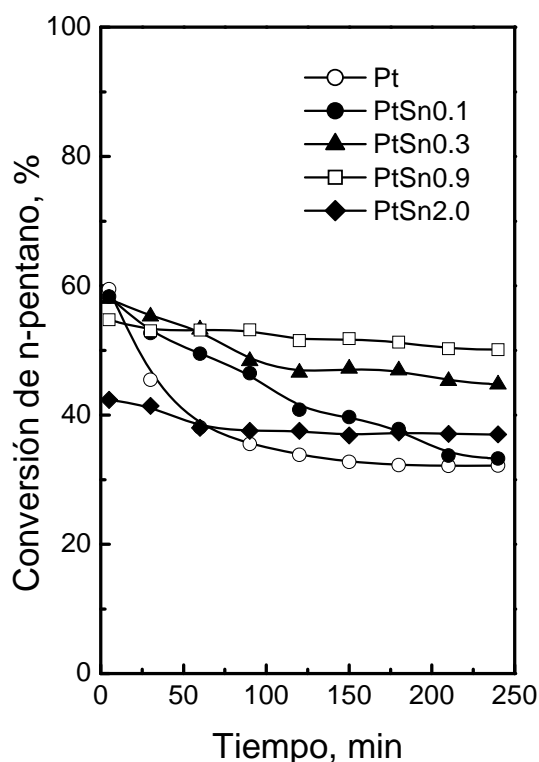


Figura 12. Reacción de n-Pentano. Conversión de nC₅ en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos PtSn y el catalizador monometálico Pt.

Se observa que el catalizador monometálico de Pt posee la mayor actividad inicial, sin embargo su desactivación es mayor que de los catalizadores bimetalicos de PtSn. Se observa que la estabilidad aumenta con el contenido de Sn. No obstante, la conversión final (a los 240 min de reacción) pasa por un máximo, donde la máxima conversión la posee el catalizador con 0.9 % de Sn. Similares comentarios pueden hacerse sobre la influencia del Ge (ver Figura 13).

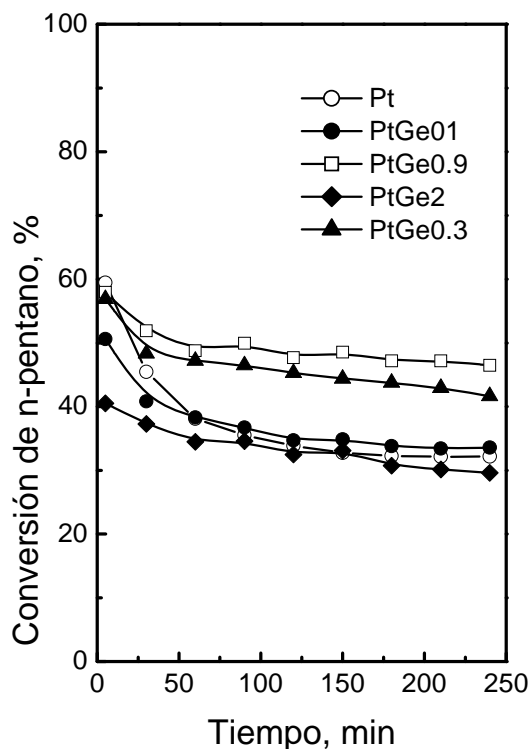


Figura 13. Reacción de n-Pentano. Conversión de nC_5 en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos PtGe y el catalizador monometálico Pt.

La Figura 14 presenta la conversión de $n-C_5$ en función del tiempo para los catalizadores de PtRe. Se observa que todos los catalizadores de Pt-Re son menos activos que el de Pt al final de la reacción, excepto el catalizador PtRe0.3. Además, la estabilidad de los catalizadores Pt-Re es mejor que la del monometálico de Pt (excepto el catalizador con 0.1 % de Re). La Tabla 1 presenta los valores de caída de conversión relativos al valor inicial $[(X_{5min} - X_{240min}) / X_{5min}]$. Cuanto mayor es este parámetro, mayor es la desactivación que sufre el catalizador. Se observa que todos los catalizadores que son bimetalicos (PtRe, PtGe y PtSn) poseen mayor estabilidad que el catalizador

monometálico de Pt (excepto el de 0.1 % de Re). Tanto para el catalizador con Ge como el que contiene Sn o Re, la mayor estabilidad se obtiene para 0.9 % del segundo metal, siendo los catalizadores con Sn los más estables.

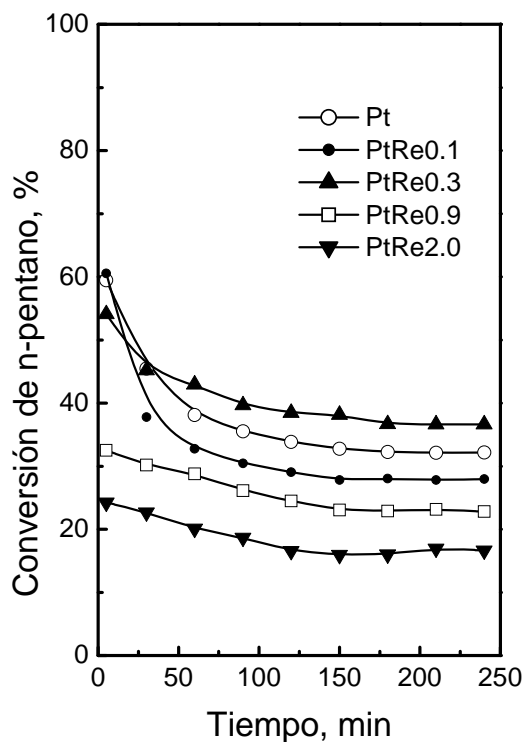


Figura 14. Reacción de n-Pentano. Conversión de nC_5 en función del tiempo para los catalizadores bimetálicos PtRe y el catalizador monometálico Pt.

Tabla 1:

Valores de $(\text{conversión inicial} - \text{conversión final}) / \text{conversión inicial}$ en función del tenor del segundo metal de los catalizadores PtM x .

Catalizadores (% del segundo metal)	$(X_i - X_f) / X_i$		
	Re	Ge	Sn
0.0	45.9	45.9	45.9
0.1	53.8	33.6	43.0
0.3	32.3	26.8	22.9
0.9	29.9	19.8	8.0
2.0	31.3	27.0	12.6

El aumento de la estabilidad por el agregado de Ge o Sn al catalizador de Pt es fácilmente explicada considerando que el segundo metal disminuye la capacidad de deshidrogenar del Pt, por lo tanto se producirán menos compuestos deshidrogenados que son los precursores del coque [22,23]. Además, el agregado de ambos metales produce una disminución de la cantidad de sitios de acidez fuerte que son los responsables de las reacciones de polimerización que conducen a la formación de coque. En el caso del catalizador de PtRe la mejor estabilidad comparada con el catalizador monometálico de Pt se debería a que el Re modifica muy poco la capacidad de deshidrogenación del Pt. Esto mantendría la formación de precursores deshidrogenados casi igual que la del catalizador de Pt. Aún así, los catalizadores Pt-Re debido a su superior capacidad hidrogenolítica deberían destruir los precursores del coque. Esto conduciría a catalizadores Pt-Re más estables que el Pt.

La Tabla 2 muestra los porcentajes de carbono obtenidos por TPO de los catalizadores usados en las experiencias de isomerización de n-C₅ durante 240 minutos. Se observa que el agregado del segundo metal al catalizador de Pt produce una disminución de la cantidad de coque depositado cualquiera sea el metal agregado. Nuevamente, los catalizadores de PtSn son los menos desactivados en concordancia con los menores valores de caída de la conversión observadas en la Tabla 1. La menor desactivación por formación de coque de los catalizadores de Sn podría deberse a su menor acidez y a la menor capacidad de deshidrogenación (es decir, menor producción de compuestos deshidrogenados).

Tabla 2:

Porcentaje de carbón obtenido por TPO de los catalizadores.

Catalizadores (% del segundo metal)	Carbón, %		
	Re	Ge	Sn
0.0	0.59	0.59	0.59
0.1	0.58	0.30	0.29
0.3	0.34	0.28	0.22
0.9	0.28	0.28	0.06
2.0	0.24	0.24	0.01

La Tabla 3 presenta los valores de selectividad a isómeros de C₅ y la relación metano/propano al final de la experiencia. Se observa que el agregado del segundo

metal conduce a una mejora de la selectividad de isómeros de C_5 , siendo este efecto mas marcado en el catalizador con 0.9 % de Sn.

En la reacción de isomerización de nC_5 no se forman aromáticos y los principales productos de la reacción son isómeros de parafinas. Es aceptado que el mecanismo de isomerización para estos catalizadores es bifuncional metal-ácido [24] donde la reacción comienza con la deshidrogenación de la parafina sobre el sitio metálico, luego, la olefina producida es isomerizada en los sitios ácidos y la iso-olefina es hidrogenada en el metal. El mecanismo de reacción es controlado por la función ácida [25] y la formación de i-pentano puede tomarse como una medida de tal función. No obstante ha sido reportado que la isomerización procede por un mecanismo monofuncional sobre los sitios metálicos a través de la hidrogenólisis de anillos de 5 átomos de C [19,26]. Sin embargo, su contribución al mecanismo bifuncional es despreciable en las condiciones de operación usadas en el reformado [19].

Tabla 3:

Selectividad a iC_5 y relación C_1/C_3 al final de la experiencia (240 min).

Catalizadores (% del segundo metal)	Re		Ge		Sn	
	SiC_5	C_1/C_3	SiC_5	C_1/C_3	SiC_5	C_1/C_3
0.0	20.2	0.51	20.2	0.51	20.2	0.51
0.1	25.8	0.57	23.2	0.45	47.4	0.10
0.3	23.2	0.72	47.0	0.18	61.2	0.10
0.9	26.8	0.89	51.4	0.13	63.0	0.12
2.0	11.9	2.47	43.4	0.13	48.3	0.12

SiC_5 : selectividad a isómeros de C_5 .

El incremento de la selectividad a isómeros de C_5 puede explicarse considerando que la reacción de isomerización es controlada por la función ácida. Los resultados de TPD de piridina mostraron que los sitios de acidez fuerte disminuían mientras se creaban sitios de acidez débil. Por lo tanto, disminuye el hidrocrqueo que se produce sobre sitios de fuerte acidez e incrementa la isomerización que requiere sitios de menor fuerza ácida [27]. Por otro lado, el Sn y el Ge disminuyen la actividad metálica conduciendo a una disminución de la formación de los productos de hidrogenólisis e incrementando la selectividad a productos de isomerización. El metano (C_1) es un típico producto de la hidrogenólisis sobre la función metálica [20], que es una reacción

demandante [24]. La formación de C_1 es mayor en el Pt que en los catalizadores Pt-Sn y Pt-Ge indicando una mayor actividad hidrogenolítica del Pt. Esta menor actividad de los catalizadores de Pt-Sn y Pt-Ge puede explicarse considerando que el Sn y el Ge reduce los ensambles de Pt [28,29] disminuyendo la capacidad hidrogenolítica. Estos resultados concuerdan con los reportados sobre la actividad hidrogenolítica (Figura 11). En el caso del catalizador de Pt-Re, debido al efecto sinérgico que ocurre en la reacción de hidrogenólisis la producción de C_1 es mayor que en el catalizador de Pt. Nuevamente, los resultados sobre la actividad hidrogenolítica están de acuerdo con lo reportado en la Figura 11. Evidencia de ello es la mayor relación C_1/C_3 observada en los productos de la reacción en el catalizador Pt-Re que en los catalizadores Pt y Pt-Sn. Por lo tanto, la menor producción de isómeros de C_5 en los catalizadores PtRe podría deberse a una mayor capacidad hidrogenolítica que destruiría las olefinas intermediarias en la formación de isómeros.

Conclusiones:

Los resultados experimentales permiten afirmar que el agregado de un segundo metal (Re, Sn, Ge) al catalizador monometálico de Pt modifica no solo la fase metálica sino también la función ácida.

Los TPR han podido demostrar que en todos los casos los catalizadores preparados poseen una muy buena interacción de las distintas especies que componen la fase metálica.

Las modificaciones en la función metálica que producen el Sn y el Ge son similares: una disminución marcada de la capacidad de deshidrogenación e hidrogenolítica del Pt. Sin embargo, en el caso del Sn su aumento produce una caída lineal de la capacidad de quimisorber CO con la actividad en deshidrogenación de CH, mientras que el Ge no guarda tal linealidad. El agregado de Re modifica menos la capacidad de deshidrogenación del CH que los otros metales estudiados y la capacidad hidrogenolítica se incrementa al agregar Re.

Las modificaciones que se producen en la función ácida dependen del metal agregado. El Re y el Ge modifican la distribución de la fuerza ácida, básicamente favoreciendo la formación de sitios de menor fuerza ácida pero manteniendo casi constante la acidez del catalizador. Por otro lado, el Sn no solo produce una distribución

de la fuerza ácida sino que también disminuye la acidez total del catalizador.

Los resultados de la reacción de nC_5 confirman los resultados obtenidos por otros métodos, es decir, que la influencia del segundo metal reduce la actividad de la función metálica produciendo menos compuestos deshidrogenados (precursores de coque) y además reduce la cantidad de sitios de fuerte acidez que son los responsables de la polimerización del coque.

Bibliografía.

- [1] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
- [2] B.H. Isaac, E.E.Petersen, *J. Catal.* 85 (1984) 8.
- [3] L. Chen, Y. Li, J. Zang, H. Luo, S. Cheng, *J. Catal.* 145 (1994) 132.
- [4] R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, *CR Acad. Sci. Paris Ser. C* 281 (1975) 159.
- [5] S. R. de Miguel, O. A. Scelza and A. A. Castro, *Appl. Catal.* 44 (1988) 23.
- [6] S. R. de Miguel, J. A. Martinez Correa, G. T. Baronetti, A. A. Castro and O. Scelza, *Appl. Catal.* 60 (1990) 47.
- [7] M. C. Souza Santos, J.M. Grau, C.L. Pieck, J.M. Parera, J.L.G. Fierro, N.S. Fígoli, and M. C. Rangel. *Catal.Letter*, 103 (3-4) (2005) 229.
- [8] M. G. V. Mordente and C. H. Rochester, *J. Chem. Soc. Far Trans I*, 85 (1989) 3045.
- [9] A. V. Ivanov, A. Yu Stakheev and L. M. Kustov, *Russ Chem. Bull.* 47 (1999) 1255.
- [10] J. Volter, H. Lieske and G. Lietz, *React. Kin. Catal. Lett.* 16 (1981) 87.
- [11] N. Macleod, J. R. Fryer, D. Stirling and G. Bebb, *Catal. Today* 46 (1998) 37
- [12] A. Ayame, G. Sawada, H. Sato. G. Zhang, T. Ohta, and T. Izumizawa, *Appl. Catal.* 48 (1989) 25.
- [13] M. Tanaka and S. Ogasawara, *J. Catal.* 16 (1957) 157.
- [14] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A*. 269 (2004) 105.
- [15] F.C. Galisteo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Collins, J.C. Yori, J.M. Parera, J.M. Grau; XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 5-11 Septiembre (2004) Mérida, Yucatán, México.; p.3205.
- [16] S. R. De Miguel, J. A. Martinez Correa, Graciela T. Baronetti, A. O. Castro and O. A. Scelza. *Appl. Catal.* 60 (1990) 47.
- [17] C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Carcosset, R. Frety. and L. Tournayan. *J. Catal* 45 (1976) 179.
- [18] R. Prestivik, K. Moljord, K. Grande and A. Holmen. *J. of Catal.* 174 (1998) 119.
- [19] J. M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.

- [20] M.D. Edgar In: B.E. Leach (Ed). Applied Industrial Catalysis, New York, Academic Press (1983) v 1, p 123.
- [21] S. M. Augustine, W.M. H. Sachtler, J. Catal. 116 (1989) 184.
- [22] Kappenstein, C. Saouabe, M. ; Guérom. M; Marcot, P. Uszkurat, I; Paál, Z. Catal. Lett.,31 (1995) 9
- [23] Borgna, A.; Gareto, T.F., Apesteguia, C.R. Appl Catal. A, 197, (2000),11.
- [24] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milleken, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 134.
- [25] C.A. Querini, N.S. Fígoli, J. M. Parera, Appl. Catal. 52 (1989) 249.
- [26] D.E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davis. J. Mol. Catal. 88 (1994) 359.
- [27] C.L. Pieck, P. Marecot, J. M, Parera, J. Barbier. Applied Catalysis A: General 126 (1995) 153.
- [28] F. M. Dautzenberg, J. N. Helle, P. Biloen and W. M. H. Sachtler. J. Catal. 63 (1980) 571.
- [29] W. M. H. Sachtlera and R. A. van Santen, Advv. Catal. 26 (1977) 69.

Rol del estaño en catalizadores Pt-Re-Sn/Al₂O₃ de reformado de nafta.

Introducción.

El objetivo de este capítulo es determinar la influencia del agregado de Sn al catalizador de PtRe0.3. Se estudia su influencia sobre la función metálica a través de las reacciones test de hidrogenólisis de ciclopentano, deshidrogenación de ciclohexano, quimisorción de CO, sobre la función ácida, en este caso se usaron las técnicas de TPD de piridina, isomerización de nC₅, el balance entre ambas funciones se estudió por medio de reacciones test que involucran mecanismos bifuncionales de reacción, tal como la isomerización de nC₇ a alta y baja presión. También se estudia la estabilidad de los catalizadores trimetálicos de PtReSn analizando el depósito de coque resultante del uso de estos catalizadores en las reacciones de nC₅.

Por último se evaluó la estabilidad de algunos catalizadores seleccionados usando ensayos de desactivación acelerada.

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por el método de co-impregnación con exceso de solución de la forma descrita en el Capítulo Parte Experimental.

Para analizar la influencia del estaño en los trimetálicos Pt-Re-Sn se prepararon los siguientes catalizadores (se especifica con la nomenclatura utilizada en esta tesis):

- Pt
- PtRe0.3
- PtReSn0.1
- PtReSn0.3
- PtReSn0.6
- PtReSn0.9

Es importante recordar que todos los catalizadores tienen 0.3 % de Pt y 0.3 % de Re.

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en el capítulo Experimental:

- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).

- Oxidación a Temperatura Programada (TPO).
- Quimisorción de CO.

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- Isomerización de n-pentano (IC₅).
- Isomerización de n-heptano (IC₇) a baja presión.
- Isomerización de n-heptano (IC₇) a alta presión.
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).

Resultados y Discusión.

Las determinaciones del porcentaje de metal por Absorción Atómica mostraron que el contenido determinado experimentalmente coinciden con los esperados teóricamente.

a) Caracterización por TPR.

La Figura 1 muestra los perfiles TPR de los catalizadores monometálicos Pt, Re y Sn. Si bien los TPR de los catalizadores ya fueron discutidos en el Capítulo IV de esta Tesis, aquí se hace una discusión somera para facilitar la interpretación de los TPR de los catalizadores trimetálicos.

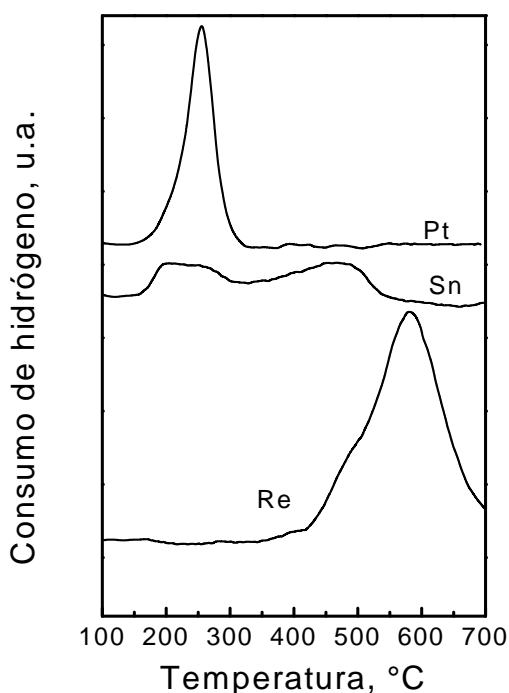


Figura 1. Perfil TPR de los catalizadores monometálicos Pt, Re y Sn.

El catalizador monometálico Pt presenta un gran pico de consumo de hidrógeno centrado a 250 °C. El consumo total de hidrógeno (área TPR) correspondiente a la reducción total de Pt^{4+} a Pt^0 .

El perfil TPR de óxido de Sn es muy ancho, comienza a los 150°C y finaliza a 550°C, tiene dos zonas de reducción en el rango de 200-300 y 380-520°C. Esto es indicativo de una interacción entre el óxido de Sn y la alúmina, probablemente se produce aluminatos de Sn. De acuerdo a la literatura [1] el Sn^{4+} se reduce a Sn^{2+} ya que, debido a la fuerte interacción con el soporte, no se reduce a Sn^0 . En nuestro caso, de acuerdo al consumo de hidrógeno, aproximadamente 80% de Sn^{4+} se reduce a Sn^{2+} . El perfil TPR de óxido de Re tiene un pico centrado aproximadamente a 590°C con un pequeño hombro a bajas temperaturas que puede corresponder a la reducción de partículas grandes que debido a su gran tamaño tienen una débil interacción con el soporte. El área bajo los picos indican que cerca del 90 % del óxido de Re es reduce a Re^0 metálico.

La Figura 2 muestra los perfiles TPR del catalizador PtRe y los catalizadores PtReSn.

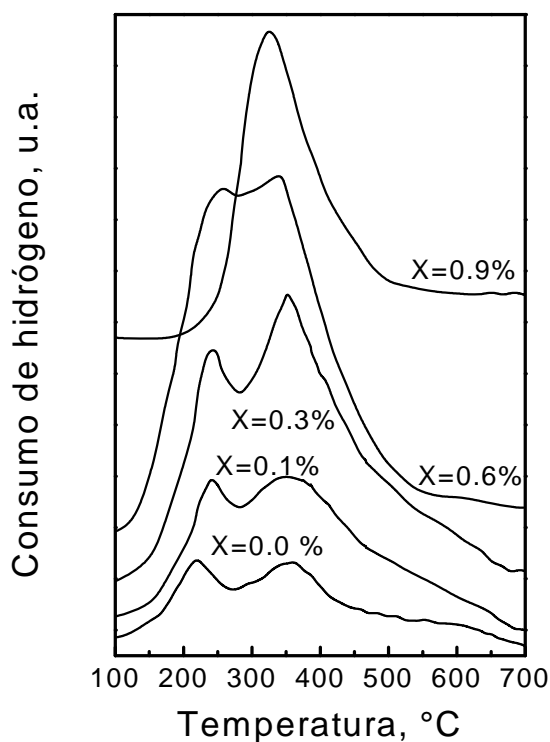


Figura 2. Perfil TPR de catalizadores trimetálicos. X: concentración de Sn

El catalizador bimetálico de PtRe0.3 tiene dos picos, uno a aproximadamente 220°C (atribuido a la reducción del Pt) y el otro a 350°C que correspondiente a la reducción del Re catalizada por el Pt [2,3]. Se observa que en el catalizador bimetálico la temperatura de reducción de Re es menor que en el monometálico Re/Al₂O₃. Este efecto ha sido reportado por diversos investigadores y ha sido atribuido a la reducción catalítica del Re por el Pt. [2,3].

Con el incremento del contenido de Sn la temperatura del primer pico de reducción tiene un corrimiento a mayores temperaturas. Para los contenidos de Sn de 0.1-0.3% este efecto parecería ser debido al solapamiento de la reducción simultánea de Pt y óxido de Sn. Con 0.6% de Sn el primer y segundo pico están más próximos y finalmente para 0.9% de Sn están juntos. En el rango de concentración de Sn utilizado el Pt, Re y Sn tienen una fuerte interacción probablemente debido al método de coimpregnación usado para la preparación de los catalizadores.

b) Caracterización por TPD de piridina/.

La cantidad de piridina desorbida en función de la temperatura brinda información de la cantidad total de sitios ácidos y de la distribución de su fuerza. La Figura 3 muestra la influencia del contenido de Sn sobre la acidez total y la distribución de la acidez (sitios ácidos débiles, medios y fuertes) de los catalizadores trimetálicos.

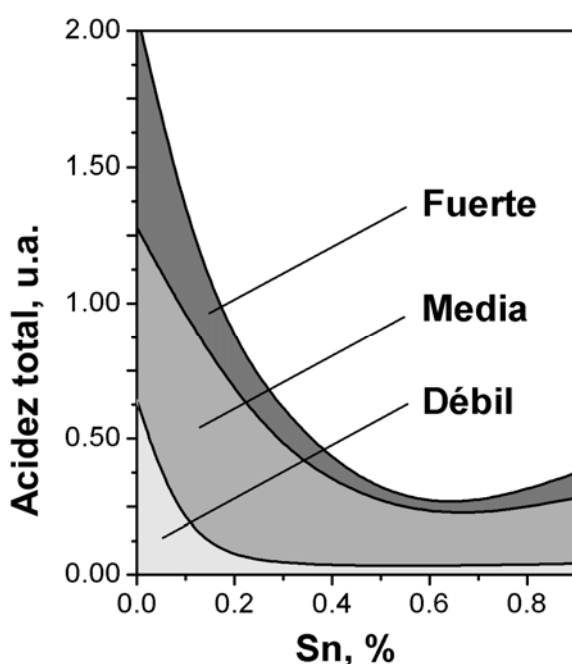


Figura 3. Acidez total y distribución de fuerza ácida de catalizadores trimetálicos obtenida por Desorción a Temperatura Programada de piridina

La distribución de los sitios ácidos fue obtenida por deconvolución del perfil de TPD de piridina en tres picos. Hay una rápida disminución de la acidez total con la adición de pequeñas cantidades de Sn. Con grandes cantidades de Sn se produce una ligera disminución adicional de la acidez. Con respecto a la distribución de la acidez se observó que el catalizador Pt-Re tiene cantidades similares de sitios fuertes, medios y débiles; la adición de Sn disminuye mas la población de sitios débiles y fuertes que la población de los sitios de acidez media. En un trabajo previo [4] se reportó que el catalizador con mayor población de sitios ácidos es el Pt y la adición de Re o Sn disminuye la acidez total. Se reportó que la alúmina clorada tiene 40% más de sitios ácidos que los catalizadores monometálicos de Pt. Durante la impregnación, el cloro se incorpora a γ -alúmina y neutraliza todos sus sitios básicos. El Cloro no es un ácido en si mismo pero crea sitios ácidos por polarizar los enlaces del catión de aluminio. Luego de que se elimina el agua superficial por calcinación, los iones cloro polarizan la superficie y producen aproximadamente tres sitios ácidos por cada átomo de Cl. La cantidad de cloro retenido luego de la calcinación es prácticamente la misma en todos los catalizadores (0.9%). La disminución de la acidez producida por la adición de un metal (Pt, Re, Sn) puede ser explicada por el desplazamiento de átomos de Cl desde los sitios aluminio, donde ellos generan acidez, a otros sitios donde se comportan como espectadores. La adición de Sn produce la neutralización de 10 sitios ácidos por átomo de Sn, por ejemplo el Sn en promedio inhibe tres átomos de cloro. En este caso el Re y el Pt, en competencia con los aniones Cl por los sitios de adsorción superficiales de la alúmina producen un efecto similar pero menos fuerte [5]. En los catalizadores trimetálicos la estabilización de la acidez con altos contenidos de Sn puede ser explicada considerando que altos contenidos de Sn producen partículas de Sn de baja dispersión que tiene una menor interacción con el soporte. Se puede concluir que el Sn no solo disminuye la cantidad total de sitios ácidos sino que también cambia su distribución, los sitios fuertes y débiles son los más afectados.

c) Caracterización por FTIR de CO.

La Figura 4 muestra los espectros IR del catalizador monometálico de Pt, los catalizadores bimetálicos PtRe0.3, PtSn0.3 y el catalizador trimetálico PtReSn0.3.

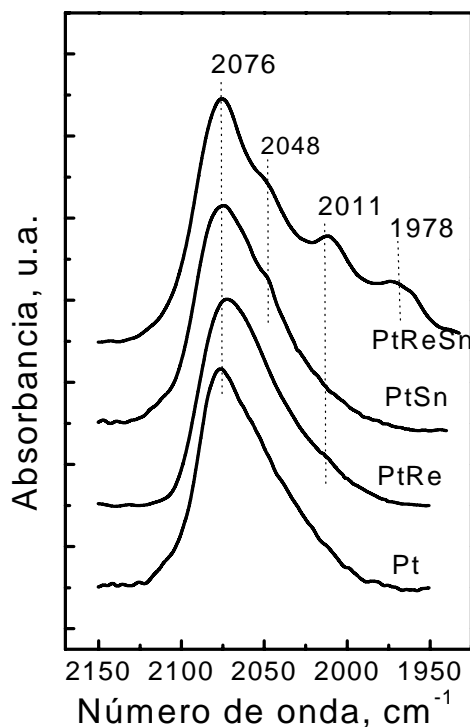


Figura 4. Espectros IR del catalizador monometálico Pt, de los bimetalicos PtRe0.3, PtSn0.3 y del catalizador trimetálico PtReSn0.3

Los espectros IR del catalizador monometálico de Pt y de los bimetalicos PtRe0.3, PtSn0.3 fueron explicados en el Capítulo IV de “Catalizadores Bimetálicos”. El espectro IR del catalizador PtReSn0.3 presenta una banda de absorción bien definida a 2076 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción lineal del CO sobre el Pt en estado metálico, $\text{Pt}^0\text{-CO}$ [6]. La segunda banda a 2048 cm^{-1} coincide con la banda de Pt-Sn debido al CO adsorbido sobre el Pt influenciado por el Sn [7], un pequeño hombro a 2011 cm^{-1} que correspondería al Pt influenciado por el Re ($\text{Pt}^{\delta-}\text{-CO}$), indicando una transferencia electrónica desde el Re al Pt [8] y otro hombro a 1978 cm^{-1} que correspondería al Pt influenciado por el Re y Sn

d) Caracterización por quimisorción de CO y deshidrogenación de ciclohexano.

Las Figuras 5 y 6 muestran los resultados obtenidos por la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano en función del contenido de Sn y quimisorción de CO en función del contenido de Sn de los catalizadores PtReSn.

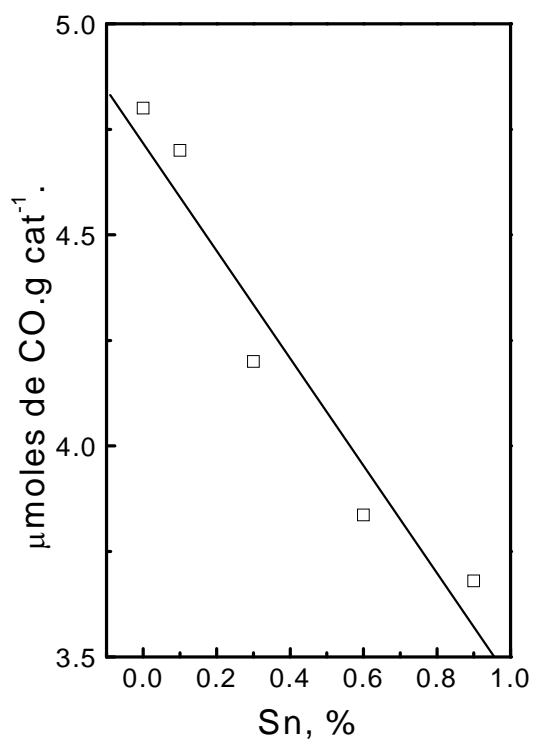


Figura 5. Quimisorción de CO en función del % de Sn.

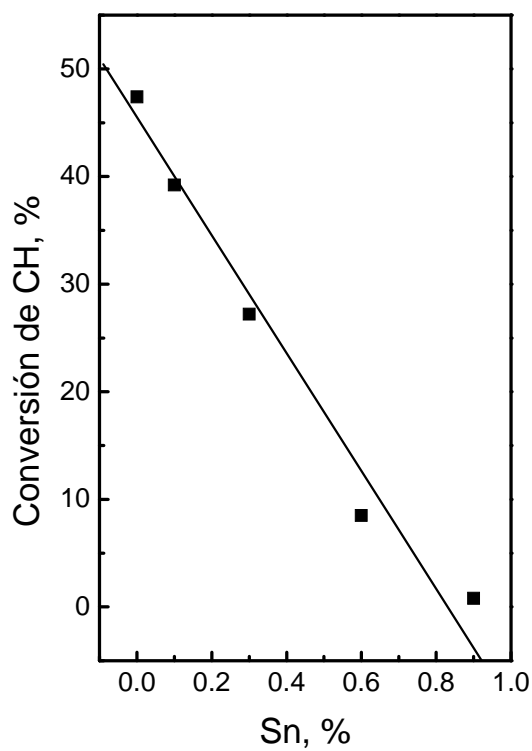


Figura 6. Conversión de ciclohexano (%) en función del % de Sn.

El catalizador Pt es el más activo en la deshidrogenación de ciclohexano, con una conversión promedio de 53.6%, mientras que los catalizadores monometálicos Sn y Re tienen actividad despreciable.

La adición de Re produce una disminución en la actividad de Pt. El catalizador PtRe0.3 tiene una conversión de 47.4 % y la adición de cantidades crecientes de Sn produce una disminución proporcional de la conversión de ciclohexano. La disminución de la actividad esta relacionada con el efecto inhibitor del Sn ya que bloquea los átomos superficiales de Pt (efecto geométrico) o modifica las propiedades electrónicas de los átomos de Pt activos (efecto electrónico). Con el incremento del contenido de Sn disminuye la cantidad de CO quimisorbido. Hay una correlación directa entre la actividad para la deshidrogenación de ciclohexano y la cantidad de CO quimisorbido. Estos resultados indican que es posible predecir la actividad metálica de catalizadores PtReSn a partir de los datos de quimisorción de CO.

La Figura 7 muestra la variación de la conversión de ciclohexano en función de la quimisorción de CO.

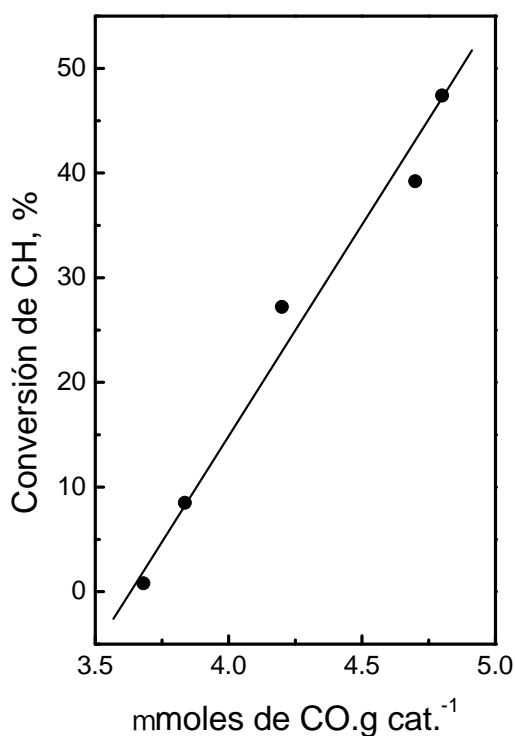


Figura 7. Conversión de ciclohexano vs Quimisorción de CO para los catalizadores trimetálicos PtReSn.

En La Figura 7 se puede observar que hay una correlación lineal entre la conversión a ciclohexano y la quimisorción de CO.

e) Reacción de n-pentano.

La Tabla 1 contiene valores de conversión correspondiente a la reacción test nC₅, como ser valores de relación molar C₁/C₃, selectividad a isómeros iC₅, y el porcentaje de carbón sobre el catalizador al finalizar la corrida.

Tabla 1.

Valores de conversión y selectividad al final de reacción test de n-pentano.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			C ₁ /C ₃	Carbón (%)
		iC ₅	C ₁	C ₃		
Pt	32.2	20.2	0.8	4.7	0.6	0.6
PtRe	36.6	23.2	2.1	9.5	0.7	0.3
PtReSn0.1	42.4	48.4	0.4	5.9	0.2	0.5
PtReSn0.3	38.1	40.7	0.2	2.9	0.2	0.4
PtReSn0.6	37.0	35.9	0.2	2.8	0.2	0.3
PtReSn0.9	24.5	30.4	0.1	2.3	0.2	0.3

Las isoparafinas son los productos principales de la reacción. Esta aceptado que la isomerización de n-parafinas se produce a través de un mecanismo bifuncional metal-ácido [5]. El comienzo de la reacción es sobre el sitio metálico con la deshidrogenación de la parafina a olefina. La olefina migra al sitio ácido donde se convierte al isómero alqueno. Este alqueno es finalmente hidrogenado sobre un sitio metálico. El mecanismo esta controlado por la función ácida [9]. Por lo tanto la formación de isopentano puede ser utilizada como una medida indirecta de la actividad de la función ácida. Se ha reportado que la isomerización de n-parafinas puede también proceder por un mecanismo monofuncional catalizado por el metal, por medio de la hidrogenólisis de un anillo de 5 átomos de carbono [10-12]. Aunque la contribución de esta reacción es prácticamente nula en las condiciones de reacción de reformado de nafta.

Se observa que el agregado de Re al Pt aumenta la actividad de isomerización del Pt y el agregado de Sn al PtRe lo aumenta aún más. Esto puede explicarse considerando que la reacción de isomerización es controlada por la función ácida. Shem

y col [13] han señalado que la presencia de Sn disminuye la acidez del soporte (como lo confirmamos con nuestros resultados de TPD) y principalmente la fracción de sitios ácidos fuertes. Por lo tanto, el hidrocrqueo que ocurre sobre los sitios de acidez fuerte es inhibido. Inversamente la fracción de sitios de acidez media se incrementa, consecuentemente aumenta la isomerización, que no requiere de sitios de acidez fuerte [10-11]. Con respecto a la función metálica, la adición de Sn también disminuye la actividad hidrogenolítica de Pt-Re. Por lo que hay un incremento indirecto de los productos de isomerización debido a la inhibición del craqueo sobre la función metálica. La hidrogenólisis es una reacción demandante y el metano (C_1) es el producto principal [14].

En el caso de catalizadores PtRe hay un efecto sinérgico en la reacción de hidrogenólisis. La magnitud del calor de adsorción es decisivo para la formación del complejo que conduce a la ruptura del enlace C-C. Un ensamble de átomos de Pt tiene un pequeño calor de adsorción, sobre los átomos de Re tienen un gran valor y los ensambles Pt-Re tienen un valor intermedio. Por esta razón el ensamble Pt-Re tiene mayor actividad que el Pt o el Re individualmente. [15-16]. Una prueba es la alta relación C_1/C_3 encontrada en los productos formados sobre los catalizadores PtRe, en comparación a la reacción catalizada por Pt o PtReSn. La baja producción de iC_5 en el caso de PtRe puede deberse a la destrucción de intermediarios de iso-olefina por la hidrogenólisis sobre la función metálica.

Con respecto a la formación de coque se observa que la adición de Re y la adición de Sn disminuye la producción de coque en comparación al catalizador monometálico Pt. Estos resultados pueden ser relacionados a la diferente fuerza ácida de los catalizadores y la diferente actividad metálica. La formación de coque es un fenómeno complejo; el metal produce precursores de coque por deshidrogenación [17] y también los destruye por la hidrogenólisis [18]. El metal también participa en la estabilización de los depósitos de coque sobre el soporte porque se activa la eliminación de hidrogeno adsorbido por spillover inverso [18]. La función ácida es responsable de la acumulación de coque porque polimeriza los precursores de coque insaturados [19].

Cuando el Sn se adiciona a los catalizadores PtRe, hay un importante aumento en la actividad catalítica (conversión) incluso cuando se usan pequeñas cantidades de Sn. Altos contenidos de Sn producen una disminución de la actividad catalítica. El efecto beneficioso de la adición de Sn puede ser observado tanto con el aumento de la

actividad de isomerización como con las bajas relaciones C_1/C_3 la cual es una comparación de la actividad hidrogenolítica sobre la función metálica (producción de C_1) y la actividad de craqueo sobre la función ácida (producción de C_3). Con respecto al coque, todos los catalizadores PtReSn, con la única excepción de 0.9%, tienen mayor depósito de coque que el catalizador PtRe. A pesar de tener alto contenido de depósito de carbón, los catalizadores PtReSn son más activos y tienen una selectividad mayor a isómeros de C_5 . Esto no es contradictorio porque el coque sobre PtReSn puede formarse sobre sitios ácidos fuertes.

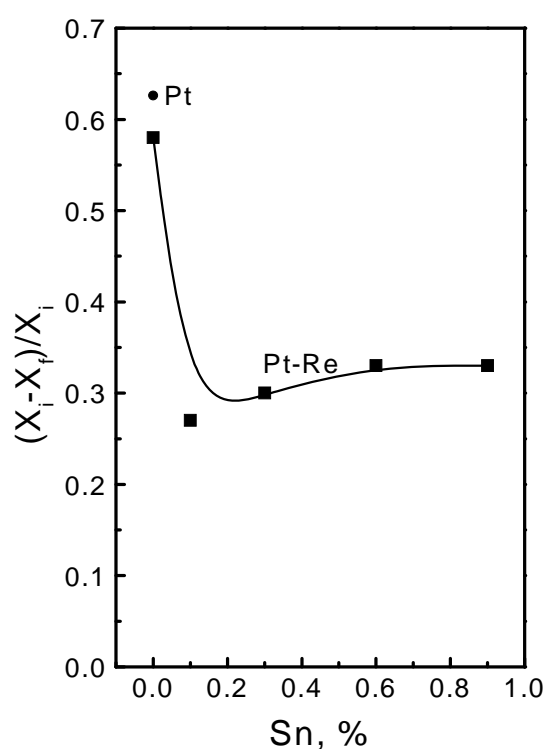


Figura 8. Reacción de n-pentano. Catalizadores PtReSn. [(conversión inicial-conversión final)/conversión inicial] como función del contenido de Sn.

La Figura 8 muestra los valores de $\chi = [(conversión\ inicial - conversión\ final) / conversión\ inicial]$ en función del contenido de Sn para los catalizadores PtReSn. χ está relacionado a la estabilidad del catalizador, siendo bajo para catalizadores estables. El valor de χ del Pt también está incluido para hacer una comparación. Un aumento en la estabilidad se obtiene con la adición de pequeñas cantidades de Sn; ya que a pesar de que en los catalizadores PtReSn hay mayor depósito de coque no se

traduce en altos valores de χ . Esto puede ser explicado suponiendo que el depósito de carbón posee diferente toxicidad. [20].

f) Reacción de n-heptano a presión atmosférica.

La Tabla 2 muestra los valores de conversión obtenidos a 5 y 240 min de tiempo de corrida durante la reacción test nC₇.

Tabla 2

Conversión y selectividad a aromáticos y a (C₁ + C₂ + C₃) durante la reacción test de nC₇.

Catalizador	Conversión, (%)		Selectividad a Aromáticos		Selectividad a C ₁ + C ₂ + C ₃	
	5 min	240 min	5 min	240 min	5 min	240 min
Pt	55.3	21.8	34.5	16.6	5.8	4.5
PtRe	57.6	27.7	18.9	4.4	11.3	7.6
PtReSn0.1	52.2	41.6	36.3	20.6	10.1	6.5
PtReSn0.3	51.0	38.7	30.1	16.5	7.8	7.7
PtReSn0.6	35.0	30.2	12.8	13.0	6.9	5.5
PtReSn0.9	14.2	10.4	5.9	6.2	4.8	4.5

Puede observarse que la adición de Re a Pt mejora la actividad y estabilidad. La adición de Sn al catalizador bimetalico PtRe disminuye la actividad inicial (a los 5 min de reacción) debido al efecto combinado de disminución de la acidez y la difícil accesibilidad al metal. La estabilidad se incrementa con bajos contenidos de Sn. Valores de selectividad a hidrocarburos aromáticos están también incluidos en la Tabla 2. La selectividad a cada uno fue calculada de acuerdo a la ecuación presentada en el Capítulo Parte Experimental .

La adición de Re al catalizador Pt disminuye la formación de compuestos aromáticos. La adición de Sn al catalizador PtRe produce un incremento a bajas concentraciones (0.1 y 0.3%) y disminuye a altas concentraciones (0.6 y 0.9%). Los hidrocarburos aromáticos son producidos por dehidrociclización de parafinas, que es una reacción que ocurre principalmente por un mecanismo bifuncional bajo las condiciones de reformado [18]. Las parafinas son primeramente deshidrogenadas sobre el metal para dar n-olefinas, que migran a un sitio ácido vecino, donde son protonadas, produciendo un ión carbonium secundario. Este ión se cicla sobre la función ácida,

produciendo un anillo de cinco átomos de carbono, que son luego isomerizados sobre los sitios ácidos. De esta manera el ciclohexeno y ciclohexadieno (con y sin ramificaciones) se deshidrogenan a hidrocarburos aromáticos. Las reacciones de deshidrogenación-hidrogenación sobre la función metálica son rápidas para ser consideradas en equilibrio termodinámico, mientras que las reacciones de isomerización sobre la función ácida son lentas [21]. Por lo tanto, se espera obtener una alta selectividad a compuestos aromáticos en catalizadores más ácidos dado que la reacción esta controlada por la función ácida. Los valores de acidez obtenidos directamente por TPD de piridina o indirectamente analizando la selectividad a iC_5 en la reacción test de nC_5 , muestran que el catalizador trimetálico con mayor fuerza ácida es el PtReSn0.1. Este catalizador también tiene la mayor selectividad a compuestos aromáticos.

La producción a hidrocarburos livianos ($C_1 + C_2 + C_3$) disminuye con el incremento del contenido de Sn, de acuerdo a la disminución de la acidez. El hidrocrackeo ocurre sobre sitios ácidos fuertes y los resultados de TPD de piridina confirman que la cantidad de sitios ácidos disminuye con el contenido de Sn. Es importante señalar que también disminuye la producción de C_1 , debido a que la reacción de hidrogenólisis es inhibida por el Sn.

La Figura 9 muestra la selectividad a isómeros de C_7 al final de la reacción (240 min de reacción) en función del contenido de Sn.

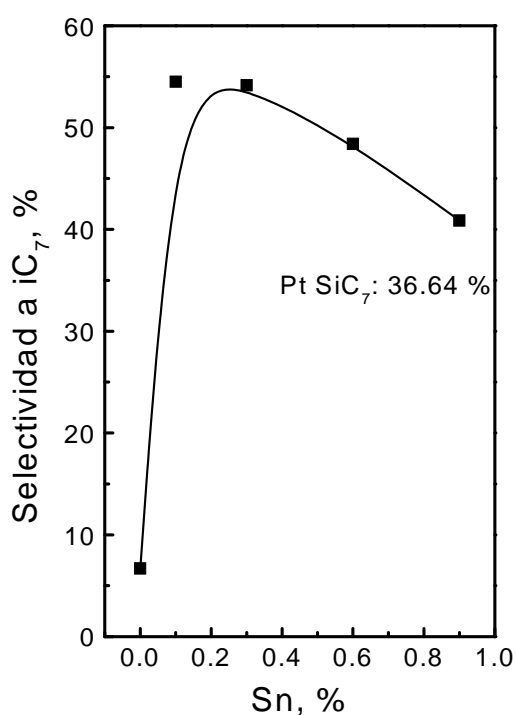


Figura 9. Reacción n-Heptano. Catalizadores PtReSn. Selectividad a iC_7 como función del contenido de Sn. 240 min de reacción.

Todos los catalizadores trimetálicos son más selectivos para la producción de iC_7 que el catalizador PtRe pero la selectividad disminuye con el incremento del contenido de Sn. La forma de la curva es el resultado de la isomerización y el hidrocrqueo. La isomerización se produce por un mecanismo bifuncional y la velocidad de la reacción global es controlada por la función ácida, por lo tanto la actividad de la isomerización disminuye siempre con la adición de Sn. El hidrocrqueo también es catalizado por la función ácida [21]. Las parafinas primero son craqueadas en el medio, resultando una baja producción de metano. Si el tiempo de residencia es bajo, los productos no son craqueados. En cambio, si para una alta conversión (prolongados tiempos de residencia) se producen hidrocrqueos sucesivos o secundarios que incrementan la producción de parafinas cortas. El incremento de la selectividad a iC_7 con la adición de pequeñas cantidades de Sn puede ser debido a la inhibición del hidrocrqueo. Debe recordarse que la adición de Sn disminuye principalmente la población de sitios ácidos fuertes. La disminución de la selectividad con la adición de grandes cantidades de Sn puede deberse a la disminución de la velocidad de isomerización debido a una disminución de la acidez.

La Figura 10 muestra la relación C_1/C_3 a los 5 min y 240 min de reacción en función del contenido de Sn.

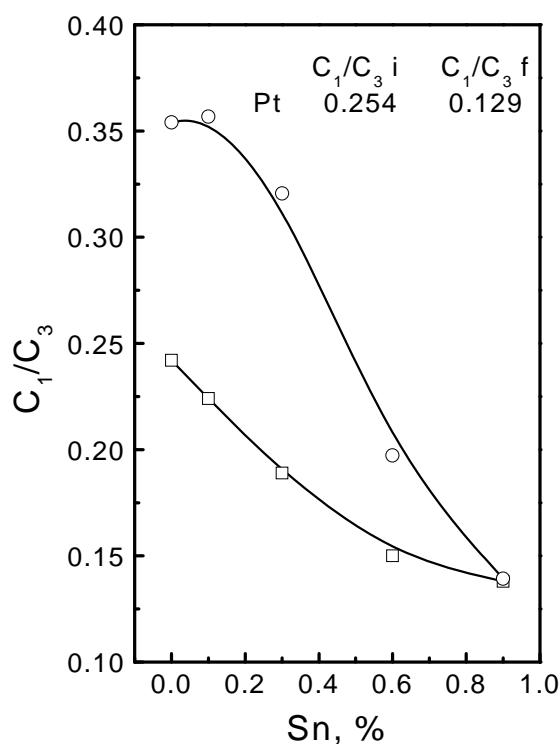


Figura 10. Reacción n-Heptano. Relación molar C_1/C_3 en función del contenido de Sn.. (○) Inicial (5 min de reacción), (□) final (240 min de reacción).

Esta relación es una comparación de la actividad hidrogenolítica de la función metálica y la actividad craqueante de la función ácida. Se ha aceptado que el C_1 se produce sobre la superficie metálica por hidrogenólisis [14], una reacción demandante [22], mientras que C_3 se produce sobre sitios ácidos por hidrocrqueo. Nuestros resultados están de acuerdo con los de Agustine y Sachtler [15-16] quienes encontraron que la formación de C_1 es mayor sobre PtRe que sobre Pt. La adición de Sn destruye ensambles Pt-Re e inhibe la actividad hidrogenolítica [23-24]. A partir de los valores de la relación C_1/C_3 , es evidente que la adición de Sn afecta más la función metálica que la función ácida. Por comparación se agregó el valor de la relación C_1/C_3 de Pt en la Figura 10.

Las Figuras 11 y 12 muestran el porcentaje de C_1 y C_3 en la reacción de n-heptano al final de la reacción (240 min).

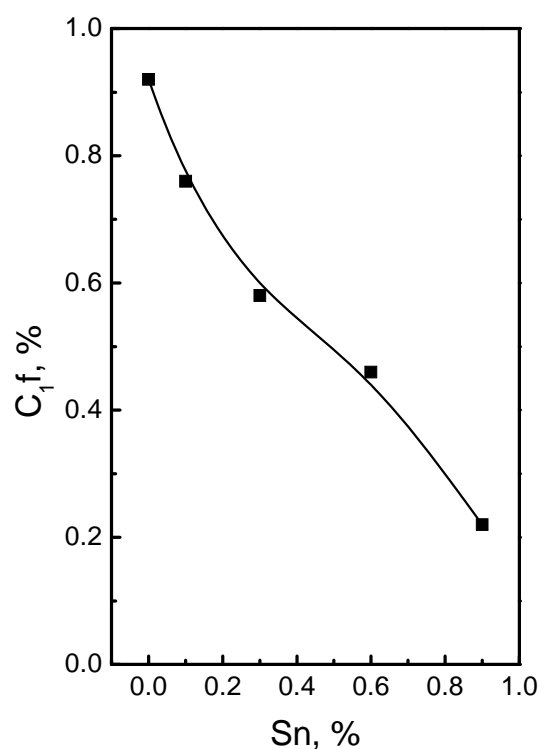


Figura 11. Reacción n-Heptano. Porcentaje de C_1 al final de la reacción (240 min) en función del %Sn.

En la Figura 11 se observa que el porcentaje de C_1 es mayor en el catalizador PtRe y disminuye con el agregado de Sn. Estos resultados confirman lo señalado anteriormente es decir, que el Sn disminuye la actividad hidrogenolítica del PtRe.

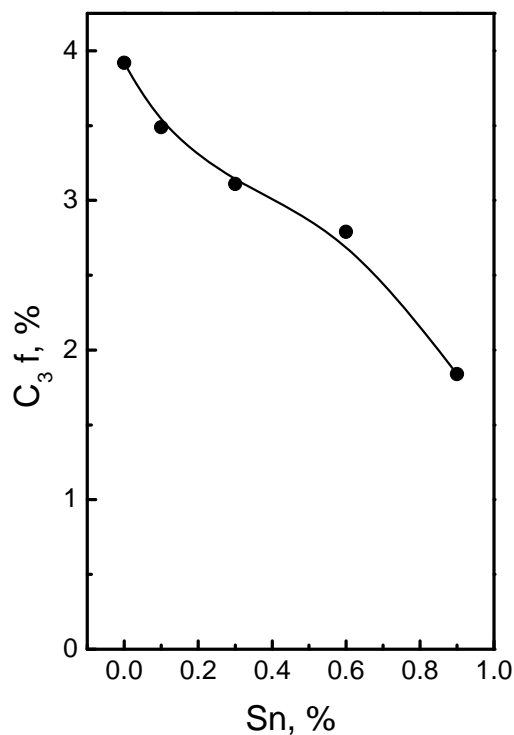


Figura 12. Reacción n-Heptano. Porcentaje de C_3 al final de la reacción (240 min) en función del %Sn.

La Figura 12 muestra que el porcentaje de C_3 también disminuye con el agregado de Sn, nuevamente se verifica lo señalado anteriormente, que el agregado de Sn produce una disminución de la acidez del catalizador, principalmente de los sitios de acidez fuerte que son los responsables de las reacciones de craqueo.

La Figura 13 muestra la relación benceno/ iC_7 obtenido a 240 min de reacción en función del contenido de Sn de catalizadores trimetálicos.

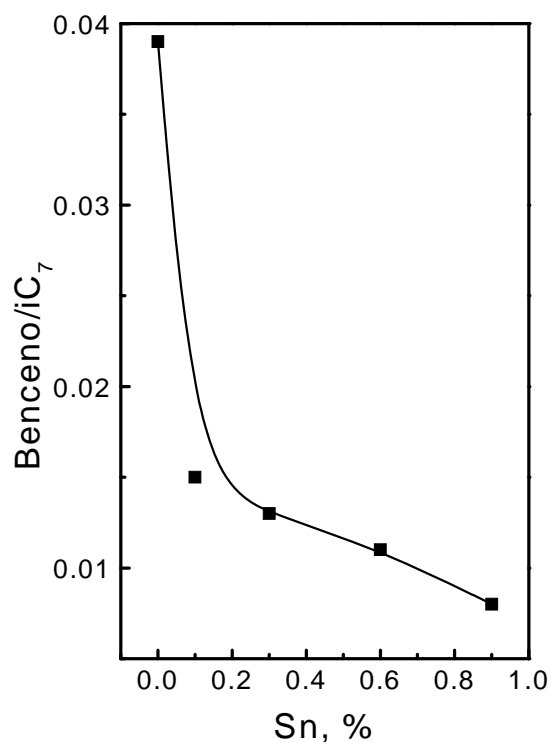


Figura 13. Reacción n-Heptano. Relación molar Benceno/isómeros iC₇ en función del contenido de Sn. Catalizadores PtReSn a los 240 min de reacción.

La adición de 0.1% de Sn al PtRe disminuye casi tres veces la relación benceno/iC₇. A altos contenidos de Sn la disminución es ligeramente superior. Este efecto puede estar relacionado a la disminución de la actividad hidrogenolítica del metal y de ese modo una disminución del benceno que proviene de la dealquilación del tolueno.

La Figura 14 también muestra que la relación aromáticos/iC₇, se puede observar que disminuye con el incremento de Sn.

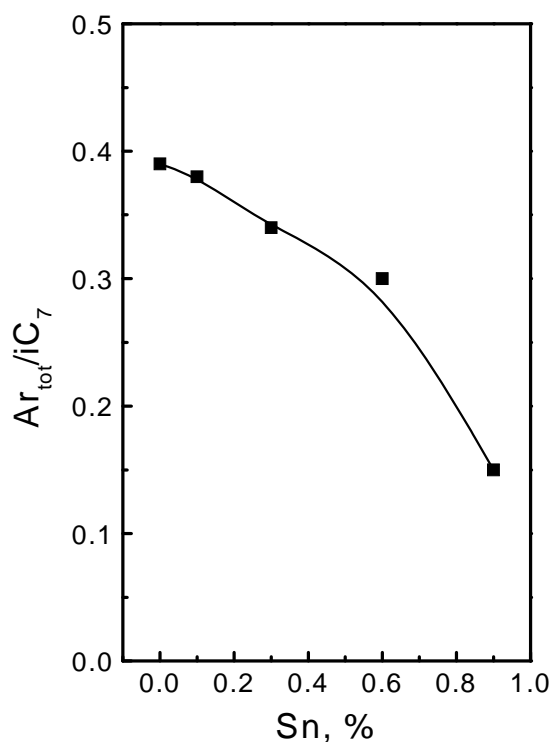


Figura 14. Reacción n-Heptano. Relación molar Aromáticos totales/isómeros iC_7 en función del contenido de Sn. Catalizadores PtReSn a los 240 min de reacción.

Las reacciones de dehidrociclización e isomerización son controladas por la función ácida. Por lo tanto, disminuyen con el agregado de Sn. El catalizador PtReSn0.1 produce más compuestos aromáticos, más isómeros iC_7 y menos benceno que en PtRe. Estos resultados son un efecto combinado de la baja actividad hidrogenolítica y la baja actividad de craqueo. Por lo tanto, muestran una mejor distribución de la fuerza ácida y el bloqueo de los ensambles Pt-Re. Es importante señalar que las regulaciones ambientales sobre la calidad de las naftas informen que las naftas deben poseer menos aromáticos. Como los aromáticos poseen alto índice de octanos su disminución debe ser compensado por productos de alto índice de octano como son las isoparafinas.

g) *Reacción de hidrogenólisis de ciclopentano.*

Otra reacción test típica es la hidrogenólisis de ciclopentano que produce C_1 , esta reacción permite evaluar la función metálica del catalizador. Estos resultados obtenidos se muestran en la Figura 15.

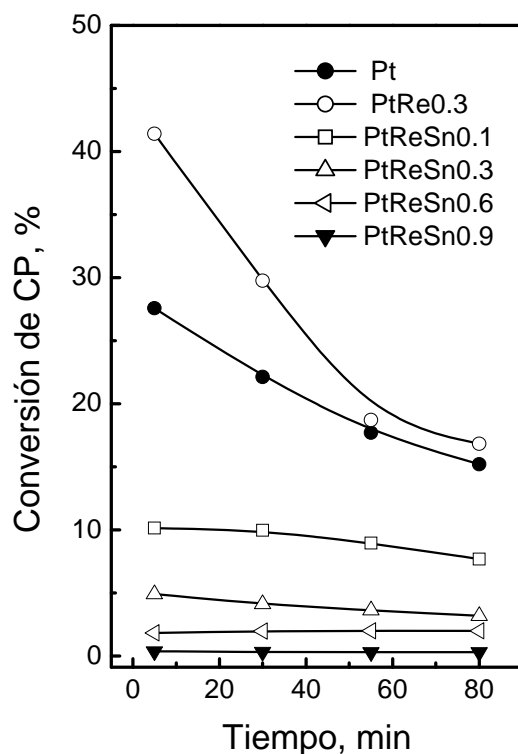


Figura 15. Hidrogenólisis de ciclopentano. Conversión de ciclopentano en función del tiempo.

Puede observarse que la actividad que se obtiene con el catalizador Pt se incrementa con la adición de Re y este catalizador PtRe se pasiva con el agregado de Sn. La actividad hidrogenolítica disminuye con el incremento de Sn. Esto se debe a que las moléculas de ciclopentano requieren un ensamble particular de átomos de Pt, es una reacción demandante. Como dijimos anteriormente la adición de Sn destruye ensambles Pt-Re e inhibe la actividad hidrogenolítica [23,24].

h) *Reacción de nC_7 a alta presión. Desactivación acelerada*

La reacción de reformado de naftas se realiza industrialmente a alta presión (15 atm) a fin de disminuir la velocidad de deposición de coque, con ello se logran ciclos de

operación entre 8 y 14 meses. Esta longitud del ciclo de operación hace prácticamente imposible estudiar el fenómeno de desactivación en condiciones industriales. Por tal motivo, se han desarrollado los métodos de desactivación acelerada que consisten en tres periodos de operación. En general el test consta de tres períodos de reacción. Un primer periodo se realiza en condiciones similares a las industriales (alta presión y alta relación H_2/HC) hasta lograr su estabilización, donde se determina la actividad y selectividad del catalizador, luego se realiza un segundo periodo a baja presión y se reduce la relación H_2/HC en el cuál se produce una desactivación marcada del catalizador debido a la deposición de coque; finalmente en un tercer periodo de operación se retoman las condiciones iniciales (alta presión y relación H_2/HC) para evaluar el grado de envenenamiento producido por el carbón depositado y el grado de recuperación de actividad catalítica. Ensayos de este tipo se han usado para caracterizar los catalizadores de reformado [25-29] y determinar su estabilidad.

Para el estudio de la estabilidad de los catalizadores se utilizaron los catalizadores Pt, PtReSn0.1, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado en la reacción de isomerización de nC_7 a alta presión.

La Figura 16 presenta la conversión a nC_7 para los distintos catalizadores.

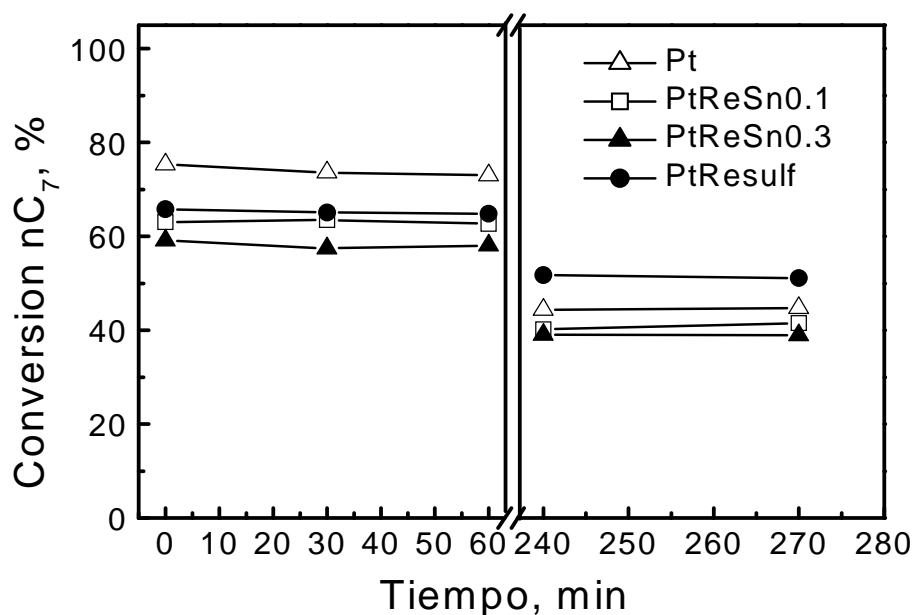


Figura 16. Reacción n-Heptano a alta presión. Conversión de nC_7 en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.1, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

El catalizador con el que se obtiene la mayor conversión en el primer Período es el de Pt, luego el catalizador PtRe0.3 sulfurado y por último los catalizadores trimetálicos PtReSn0.1 y PtReSn0.3 respectivamente. Estos resultados reflejan la pérdida de actividad de la función metálica y ácida por agregado de Sn y coincide con los valores de deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano y acidez del soporte (ver resultados previamente reportados en este capítulo). La misma explicación es válida para el catalizador PtRe sulfurado. En el Período III, luego de la desactivación, se observa que el catalizador de Pt es el que sufre la mayor desactivación (conversión periodo I – conversión periodo III = 29 %), luego los catalizadores trimetálicos PtReSn0.1 (23 %) y PtReSn0.3 (19 %). El catalizador que sufre la menor desactivación es PtRe0.3 sulfurado (14 %). Estos resultados muestran que considerando solo la desactivación o estabilidad de los catalizadores, la sulfuración fue más efectiva que la incorporación de un elemento inactivo (Sn) a la fase metálica. Además, que la estabilidad de los catalizadores aumenta con el tenor de Sn.

La Figura 17 presenta el porcentaje de C_1 en función del tiempo que presentan los distintos catalizadores.

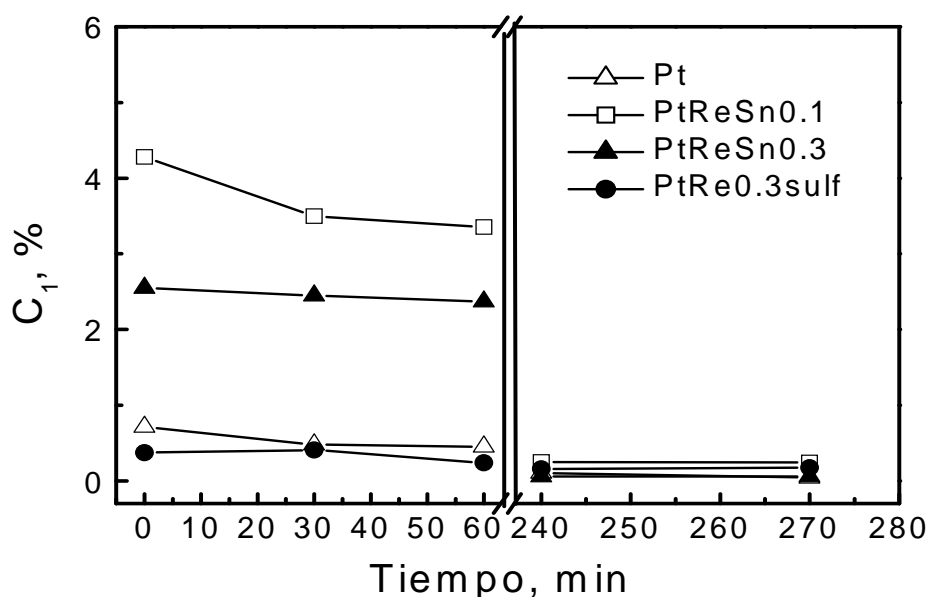


Figura 17. Reacción n-Heptano a alta presión. Porcentaje de C_1 en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.1, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

Se observa que, en el Período I, se obtiene el mayor porcentaje de C_1 con el catalizador PtReSn0.1, en segundo lugar se encuentra el catalizador PtReSn0.3 y por último los catalizadores Pt y PtRe0.3 sulfurado respectivamente. Estos resultados se explican considerando que la actividad hidrogenolítica del Pt es incrementada por el agregado de Re. Al agregar Sn y S a la fase Pt-Re se destruyen los ensambles Pt-Re y por lo tanto disminuye la hidrogenólisis (menor producción de C_1). A medida que aumenta el porcentaje de Sn mayor es la destrucción de los ensambles Pt-Re. Además, se puede deducir que el S fue mas efectivo que el Sn en la destrucción de los ensambles. Estos resultados son coincidentes con los valores de actividad reportados en el Capítulo VII, donde se señala que es necesario 0.6 % de Sn para lograr el mismo efecto que la sulfuración. En el Período III, la actividad hidrogenolítica es similar en todos los catalizadores ensayados y menor que en el primer periodo. Esto se debe a la deposición de coque que bloquea los sitios activos del metal.

La Figura 18 presenta el porcentaje de C_3 en función del tiempo obtenidos en la reacción de nC_7 a alta presión.

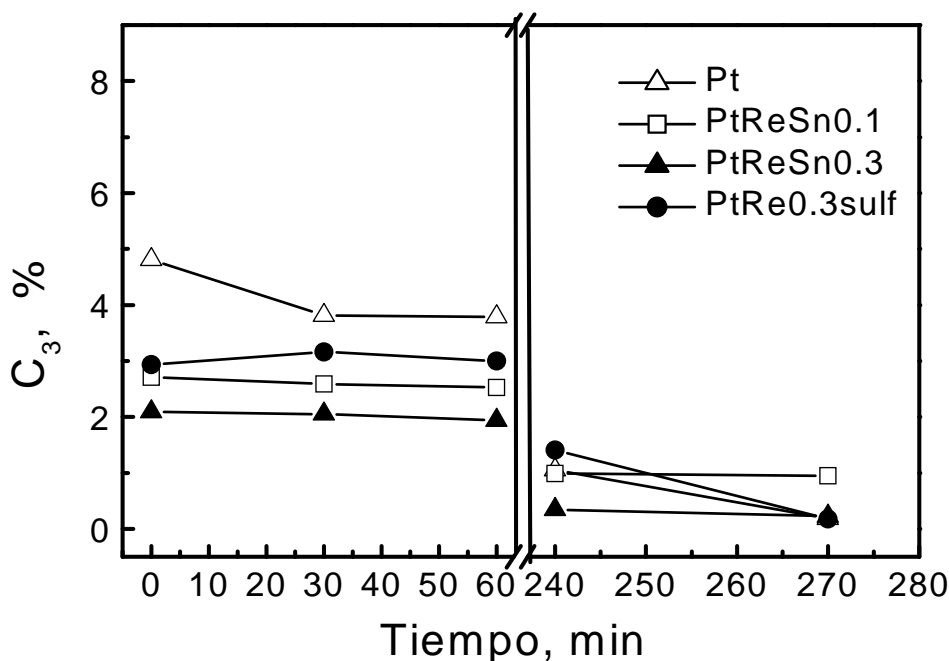


Figura 18. Reacción n-Heptano a alta presión. Porcentaje de C_3 en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.1, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

En el primer Período, se obtiene el mayor porcentaje de C_3 con el catalizador Pt, en segundo lugar el catalizador Pt-Re-S, y por último los catalizadores de PtReSn0.1 y PtReSn0.3 respectivamente. Es importante recordar que la reacción de craqueo es la mayor responsable de la producción de C_3 y que esta reacción procede por un mecanismo bifuncional que está controlado por la función ácida. Por lo tanto, la menor producción de C_3 del catalizador con 0.3 % de Sn respecto al catalizador con 0.1 % de Sn es fácilmente explicable considerando los valores de acidez de estos catalizadores determinados por TPD de piridina .

Estas mismas consideraciones son aplicables a los catalizadores de Pt y PtRe-S, ambos poseen mayor acidez que los catalizadores que contienen Sn, por lo tanto producen más C_3 . En el tercer periodo de operación, la deposición de coque disminuye la producción de C_3 en todos los catalizadores.

La Figura 19 presenta el porcentaje de gases (C_1-C_4) en función del tiempo para los catalizadores estudiados.

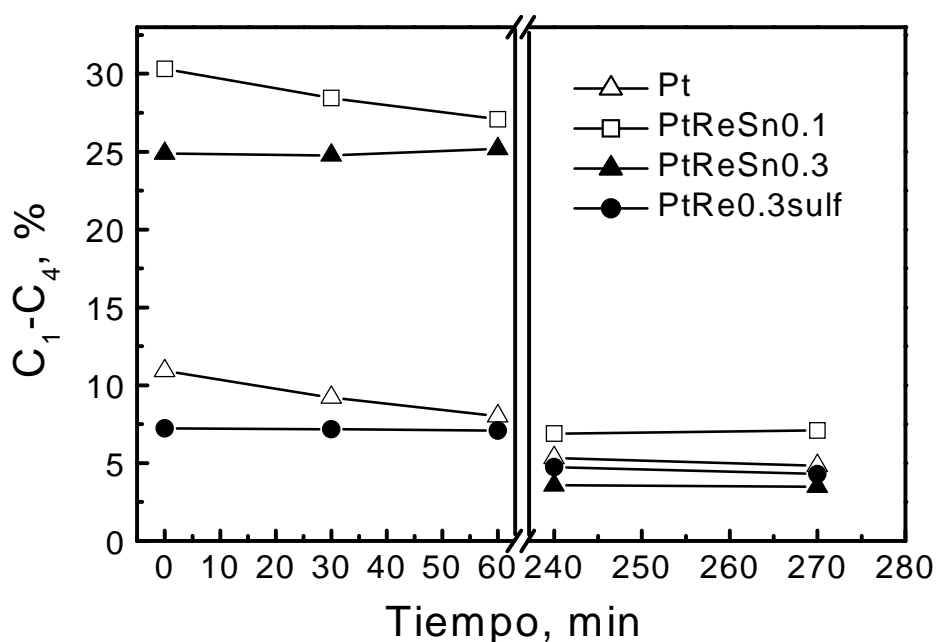


Figura 19. Reacción n-Heptano a alta presión. Porcentaje de gases (C_1-C_4) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

El mayor porcentaje a C_1 - C_4 se obtiene con el catalizador de PtReSn0.1, luego se encuentra el catalizador PtReSn0.3, en tercer lugar se encuentra el catalizador PtRe0.3 sulfurado y por ultimo el catalizador de Pt en las condiciones iniciales. La formación de gases depende del balance entre las funciones ácida y metálica del catalizador. La función ácida produce C_2 , C_3 y C_4 por craqueo mientras que la función metálica produce C_1 por hidrogenólisis. Por lo tanto, la mayor producción de gases del catalizador PtReSn0.1 se justifica por su mayor capacidad hidrogenolítica. En el tercer periodo, luego de la desactivación, la mayor conversión se obtiene con el catalizador PtReSn0.1, siendo el menor productor de gases el catalizador PtReSn0.3.

La Figura 20 muestra los valores de selectividad a isómeros de C_7 en función del tiempo de todos los catalizadores estudiados.

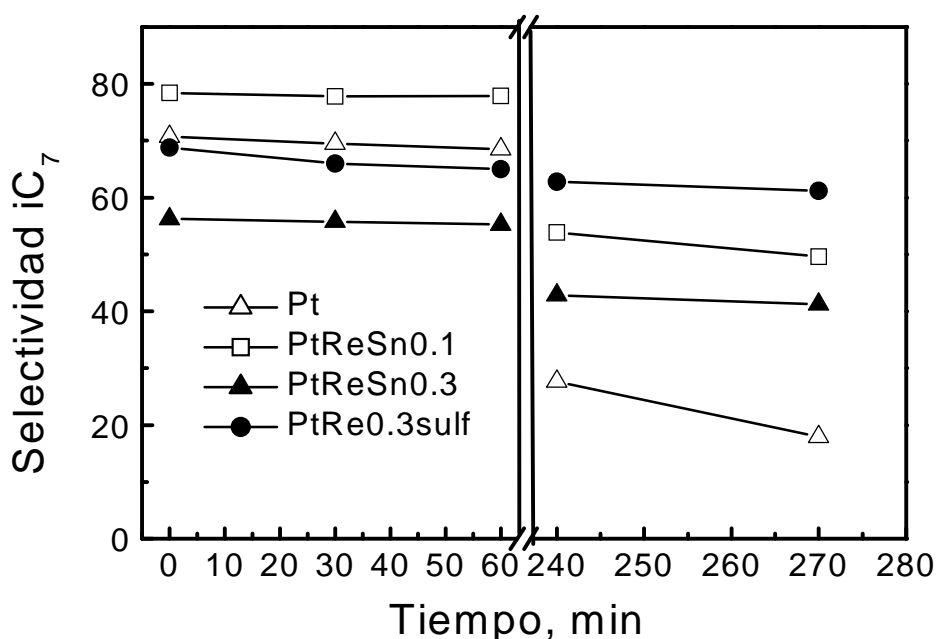


Figura 20: Reacción n-Heptano a alta presión. Selectividad a iC_7 en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

La mayor selectividad en el primer periodo a iC_7 la posee el catalizador PtReSn0.1, mientras que el menos selectivos es el catalizador PtReSn0.3. Esto podría explicarse considerando que la formación de isómeros de C_7 se produce por un

mecanismo bifuncional controlado por la función ácida. El pequeño agregado de Sn (0.1 %) disminuye la acidez del catalizador principalmente los sitios de fuerte acidez que son los responsables de las reacciones de craqueo. Por lo tanto, los compuestos deshidrogenados producidos por la función metálica son isomerizados en lugar de ser craqueados. En el caso del catalizador con 0.3 % de Sn la disminución de la acidez es tal que también afecta las reacciones de isomerización. Los catalizadores de Pt y PtRe sulfurado poseen un comportamiento intermedio. Luego del periodo de desactivación el catalizador de Pt es fuertemente afectado por la deposición de coque mientras que los catalizadores de PtReSn0.1 y PtRe sulfurado mantienen una buena producción a isómeros de C₇.

La Figura 21 presenta los valores de selectividad a aromáticos totales en función del tiempo.

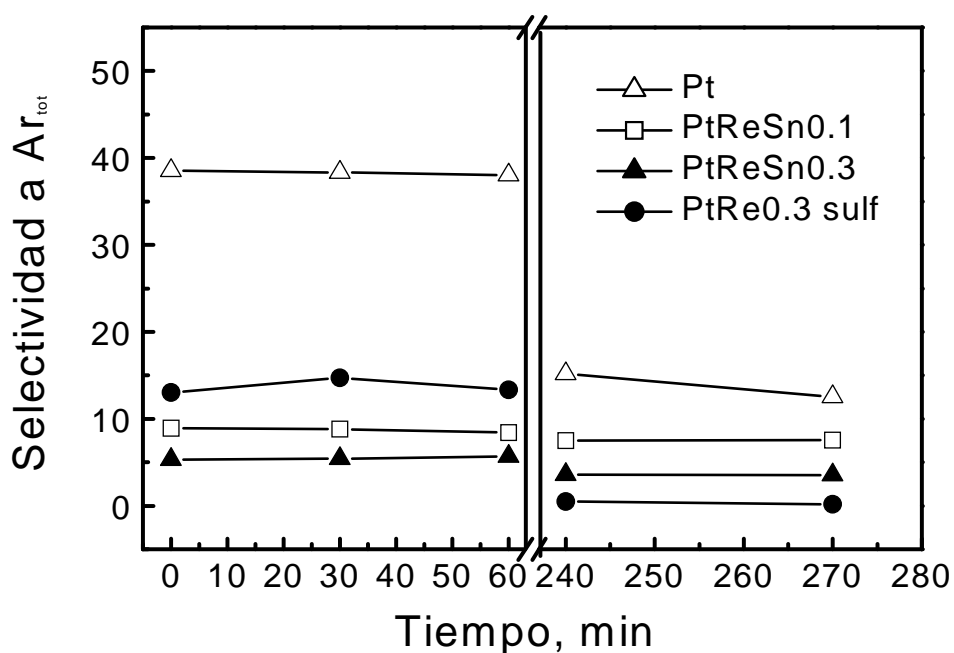


Figura 21: Reacción n-Heptano a alta presión. Selectividad a aromáticos totales en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

Es muy importante para el proceso de reformado producir con una alta selectividad a aromáticos dado que estos poseen un alto valor de índice de octanos. Sin

embargo, regulaciones ambientales limitan el contenido de aromáticos de los combustibles. Principalmente, se ha restringido mucho el porcentaje de benceno debido a su carácter de compuesto cancerígeno.

La mayor selectividad a aromáticos se obtiene con el catalizador de Pt, luego el PtRe0.3 sulfurado y por ultimo los catalizadores PtReSn0.1 y PtReSn0.3 respectivamente. Similares comentarios a los realizados en la discusión de la Figura 19 (selectividad de iC_7) pueden realizarse debido a que la reacción de deshidrociclización se realiza a través de un mecanismo bifuncional controlado por la función ácida del catalizador. Nuestros resultados sugieren que la acidez necesaria para promover las reacciones de deshidrociclización requieren mayor fuerza ácida que los necesarios para la isomerización. Esto se fundamenta en la mayor producción de aromáticos del catalizador de Pt respecto a los otros catalizadores y considerando que la selectividad a iC_7 del catalizador de Pt es menor que la del catalizador PtReSn0.1. Luego de la desactivación del catalizador, el catalizador de Pt sigue siendo el más selectivo para la producción de aromáticos mientras que el catalizador PtRe sulfurado presenta muy baja selectividad.

La Figura 22 presenta los valores de selectividad a benceno de los catalizadores estudiados en el primer y tercer periodo de operación.

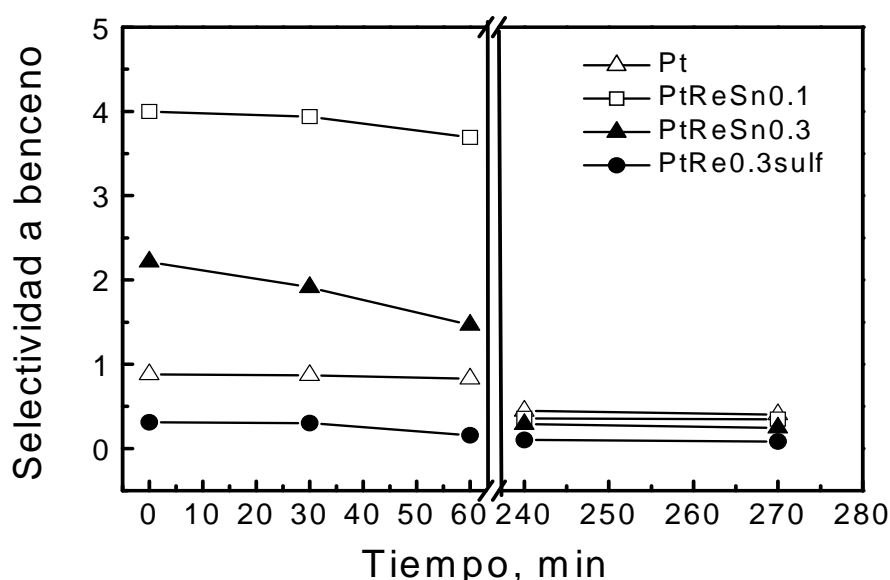


Figura 22. Reacción n-Heptano a alta presión. Selectividad a benceno en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

El benceno se produce como consecuencia de la hidrogenólisis de tolueno. Por lo tanto, la reacción es catalizada por los grandes ensambles PtRe. Se observa que el agregado de Sn al catalizador de PtRe produce una disminución en la formación de benceno como consecuencia de la destrucción de los ensambles PtRe por el Sn. Esta destrucción es mayor a medida que aumenta el porcentaje de Sn. El S produce un efecto similar pero más marcado. Luego del periodo de desactivación todos los catalizadores poseen una selectividad a benceno muy baja debido a la deposición de coque sobre la función metálica.

La Figura 23 muestra los valores de la relación isómeros de C_7 /aromáticos totales.

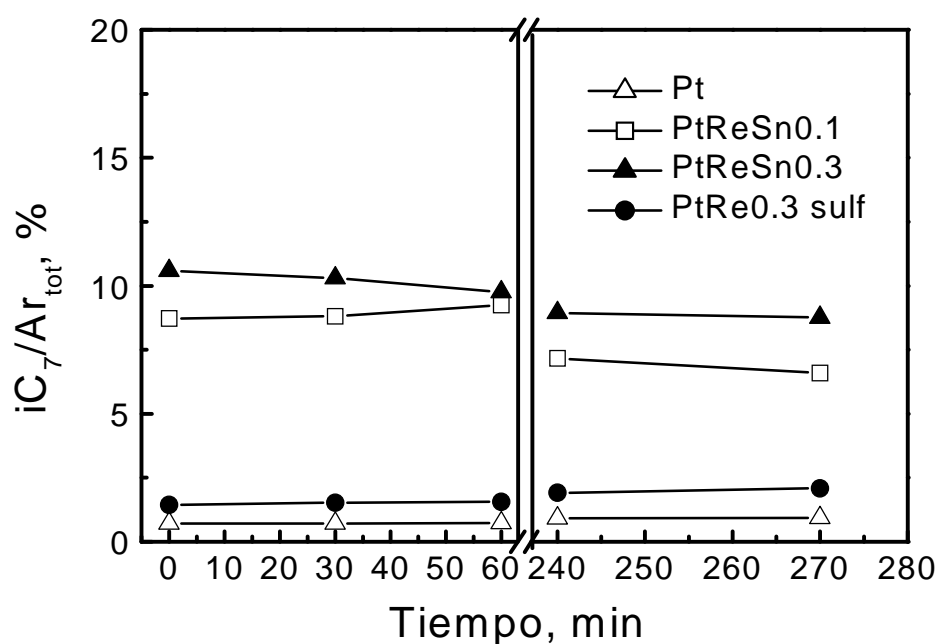


Figura 23. Reacción n-Heptano a alta presión. Relación iC_7/Ar_{tot} en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtReSn0.3, y PtRe0.3 sulfurado.

Se observa que los catalizadores que contienen Sn son los que poseen la más alta relación, mientras que el catalizador de Pt es el de menor relación iC_7 /Aromáticos. Luego de la desactivación se mantienen prácticamente las mismas relaciones que en el primer periodo.

Como se ha señalado anteriormente las nuevas regulaciones sobre la calidad de los combustibles restringen la cantidad de aromáticos en general de las naftas y particularmente la cantidad de benceno. Además, debe tenerse en cuenta que los compuestos aromáticos poseen alto índice de octanos y por lo tanto su eliminación de las naftas debe reemplazarse por parafinas ramificadas (isómeros de C_7) a fin de mantener el poder antidetonante de las naftas. De todo ello se deduce que los catalizadores que produzcan naftas con alta relación iC_7 /Aromáticos son los catalizadores deseados por la industria actual. En nuestro caso es el catalizador PtReSn0.3.

Conclusiones.

En los catalizadores trimetálicos PtReSn la acidez disminuye con el incremento del contenido de Sn. Los sitios ácidos fuertes y débiles son los más afectados.

Las reacciones promovidas por la función metálica han disminuido al agregar Sn al catalizador PtRe. Son afectadas la deshidrogenación de CH, hidrogenólisis de CP y la quimisorción de CO.

Las reacciones que involucran la participación de ambos sitios catalíticos se pueden separar en:

a) Resultados a baja presión:

Los resultados de reacciones test de nC_5 y nC_7 muestran que la adición de Sn a los catalizadores Pt-Re/ Al_2O_3 , especialmente en pequeñas cantidades, mejoran la estabilidad, actividad y selectividad del catalizador. La adición de Sn al catalizador Pt-Re disminuye la relación benceno/ iC_7 .

b) Resultados a alta presión:

Los resultados de la reacción test nC_7 muestran que el agregado de Sn mejora la estabilidad de los catalizadores PtRe, a mayor porcentaje de Sn agregado, mayor es la estabilidad. Sin embargo, en las condiciones de trabajo empleadas el catalizador de PtRe sulfurado fue el más estable.

El Sn y la sulfuración de los catalizadores PtRe modifican la fase metálica, afectando la reacción de deshidrogenación y principalmente la reacción de hidrogenólisis. Estas modificaciones se traducen en una menor producción de metano (C_1) y benceno.

El Sn, además, modifica la acidez total y distribución de la fuerza ácida de los catalizadores de PtRe. Los cambios producidos modifican la relación iC_7 /aromáticos y el rendimiento líquido (menor producción de gases).

Bibliografía.

- [1] R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, CR Acad. Sci. Paris Ser. C 281 (1975) 159.
- [2] B.H. Isaac, E.E.Petersen, J. Catal. 85 (1984) 8.
- [3] L. Chen, Y. Li, J. Zang, H. Luo, S. Cheng, J. Catal. 145 (1994) 132.
- [4] L. S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Parera, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1222.
- [5] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milleken, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 134.
- [6] M. G. V. Mordente and C. H. Rochester, J. Chem. Soc. Far Trans I, 85 (1989) 3045.
- [7] A. V. Ivanov, A. Yu Stakheev and L. M. Kustov, Russ Chem. Bull. 47 (1999) 1255.
- [8] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004) 91.
- [9] C.A. Querini, N.S. Fígoli, J.M. Parera, Appl. Catal. 52 (1989) 249.
- [10] D.E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davia, J. Mol. Catal. 88 (1994) 325.
- [11] D.E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davia, J. Mol. Catal. 88 (1994) 359.
- [12] R. Srinivasan, B.H. Davia, J. Mol. Catal. 88 (1994) 343.
- [13] J. Shen, R.D. Cartright, Y. Chen, J.A. Dumesic, Catal.Lett. 26 (1994) 247.
- [14] J.H. Sinfeld, J. Catal. 29 (1973) 308.
- [15] S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, J. Catal. 106 (1987) 417.
- [16] S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, J. Phys. Chem. 91 (1987) 5753.
- [17] C.L. Pieck, P. Marécot, J.M. Parera, J. Babier, Appl. Catal. A: Gen. 126 (1995) 153.
- [18] J. Babier, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds) Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterda., 1987, p. 1.
- [19] B. J. Cooper, D.L. Trinn, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds) Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterda., 1980, p. 63.
- [20] C.L. Pieck, P. Marécot, J. Babier, Appl. Catal. A 145 (1996) 323.
- [21] J.M. Parera, N.S. Fígoli, in: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Eds.) Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1995 (Chapter 3.)
- [22] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins. J. Catal. 6 (1966) 92.

- [23] F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen, W.M .H. Sachtler, J. Catal. 63 (1980) 119.
- [24] R.D. Cartroght, J.A. dumesic, J.Catal. 148 (1994) 771.
- [25] R. J. Verderone; C. L. Pieck; M. R. Sad; J. M. Parera, Appl. Catal. 21 (1986) 239.
- [26] J. M. Parera; R. J. Verderone; C. L. Pieck; E. M. Traffano, Appl. Catal. 23 (1986) 15.
- [27] J. M.Grau; E. L. Jablonski; C. L. Pieck; R. J. Verderone; J. M.Parera, J. Chem. Technol.and Biotech. 38 (1987) 105.
- [28] J. M. Grau; E. L. Jablonski; C. L. Pieck; R. J. Verderone; J. M. Parera, Appl. Catal. 36 (1988) 109.
- [29] J. M. Grau; R. J. Verderone; C. L. Pieck; E. L. Jablonski; J. M. Parera, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1751.

Rol del germanio en catalizadores Pt-Re-Ge/Al₂O₃ de reformado de nafta.

Introducción.

El catalizador industrial de reformado de nafta es bifuncional, metal-ácido, compuesto por Pt acompañado por un segundo metal (Re, Sn, Ge, Ir) [1-4], que actúa como promotor modificando las propiedades catalíticas de la función metálica (hidro/deshidrogenación) y soportados generalmente en γ -Al₂O₃ promovida con cloro, que contribuye con la función ácida (isomerización, ciclización). La incorporación de un segundo metal, mejora principalmente la estabilidad del catalizador permitiendo operar el reactor en condiciones de mayor temperatura y menor presión, lo cual favorece la aromatización de parafinas. Recientemente se ha optimizado aún más el catalizador incorporando un tercer elemento a la función metálica [5-7]. El conocimiento de este sistema está aún en desarrollo y no es accesible a través de la bibliografía abierta. Considerando estos aspectos en este capítulo se estudia el efecto de la carga de germanio sobre las propiedades de un catalizador bimetálico de PtRe, de carga metálica balanceada, Pt(0,3%) Re(0,3%).

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por el método de co-impregnación con exceso de solución de la forma descrita en el Capítulo Parte Experimental. Para analizar la influencia de la carga de germanio en los trimetálicos PtReGe se prepararon los siguientes catalizadores (se especifica con la nomenclatura especificada en esta Tesis):

- Pt
- PtRe0.3
- PtReGe0.1
- PtReGe0.3
- PtReGe0.6
- PtReGe0.9

Las propiedades fisicoquímicas del catalizador son las responsables de su comportamiento catalítico. Por esta razón se han estudiado algunas de dichas propiedades, tanto superficiales como másicas, consideradas de mayor interés para los tipos de enlaces que deben activarse en el reformado de nafta. Debido a ello, las muestras de catalizador fueron caracterizadas mediante las técnicas fisicoquímicas y reacciones test, descritas en el Capítulo Parte Experimental, que se mencionan a continuación:

- Absorción Atómica
 - Reducción a Temperatura Programada (TPR).
 - Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).
 - Oxidación a Temperatura Programada (TPO).
 - Quimisorción de CO.
-
- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
 - Isomerización de n-pentano (IC₅).
 - Isomerización de n-heptano (IC₇).
 - Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).

Resultados y Discusión.

El análisis químico de los catalizadores realizado por Absorción Atómica, demostró que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de cada muestra eran del orden de los teóricamente esperados. Estos resultados son comunes cuando se utiliza la metodología de co-impregnación del soporte, ya que el precursor metálico tiene tiempo suficiente como para migrar y adsorberse en la superficie de la alúmina.

a) Caracterización por TPR.

La Figura 1 presenta los perfiles TPR de los catalizadores monometálicos Pt, Re y Ge.

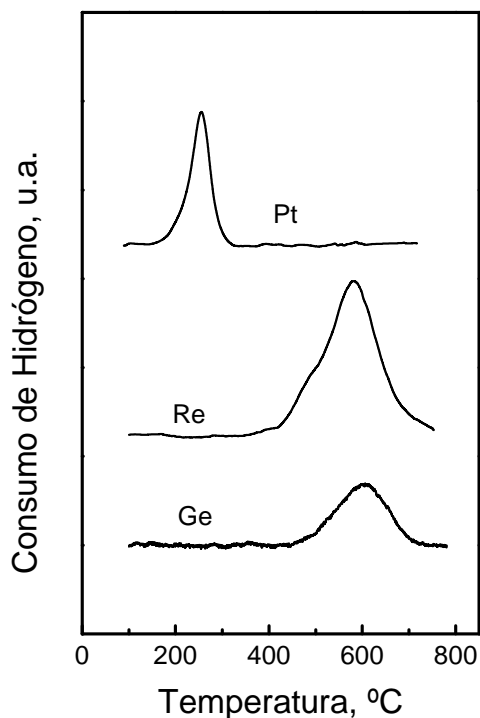


Figura 1. Perfil TPR de los catalizadores monometálicos Pt, Re y Ge.

Al igual que se analizó en el capítulo anterior, el catalizador monometálico de Pt presenta un pico de consumo de hidrógeno centrado a 250 °C [8]. El consumo total de hidrógeno (área TPR) indica que este pico corresponde a la reducción total de Pt^{4+} a Pt^0 . El perfil TPR de óxido de Re tiene un pico centrado aproximadamente a 590 °C con un pequeño hombro a bajas temperaturas que puede corresponder a la reducción de partículas que debido a su gran tamaño tienen una débil interacción con el soporte. El área bajo los picos indican que cerca del 90% del óxido de Re es reduce a Re^0 metálico. El Perfil TPR de óxido de Ge tiene un pico centrado aproximadamente a 620 °C que corresponde a la reducción del óxido de Ge [9].

La Figura 2 muestra los perfiles TPR del catalizador PtRe0.3 y los catalizadores trimetálicos PtReGe.

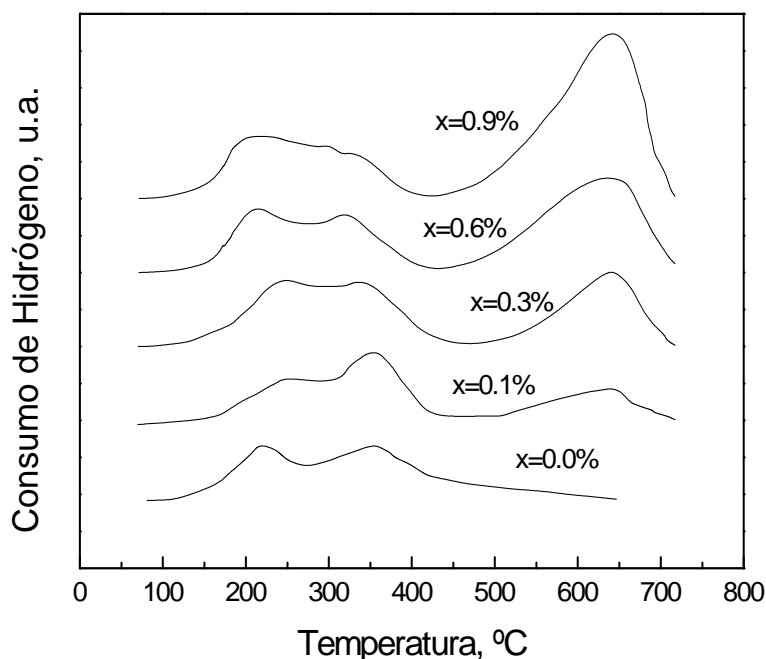


Figura 2. Perfiles TPR de los catalizadores Trimetálicos PtReGe. X : Concentración de Ge.

El catalizador bimetalico, PtRe, tiene dos picos, uno a aproximadamente 220 °C (atribuido a la reducción del Pt) y el otro a 350 °C que corresponde a la reducción del Re en interacción con el Pt. Se observa que en el catalizador bimetalico la temperatura de reducción de Re es menor que en el monometálico de Re. Este efecto ha sido observado también por otros investigadores y se ha atribuido a la reducción catalítica del Re por el Pt. [10,11].

Con la incorporación de Ge al catalizador de PtRe, se modifica la relación de las áreas de los picos observados. Menores contenidos de Ge, incrementan el área del pico atribuido a la reducción conjunta de especies, probablemente se favorece la formación de aleaciones Pt-Re-Ge y aparece un pequeño pico a 620°C, probablemente debido a Ge segregado. Con el incremento del contenido de Ge el primer pico de reducción tiene un corrimiento a menores temperaturas. Este desplazamiento puede ser debido a una modificación de la reducibilidad de los óxidos al aumentar la cantidad de promotor, por interacción directa de éstos con la fase metálica activa de Pt. Este mismo desplazamiento a menores temperaturas, ocurre con el segundo pico de reducción. Para

los contenidos de Ge de 0-0.3% este efecto parecería ser debido al solapamiento de la reducción simultánea de Pt y óxidos de Ge [12] y Re. Con 0.6% de Ge el primer y segundo pico están más próximos y finalmente para 0.9% de Ge se confunden en un único pico ancho. Mientras que la señal de reducción del óxido de germanio permanece constante alrededor de 620 °C y crece al aumentar la carga de Ge indicando un incremento de la cantidad de Ge segregado.

b) Caracterización por FTIR de CO.

La Figura 3 muestra los espectros IR del catalizador monometálico de Pt, los catalizadores bimetalicos PtRe0.3, PtGe0.3 y el catalizador trimetalico PtReGe0.3

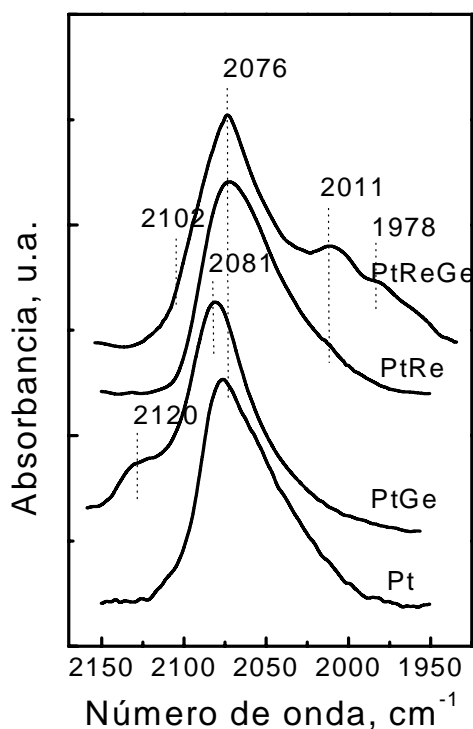


Figura 3. Espectros IR del catalizador monometálico Pt, de los catalizadores bimetalicos PtRe0.3, PtGe0.3 y del catalizador trimetalico PtReGe0.3.

Los espectros IR del catalizador monometálico de Pt y de los bimetalicos PtRe0.3, PtSn0.3 fueron explicados en el Capítulo IV de “Catalizadores Bimetalicos”. El espectro IR del catalizador PtReGe0.3 presenta una banda de absorción bien definida a 2076 cm⁻¹, correspondiente a la adsorción lineal del CO sobre el Pt en estado metálico, Pt⁰-CO [13]. La segunda banda a 2011 cm⁻¹ y el hombro a 1978 cm⁻¹ corresponderían al

Pt influenciado por el Re y Ge a ($\text{Pt}^{\delta-}\text{-CO}$), indicando una transferencia electrónica desde el Re al Pt [14]. Mientras que la banda a 2102 cm^{-1} corresponde a un Pt menos electrodeficiente probablemente debido a su interacción con el Ge.

c) Caracterización por quimisorción de CO, reacción de Deshidrogenación de ciclohexano.

La Figura 4 muestra la evolución de la cantidad de CO quimisorbido en función del contenido de Ge, las Figuras 4 y 5 muestran la conversión en la deshidrogenación de ciclohexano y la hidrogenólisis de ciclopentano en función del contenido de Ge respectivamente.

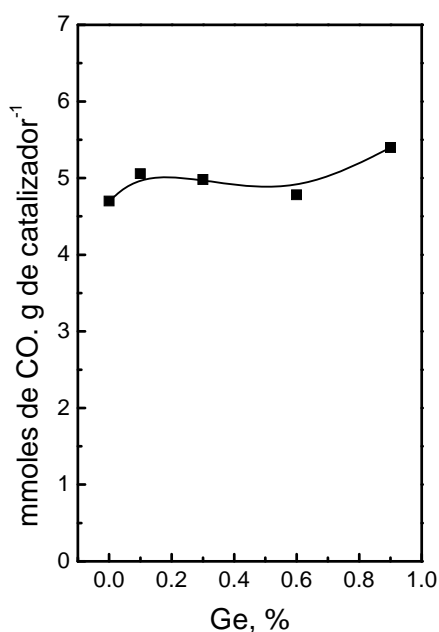


Figura 4. Quimisorción de CO en función del contenido de Ge en los catalizadores trimetálicos PtReGe.

En las condiciones en que se realizaron estas medidas el CO se quimisorbe selectivamente sobre el Pt, no detectándose quimisorción sobre Ge o Re [15]. Se observa que la capacidad de quimisorción de CO con el agregado de 0.1% Ge y que mayores agregados de Ge producen un pequeño aumento de la capacidad de quimisorción de CO. Estos resultados tienen la misma tendencia observada para los catalizadores bimetálicos.

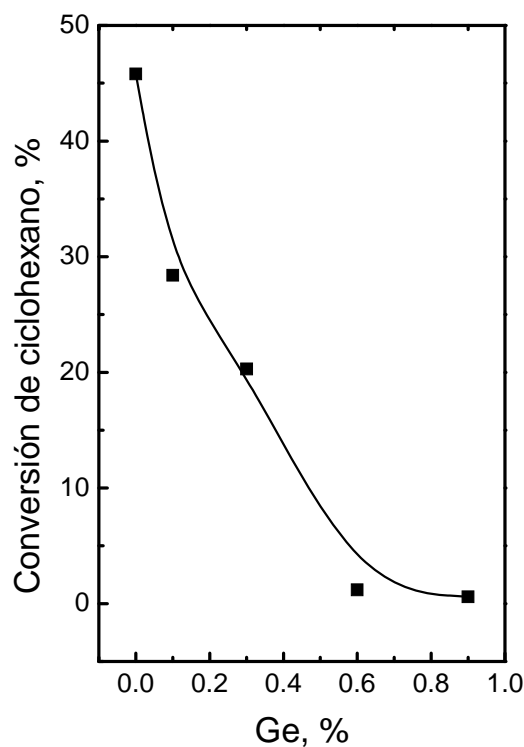


Figura 5. Deshidrogenación de ciclohexano. Conversión en función del contenido de Ge en los catalizadores trimetálicos PtReGe.

La evolución de la actividad en deshidrogenación de ciclohexano con el contenido de Ge (Figura 5), confirma que el germanio disminuye la capacidad deshidrogenante de la función metálica. El agregado de 0,1% Ge produce una disminución del 40% de la actividad y mayores contenidos de Ge continúan afectando la actividad deshidrogenante hasta anularla casi completamente. Teniendo en cuenta que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano es una reacción no demandante, debería disminuir linealmente con la cantidad de Ge agregado si este depósito de Ge fuese distribuido homogéneamente entre la fase metálica y el soporte del catalizador.

Estos resultados sugieren que a altos contenidos de Ge una gran parte del mismo se deposita segregado sobre el soporte con poca o nula interacción con el Pt. Estos resultados son coincidentes con los TPR donde se observa que el pico correspondiente al Ge segregado (620°C) crece marcadamente a altos contenidos de Ge.

La Figura 6 muestra los valores de conversión de ciclopentano en función del contenido de Ge.

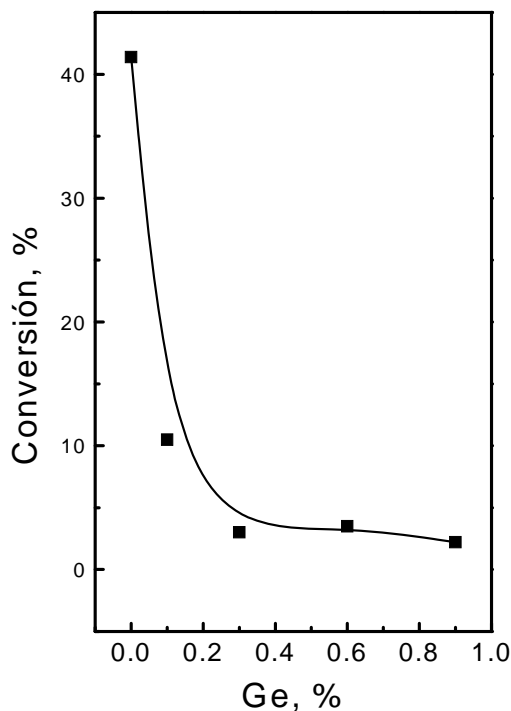


Figura 6. Hidrogenólisis de ciclopentano. Conversión en función del contenido de Ge en los catalizadores trimetálicos PtReGe.

Se observó una importante caída en la actividad de la función metálica del orden del 75%, para agregados de bajos contenidos de Ge (0.1%). Mayores cantidades de Ge producen una caída ligeramente menor, hasta anularla casi completamente. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción demandante, por lo tanto un pequeño agregado de Ge destruye los ensambles necesarios para la reacción y se produce una abrupta caída en la actividad [16-17]. Mayores agregados de Ge solo producen una pequeña caída debido a que restan pocos ensambles por destruir. Además, como se señaló anteriormente, muchos átomos de Ge se depositan en el soporte sin interaccionar con el metal.

d) Caracterización por TPD de piridina.

La Figura 7 presenta los valores de acidez total relativos al catalizador bimetalico de PtRe en función del contenido de Ge obtenidos por TPD de piridina y la Figura 8 muestra los picos de desorción de piridina en función del porcentaje de Ge.

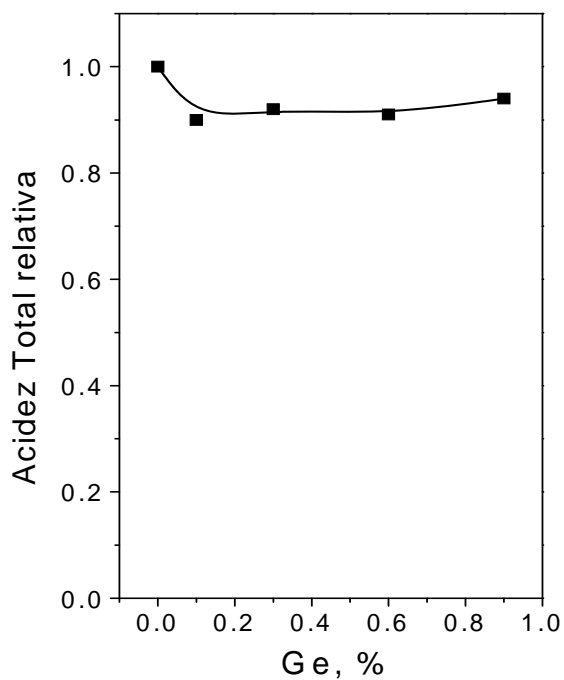


Figura 7. Acidez total relativa al catalizador bimetalico PtRe en función del contenido de Ge para los catalizadores trimetalicos PtReGe.

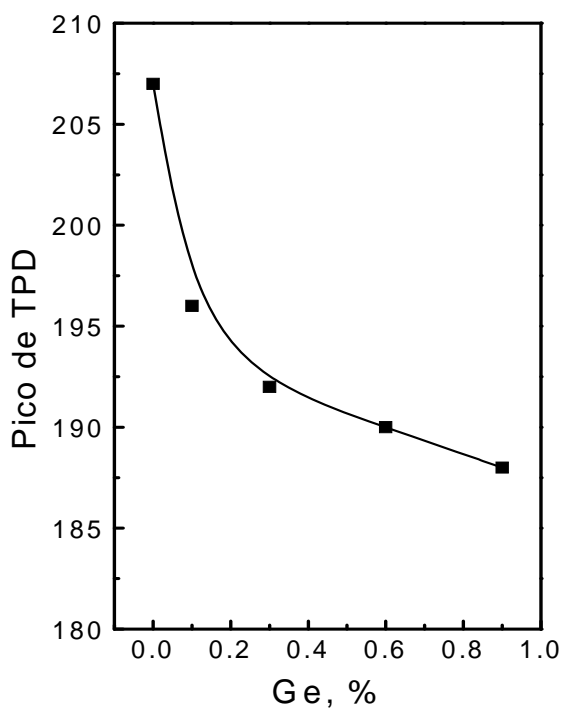


Figura 8. Pico de TPD en función del contenido de Ge para los catalizadores trimetalicos PtReGe.

Se observa que el agregado de Ge disminuye muy levemente la acidez total de los catalizadores. Esto se explica considerando que el óxido de Ge es un ácido débil el cuál reemplaza al cloro del soporte que promueve sitios de acidez fuerte [18]. Además, en la Figura 8, se observa que el Ge produce un cambio en la distribución de la acidez dado que los picos de desorción de piridina se producen a menor temperatura a medida que aumenta el tenor de Ge. Es decir, se produce la creación de sitios de acidez débil y la destrucción de los sitios de acidez fuerte.

e) Reacción de n-Pentano.

Las Figuras 9, 10 y 11 muestran los resultados de conversión total, selectividad a isoparafinas de C₅ y a metano (C₁) y propano (C₃) respectivamente, obtenidos en la isomerización de n-pentano en función del contenido de Ge de cada a los 240 min de reacción.

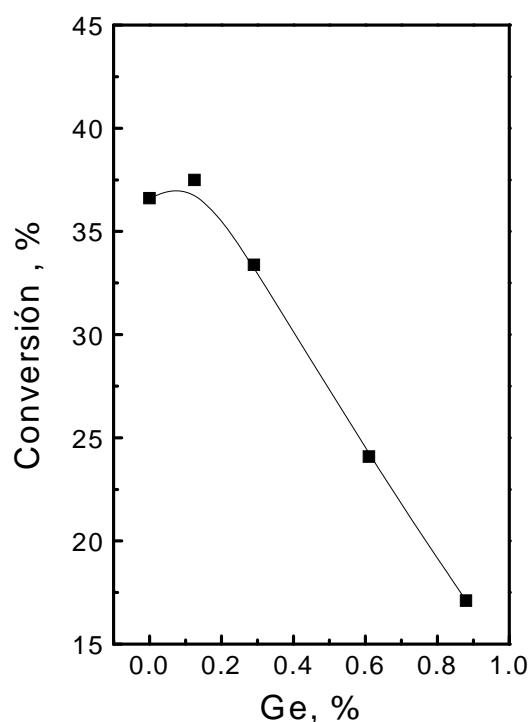


Figura 9. Reacción n-Pentano. Conversión Total en función del contenido de Ge para los catalizadores PtReGe.

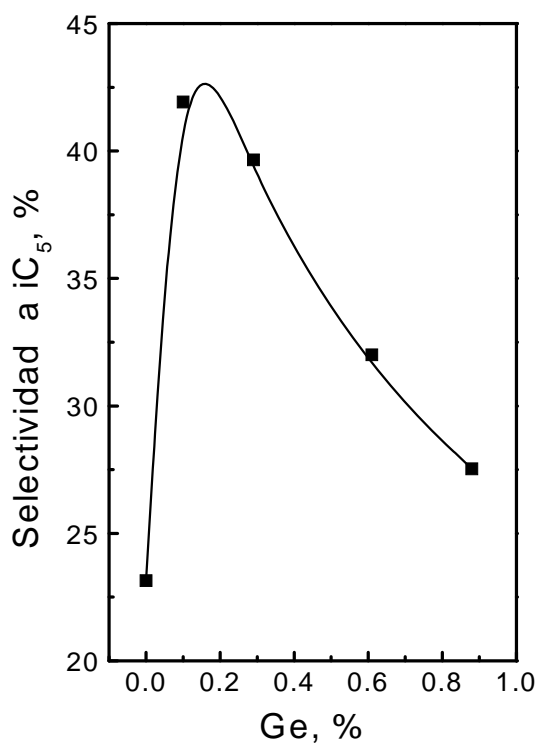


Figura 10. Reacción n-Pentano. Selectividad iC_5 en función del contenido de Ge para los catalizadores PtReGe.

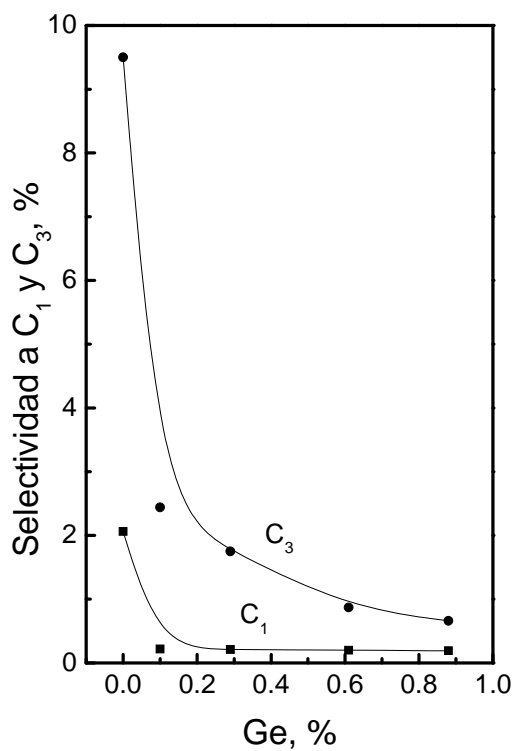


Figura 11. Reacción n-Pentano. Selectividad a C_1 y C_3 en función del contenido de Ge para los catalizadores PtReGe.

Se observa en la Figura 9 que solo el catalizador de 0.1 % Ge tiene mayor actividad que el bimetálico PtRe0.3 y esta actividad disminuye con el agregado de Ge.

En cuanto a la mejora en la selectividad a isómeros de C₅ (Figura 10) se explica considerando que el agregado de Ge produce una modificación de la distribución de los sitios ácidos favoreciendo los centros de acidez media y débiles y destruyendo los sitios ácidos fuertes. Esto se traduce en una disminución del craqueo (producidos en sitios de acidez fuerte) y un aumento de la isomerización (sitios ácidos débiles).

La Figura 11 muestra como son afectadas las reacciones típicamente catalizadas por la función metálica (C₁, hidrogenólisis) y la función ácida (C₃, craqueo). Ambos son afectados por el agregado de Ge dado que este destruye los ensambles de PtRe que son los responsables de la reacción de hidrogenólisis (producción de C₁) y modifica la distribución de la acidez destruyendo los sitios de acidez fuerte que son los que producen C₃ por craqueo.

f) Reacción de n-Heptano y caracterización por TPO.

La Figura 12 muestra los resultados de la conversión total en la reformación de n-heptano en función del contenido de Ge de cada catalizador medidos a distintos tiempos de reacción. Al comienzo de la reacción, 5 min, cuando la superficie del catalizador aún está libre de carbón, 60 min, cuando se ha alcanzado un estado pseudo-estacionario, 120 min, mitad de reacción y a los 240 min al finalizar el experimento.

Se observa que el agregado de pequeñas cantidades de Ge (0,1%) aumenta la conversión del catalizador bimetálico PtRe, teniendo una mayor actividad también en su estado estabilizado. Para contenidos de Ge mayores de 0,1%, la actividad inicial y final del catalizador disminuye respecto al catalizador de referencia. Si observamos los saltos de conversión entre los 60 min y los 240 min, se puede comprobar que en los catalizadores trimetálicos el estado pseudo-estacionario se alcanza más rápido que en el catalizador bimetálico y el salto de conversión entre los 5 y los 240 min de reacción disminuye, es decir su estabilidad mejora.

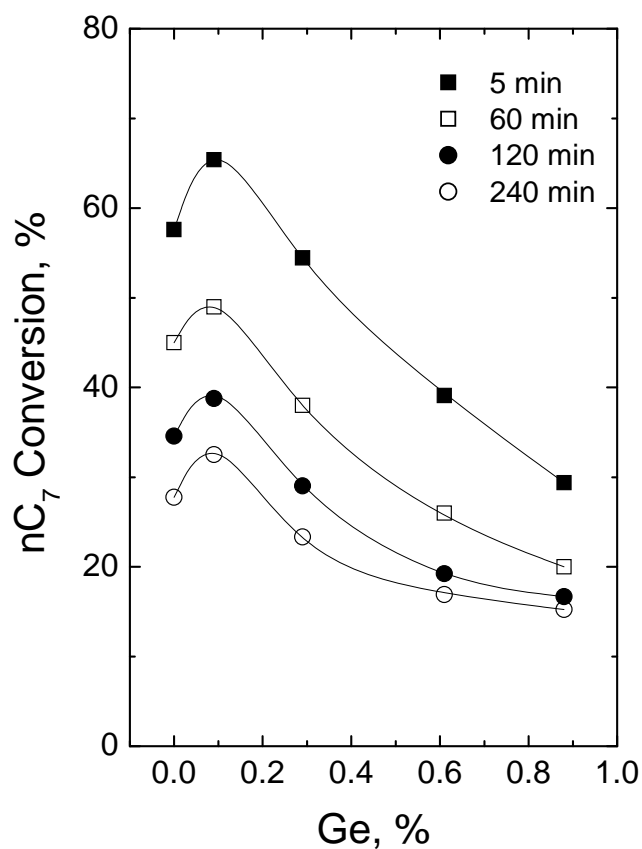


Figura 12. Reacción n-Heptano. Conversión de n-heptano en función del contenido de Ge a distintos tiempos de reacción.

La Figura 13, presenta resultados de rendimiento a distintos productos obtenidos en reformación de n-heptano en función del contenidos de Ge de los catalizadores trimetálicos y a dos tiempos de reacción diferentes: al inicio (5 min) y al final (240 min) del experimento.

Para analizar el comportamiento de ambas funciones se ha seguido la evolución de metano (C_1), la formación de n-parafinas de C_2 a C_6 por craqueo, el rendimientos a isoparafinas de C_4 a C_8 inclusive, la formación de aromáticos totales (Bz+Tol) y la formación de cicloparafinas.

Los puntos iniciales de las gráficas para $\%Ge = 0$, corresponden a los rendimientos del catalizador de referencia de PtRe. La forma de la evolución de los rendimientos seleccionados en función del contenido de Ge del catalizador es similar

para ambos tiempos seleccionados. Solo se observa un cambio de conversión importante debido a la desactivación por acumulación de coque que se produce durante la reacción. A los 5 min, el catalizador se encuentra libre de coque. Se observa que con 0,1% de Ge se consigue un incremento de la actividad respecto a la referencia de PtRe.

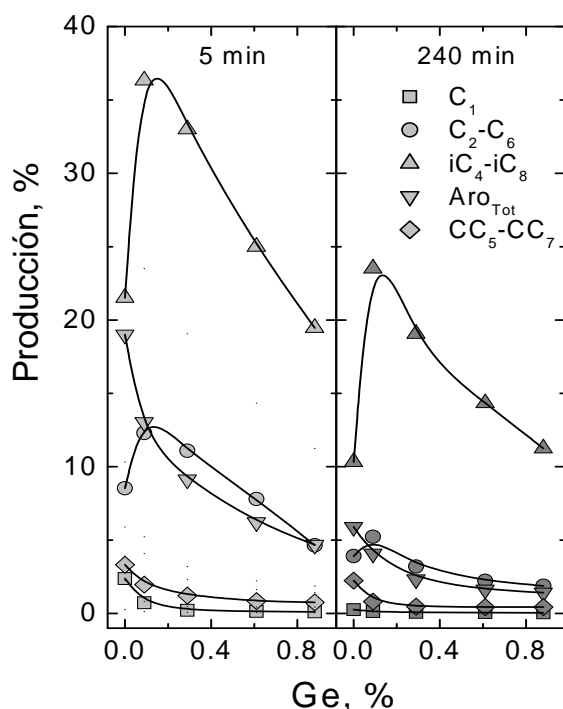


Figura 13. Reacción n-Heptano. Rendimiento a distintos productos en reformado de n-heptano a los 5 y 240 min de reacción en función del contenido de Ge.

Las restantes cargas presentan una conversión menor. Fundamentalmente el Ge afecta la hidrogenólisis, disminuyendo la producción de metano. También provoca un aumento en la conversión a isoparafinas y una pequeña disminución en el rendimiento a aromáticos. Para pequeñas cantidades de Ge (0,1%) se ve un incremento del rendimiento a parafinas normales de C₂ a C₆ y luego una caída para mayores cantidades de promotor. Esto confirma que pequeñas cantidades de Ge modifican la función metálica del catalizador, minimizando la hidrogenólisis y la capacidad deshidrociclante del centro activo y aumenta la fuerza ácida media del catalizador, lo que mejora la formación de isómeros.

Las Figuras 14, 15 y 16 muestran la evolución de algunas variables en el reformado de n-heptano con el contenido de Ge de la fase metálica en la serie de

trimetálicos estudiada, al inicio (5 min) y al final (240 min) de la reacción. Se ha tomado para este análisis, la variación de la relación molar C_1/C_3 , indicativa de las modificaciones del balance metal/ ácido del catalizador; el porcentaje total de gases, indicativo de la fuerza craqueante y del rendimiento en compuestos líquidos, además la relación entre los rendimientos a isoparafinas y a aromáticos totales, lo cual es indicativo de la calidad del producto reformado y de sus aptitudes para ser utilizado como combustible reformulado.

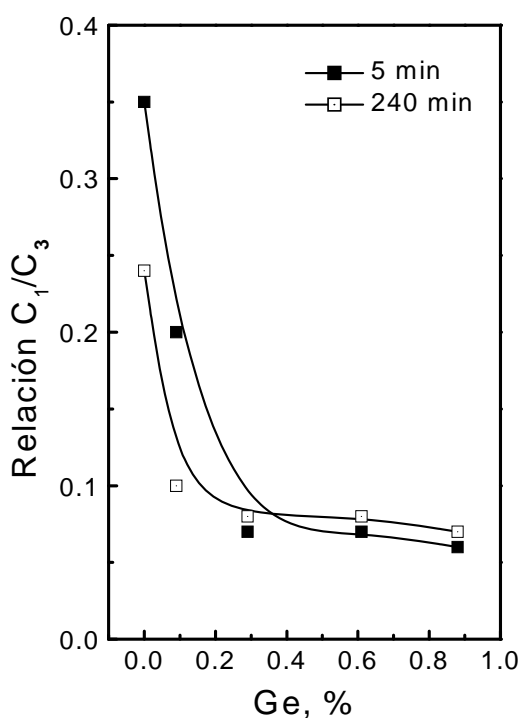


Figura 14. Reacción n-Heptano. Relación molar C_1/C_3 en función del contenido de Ge a los 5 y 240 min de reacción.

La Figura 14 muestra la caída en la actividad hidrogenolizante (formación de C_1) debido a que el agregado de Ge destruye los ensambles de PtRe. También pone de manifiesto la caída de la producción de C_3 que se produce por craqueo sobre los sitios fuertes de acidez. Ambas funciones sufren una pérdida de actividad similar con el agregado de Ge. Se observa que el agregado de Ge produce una disminución en las reacciones de craqueo debido al cambio en la distribución de los sitios ácidos.

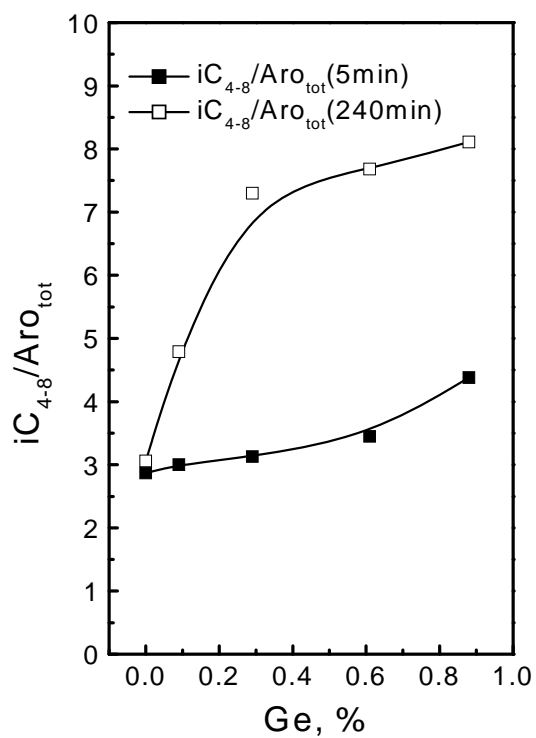


Figura 15. Reacción n-Heptano. Relación molar iC_{4-8}/Aro_{tot} en función del contenido de Ge a los 5 y 240 min de reacción

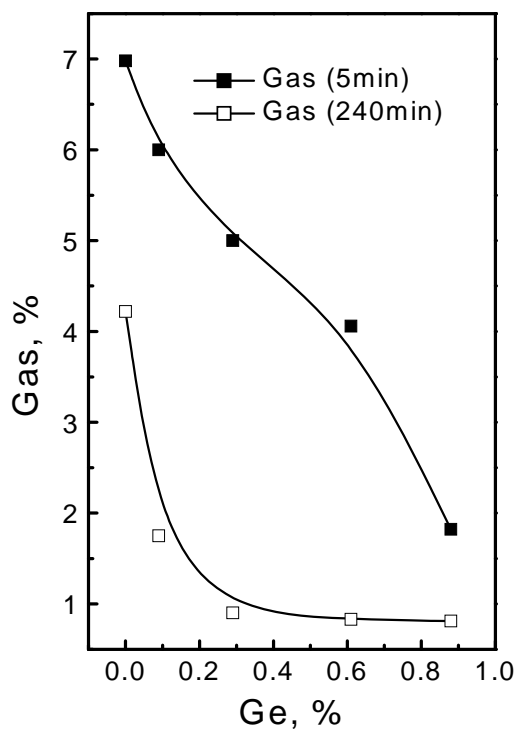


Figura 16. Reacción n-Heptano. Porcentaje de gases en función del contenido de Ge a los 5 y 240 min de reacción.

Se observa que el agregado de Ge provoca un incremento en la relación iC_{4-8}/Aro_{tot} , lo cual favorece su calidad, como así también disminuye el porcentaje de gases

generados y la relación C_1/C_3 , lo cual mejora el rendimiento líquido. Para catalizadores estabilizados se alcanza una meseta en las variables analizadas para 0,3% Ge, no obstante el trimetálico con 0,1% Ge sigue siendo el más activo.

La Figura 17 muestra los diagramas de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) de los depósitos de coque acumulados sobre los catalizadores durante el reformado de n-heptano.

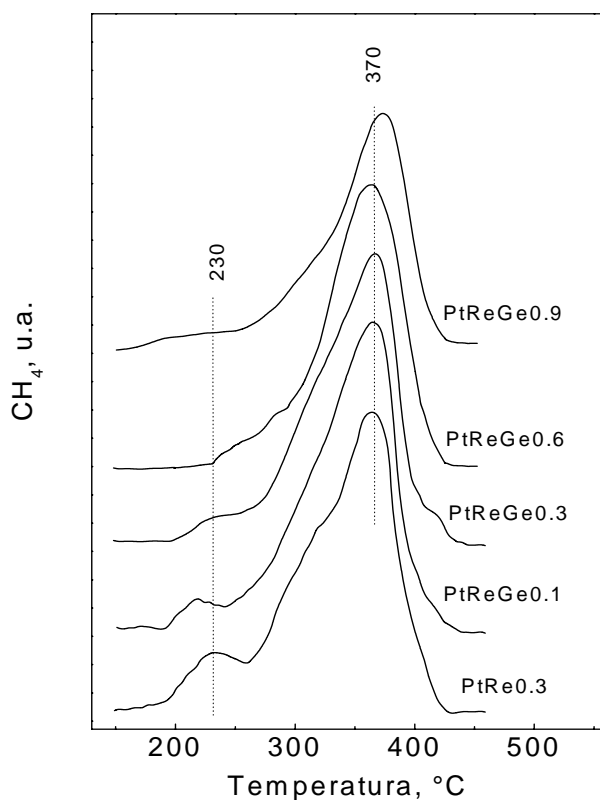


Figura 17. Diagramas de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) para los catalizadores trimetálicos PtReGe

La curva correspondiente al catalizador bimetálico presenta dos picos de quemado, uno centrado aproximadamente a 230°C y el otro a 370°C. De acuerdo a estudios previos [16] se sabe que el carbón que quema a menor temperatura corresponde a un depósito más hidrogenado, depositado en la función metálica, mientras que el carbón que quema a mayor temperatura corresponde a un depósito más polimerizado, comúnmente depositado sobre el soporte. En base a esta consideración podemos decir que el agregado de Ge al PtRe produce una disminución del coque depositado sobre la función metálica, el cual prácticamente desaparece para contenidos de Ge > 0.3% y una

disminución del coque depositado sobre el soporte. Si se evalúa el área debajo de cada curva y se compara con el área de quemado del coque de un catalizador cuyo contenido de coque es conocido es posible determinar el porcentaje de coque depositado sobre cada muestra. Los valores de coque así calculados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

Porcentaje de carbono (% C) determinado por TPO.

Catalizador	%C
PtRe	0.23
PtReGe0.1	0.21
PtReGe0.3	0.20
PtReGe0.6	0.19
PtReGe0.9	0.15

Se observa una clara tendencia decreciente del %C total, a medida que aumenta la carga de Ge. Esto confirma que agregado de Ge, disminuye el depósito de coque sobre ambas funciones indicando menor actividad deshidrogenante y polimerizante.

El comportamiento en reacción de los catalizadores trimetálicos de PtReGe, indica que el Ge en bajas cantidades promueve la ruptura de ensambles de platino, afectando así la actividad de la función metálica con una sensible disminución de la actividad de reacciones de estructura demandante tal como la hidrogenólisis. Al aumentar el contenido de Ge comienzan a quedar partículas de Ge aislado sobre el soporte que se convierten en óxido durante la etapa de calcinación del catalizador. Esto puede modificar ambas funciones. A medida que la densidad de óxido de germanio crece se irá modificando la función ácida. Este óxido podrá bloquear sitios de acidez fuerte de la alúmina clorada y generar nuevos sitios de acidez media y débil. Si estas partículas de óxido se ubican cerca de partículas de Pt podrán producirse transferencias de electrones desde el Pt hacia los centros ácidos, generándose así centros de Pt electrodeficiente y modificándose de esta forma la capacidad de adsorción de reactivos y por lo tanto la actividad del Pt o bien alcanzarán a reducirse y formar una aleación que también tendrá un comportamiento catalítico diferente. El incremento de una acidez

media favorece la formación de isómeros y disminuye el craqueo y la formación de coque. Las modificaciones de la actividad metálica producen alteraciones en la actividad deshidrogenante, deshidrociclante y debilitan la fuerza de adsorción de cualquier molécula sobre éstos centros de reacción mejorando la resistencia a ciertos venenos de la alimentación tal como los compuestos sulfurados, siempre presentes como impurezas de las cargas a reformar.

De esta manera un catalizador trimetálico de PtReGe con pequeñas cantidades de Ge podría trabajar de mejor manera que un bimetálico de PtRe, dando un producto reformado de mejores cualidades medioambientales, con menor proporción de aromáticos y mayor contenido de isoparafinas, de mayor actividad y mejor estabilidad.

g) Reacción de nC₇ a alta presión. Desactivación acelerada

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores y su resistencia a la formación de coque se realizaron, al igual que en el capítulo anterior, ensayos a alta presión con períodos de desactivación acelerada. [19]. La presión de hidrógeno y la relación molar H₂/HC, factores muy importantes en la desactivación de la función metálica, se disminuyen durante la etapa de desactivación para favorecer la acumulación de coque [20]. En este ensayo se hace trabajar al catalizador bajo distintas condiciones de operación de modo de evaluar su comportamiento. En general el test consta de tres períodos de reacción. En el primero se trata de evaluar el catalizador en condiciones de alta presión de hidrógeno (12 atm) y alta relación H₂/HC (6 mol/mol), hasta lograr su estabilización. Alcanzado un estado pseudo-estacionario, se inicia el segundo período en el cual el catalizador trabaja a presión de hidrógeno reducida, generalmente de 1 atm y se reduce la relación H₂/HC (2 mol/mol), de manera de favorecer la formación y acumulación de coque. Después de desactivado durante algunas horas se retoman las condiciones iniciales de alta presión y relación H₂/HC, para evaluar el grado de envenenamiento producido por el carbón depositado y el grado de recuperación de actividad catalítica.

Analizando el Período I de en forma aislada, se puede obtener información respecto al comportamiento del catalizador en condiciones industriales de reformado.

Las muestras evaluadas fueron las siguientes: catalizadores de Pt, PtReGe0.1, PtReGe0.3, y PtRe0.3 sulfurado. Como alimentación al reactor de alta presión se utilizó

n-heptano, nC_7 , puro. La descripción del equipo, procedimiento y condiciones de reacción fueron especificadas en la Parte Experimental de esta Tesis.

La Figura 18 presenta los resultados de conversión de nC_7 a alta presión (Período I y III) para los distintos catalizadores estudiados, antes y después del período de acumulación de coque.

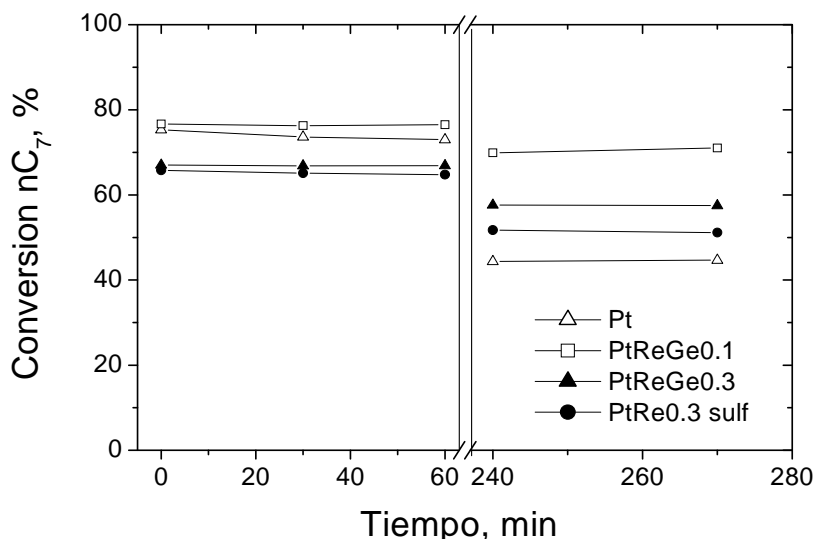


Figura 18. Reformado de nC_7 a alta presión. Conversión de nC_7 en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3.

En el Período I, previa a la desactivación, se observa un comportamiento muy uniforme y pequeñas diferencias de conversión entre los valores iniciales a 5 min de reacción y los estabilizados a 60 min, una vez alcanzado el estado estacionario. La mayor conversión de nC_7 inicial se obtiene con el catalizador monometálico de Pt y con el trimetálico PtReGe0.1, luego se encuentra el catalizador PtReGe0.3 y finalmente el catalizador PtRe0.3sulfurado. A pesar del corto período de estabilización (60 min), se puede notar una ligera caída de actividad del orden de un 2,4% para el Pt, 1,0% para PtRe0.3S, 0,2% para PtReGe0.3 y 0,1% para PtReGe0.1. Estos resultados concuerdan con lo esperado si tenemos en cuenta que el Pt y el Re son los metales activos y que el Ge y el S se agregan para disminuir la hiperactividad inicial de los anteriores. En el caso del monometálico de Pt al no estar atenuada su alta actividad inicial sufrirá una leve desactivación aún a alta presión de hidrógeno, reflejada por la caída de conversión después de una hora de reacción. La incorporación del Re aumenta la actividad metálica

por lo que es necesario agregar un tercer componente estabilizador. En el caso del agregado de azufre, la disminución de la actividad metálica es mayor que en el caso del agregado de Ge. En este último caso, se obtienen catalizadores mejor estabilizados que con azufre y la actividad metálica residual dependerá del contenido de Ge agregado. Se debe tener también presente que en el caso de agregado de Ge, parte de este puede interaccionar con el Pt y el Re de la función metálica y parte puede quedar como óxido modificando las propiedades de la función ácida del soporte.

Luego de la desactivación por coque, al retornar a condiciones de alta presión de hidrógeno (Período III), la mayor actividad corresponde a los trimetálicos PtReGe, en primer lugar el de bajo contenido de Ge, PtReGe0.1, y luego el de PtReGe0.3. En este caso los saltos de conversión después de la desactivación fue de 5 y 9% respectivamente. A continuación se ubica el catalizador PtRe0.3 sulfurado, con un salto de conversión de 14% y finalmente, el catalizador más desactivado fue el monometálico de Pt, con un salto de conversión de 29%.

Esta distribución confirma lo observado en los experimentos llevados a cabo a presión atmosférica, indicando que pequeñas cantidades de Ge adicionadas al bimetálico de PtRe mejoran su estabilidad y tienen un efecto más positivo aún que el que produce la sulfurización del PtRe.

No obstante, si las cargas de Ge aumentan, el efecto beneficioso se diluye. La capacidad de hidrogenación de precursores de coque disminuye, probablemente por bloqueo de átomos de Pt o modificación de su estructura electrónica y hay una modificación adicional de la función ácida.

La Figura 19 muestra los porcentajes de metano (C_1) obtenidos con los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

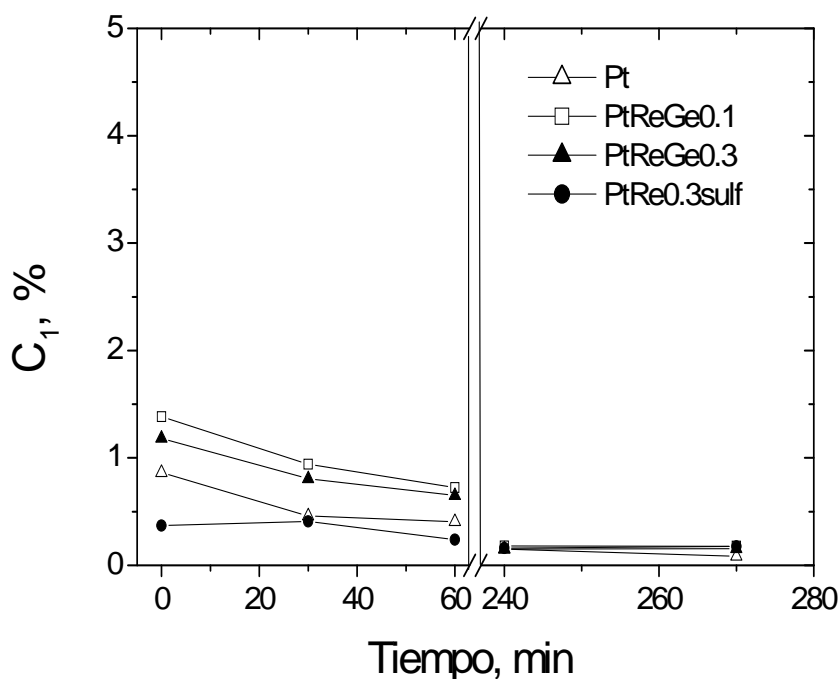


Figura 19. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de Metano (C_1) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3.

Respecto al comportamiento de los catalizadores a presión atmosférica, la mayor presión de hidrógeno favorece el hidrocraqueo y la hidrogenólisis. La producción de C_1 es indicativa de la actividad hidrogenolítica de la función metálica. En la Período I se observa la mayor producción de C_1 en los trimetálicos de PtReGe0.1 y PtReGe0.3. A continuación, el catalizador de Pt y por último el PtRe0.3 sulfurado. En todos los casos los valores obtenidos son inferiores al 1,5% y no superan el 1% después de 30 min de reacción. Los resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta que la actividad hidrogenolítica del Pt es incrementada con el agregado de Re, el cual tiene inicialmente mayor capacidad de formación de metano si no es convenientemente pasivado. Teniendo en cuenta que la hidrogenólisis es una reacción demandante de una cierta estructura del sitio activo, al agregar Ge o S a la fase metálica se destruyen ensambles

necesarios para la reacción y por lo tanto disminuye la actividad hidrogenolítica del catalizador. Para contenidos de Ge muy bajos, la densidad de ensambles activos en hidrogenólisis puede ser superior a la del Pt puro. Al aumentar el contenido de Ge, esta actividad disminuye. Además se verifica que el azufre es más efectivo que el Ge para eliminar ensambles de actividad hidrogenolítica. Después de la Período de desactivación, el coque formado sobre los sitios metálicos completa la eliminación de ensambles hidrogenolíticos, por lo que la formación de metano es prácticamente indetectable en todas las muestras estudiadas.

La Figura 20 muestra los porcentajes de propano (C_3), obtenidos en reformado de nC_7 de los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

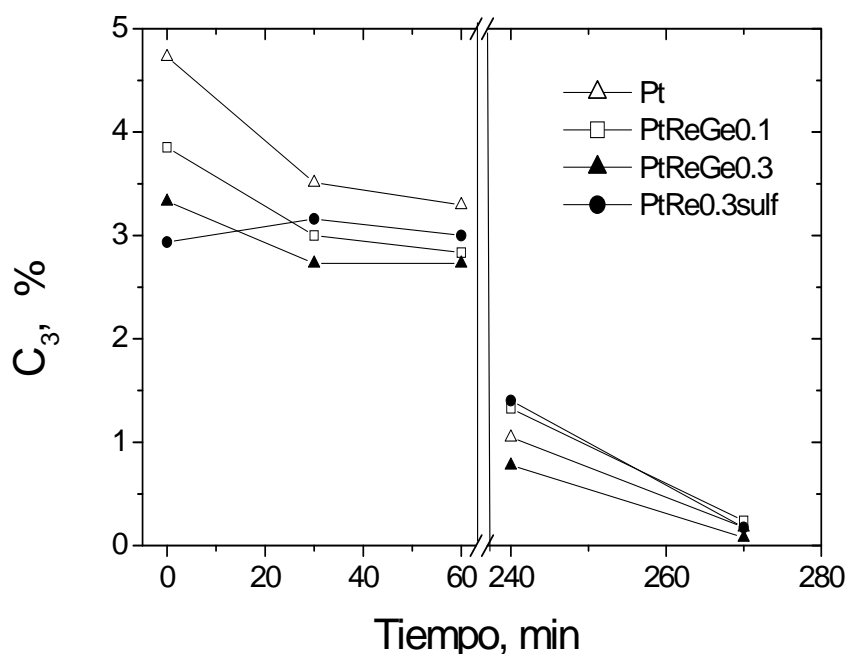


Figura 20. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de Propano (C_3) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3

En el primer Período (a los 60 min), la mayor producción de propano se obtiene con el catalizador monometálico, seguido por el PtReS y luego por los trimetálicos

PtReGe0.1 y PtReGe0.3. Este comportamiento es consistente con los cambios de fuerza ácida observados al incrementar el contenido de Ge y determinados por las medidas de desorción de piridina quimisorbida. Si bien se observaba que el área total de la curva de desorción no era modificada con el contenido de Ge, se apreciaba un interesante corrimiento de la misma a temperaturas de desorción inferiores, que denotaban una disminución de la fuerza ácida necesaria para craquear parafinas y para polimerizar precursores de coque. En la tercera Período, se observa que el coque depositado disminuye la producción de C_3 en todos los catalizadores.

La Figura 21 muestra los porcentajes de gases totales (C_1 - C_4) en función del tiempo, obtenidos en reformado de nC_7 de los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

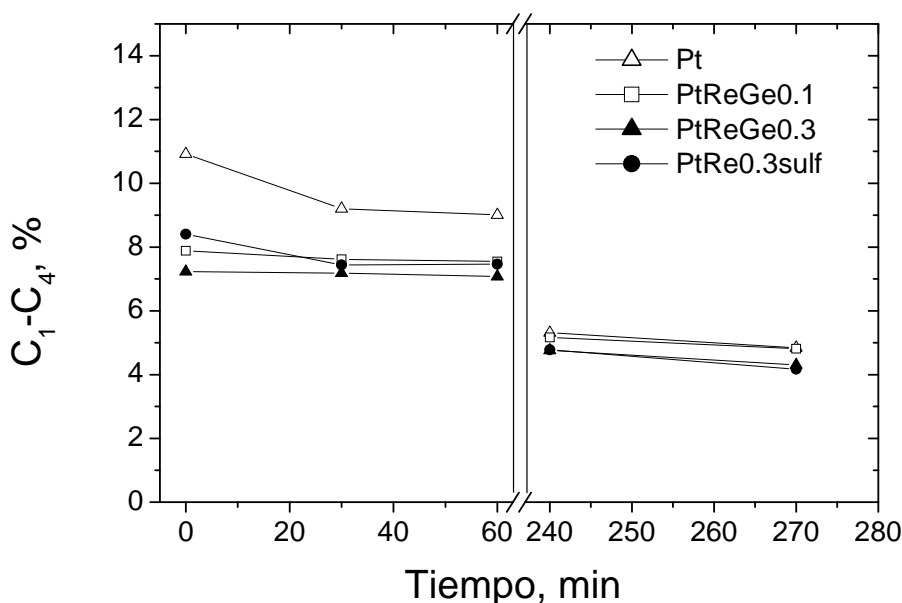


Figura 21. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de gases (C_1 - C_4) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3

El mayor porcentaje de gases (a los 60 min) se obtiene con el catalizador de Pt, luego se encuentra el catalizador PtReGe0.1, seguido por el PtRe0.3 sulfurado y finalmente el trimetálico de PtReGe0.3. La producción de gases depende de la actividad

hidrogenolítica de la función metálica y de la densidad de sitios ácidos fuertes del soporte. Como hemos observado en las Figuras 18 y 19, la capacidad hidrogenolítica y craqueante se modifica con el agregado de Re, Ge y S por lo que el comportamiento observado es el esperado de acuerdo a la actividad ácida y metálica de cada catalizador. Después de la deposición de coque, se observa una disminución en la producción de gases en todos los catalizadores en estudio.

La Figura 22 muestra los valores de porcentaje de isoparafinas de C_7 en función del tiempo de reacción, obtenidos en reformado de nC_7 de los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

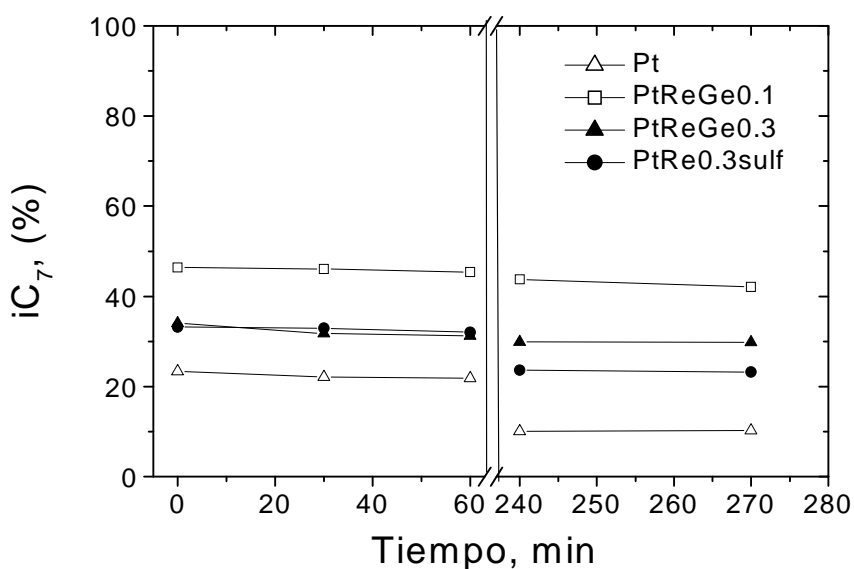


Figura 22. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de isoparafinas de C_7 (iC_7) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3

El mayor porcentaje de iC_7 se obtiene con el catalizador PtReGe0.1, luego se encuentra el catalizador PtRe0.3 sulfurado junto con el trimetálico de PtReGe0.3 y por último, el catalizador monometálico de Pt. Los resultados pueden justificarse teniendo en cuenta que la formación de isoparafinas procede por un mecanismo bifuncional metal-ácido controlado por la fuerza de los sitios ácidos. El agregado de Ge aumenta la densidad de sitios de acidez media y débil del soporte, capaces de isomerizar y

disminuye la concentración de sitios de acidez fuerte, necesarios para el craqueo y la formación de coque por polimerización. La actividad metálica también disminuye, afectándose principalmente la capacidad hidrogenolítica. No obstante la actividad hidrodeshidrogenante se mantiene, generándose una abundante cantidad de olefinas que ante la presencia de mayor cantidad de sitios de fuerza ácida media son fácilmente isomerizadas. En el caso de Pt, las olefinas generadas serán isomerizadas o craqueadas en función de la fuerza ácida del sitio donde se adsorban. En la Período III, luego de la desactivación acelerada, el catalizador monometálico se presenta como el más afectado. Al ser el catalizador con mayor concentración de sitios ácidos fuertes, es también el que mayor depósito de coque acumula en la Período de baja presión. Se observa que el salto de conversión en el monometálico de Pt es de un 12%, en el bimetálico PtRe0.3 sulfurado de un 8% y en los trimetálicos del orden de 1,5 a 2%.

La Figura 23 muestra los valores del porcentaje de aromáticos totales, Aro_{Tot} , en función del tiempo de reacción, obtenidos en reformado de nC_7 de los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

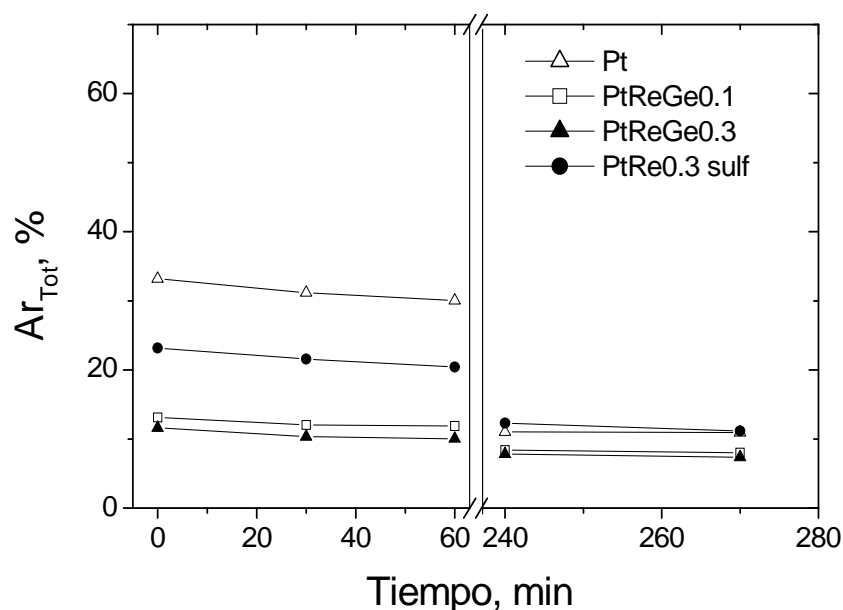


Figura 23. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de Aromáticos totales (Bz+Tol) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3

El mayor porcentaje a aromáticos se obtiene con el catalizador de Pt, luego se encuentra el catalizador PtRe0.3sulfurado y por ultimo los trimetálicos de PtReGe0.1 y PtReGe0.3. Cabe señalar que los aromáticos obtenidos han sido benceno y tolueno. Se ha graficado la cantidad total de aromáticos pero esta corresponde fundamentalmente a la producción de tolueno. La cantidad de benceno máxima es de un 4% y aumenta a medida que aumenta la actividad hidrogenolítica del catalizador. Fundamentalmente el benceno es generado a partir de la demetilación o hidrogenólisis de Tolueno. El mayor porcentaje a tolueno se obtiene con el catalizador de Pt, luego se encuentra PtRe0.3 sulfurado, en tercer lugar PtReGe0.1 y por ultimo PtReGe0.3. Después de la Período de desactivación el coque formado afecta en mayor grado al catalizador monometálico de Pt, el cual tiene un salto de conversión a aromáticos de 19%, seguido por el bimetálico sulfurado, el cual pierde un 8% de aromáticos y finalmente se ubican los trimetálicos, cuyo salto en aromáticos está en 3,5% y 2,2% para contenidos de Ge de 0.1 y 0.3% respectivamente.

La Figura 24 muestra los valores de la relación isómeros de C_7 / aromáticos totales en función del tiempo de reacción, obtenidos en reformado de nC_7 de los catalizadores evaluados a alta presión (Período I y III), antes y después de la desactivación con coque.

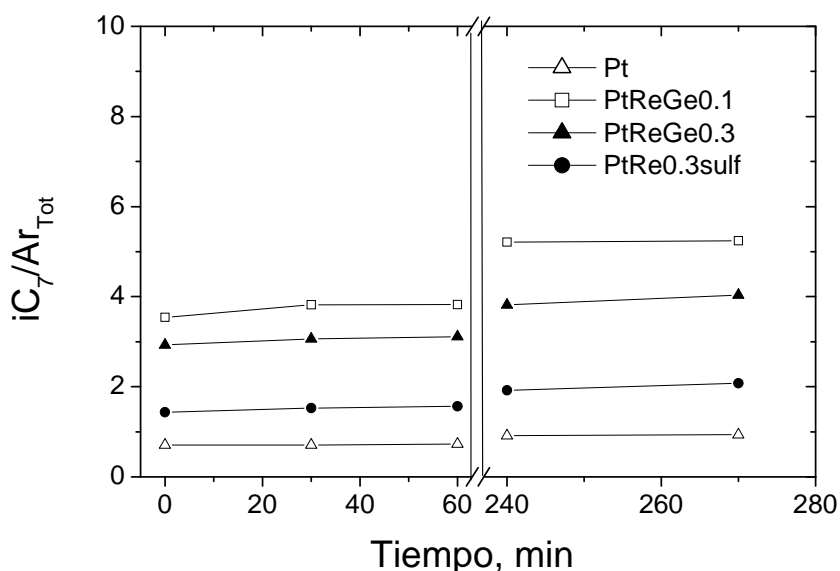


Figura 24. Reformado de nC_7 a alta presión. Porcentaje de Tolueno (Tol) en función del tiempo para los catalizadores Pt, PtRe0.3 sulfurado, PtReGe0.1 y PtReGe0.3

Se observa que los catalizadores trimetálicos de PtReGe poseen la más alta relación iC_7/Aro_{Tot} . El bimetálico es de un comportamiento intermedio y el de Pt es el que da los menores valores. Luego de la Período de desactivación el valor de la relación se incrementa indicando que el coque afecta en mayor proporción a la formación de aromáticos respecto a la de isoparafinas.

Dado que las isoparafinas ramificadas pueden llegar a aportar un índice de octano de mezcla similar al de los aromáticos, estos compuestos de menor toxicidad pueden reemplazar al benceno, cuyas propiedades cancerígenas han sido demostradas, sin disminuir el octanaje de la mezcla. De acuerdo a las crecientes restricciones de la legislación medioambiental, en cuanto al uso de aromáticos en combustibles, el catalizador trimetálico de PtReGe0.1 sería, de los estudiados en este capítulo, el más conveniente para la producción de naftas de elevado octanaje, ya que es el que posee la mayor relación de iC_7/Aro_{Tot} . El aporte extra de isoparafinas podría cubrir la disminución de octanaje producida por una merma en la concentración de aromáticos de la mezcla.

Conclusiones

El agregado de Ge al catalizador de PtRe produce modificaciones de ambas funciones catalíticas, metálica y ácida.

Las modificaciones sobre la función metálica se observan por una disminución de la capacidad de deshidrogenación e hidrogenólisis. Esta reducción del número total de sitios activos y del número de ensambles específicos se traducen en una menor capacidad deshidrogenante menor formación de metano y coque.

La modificación sobre la función ácida se observa mediante la transformación de sitios de acidez fuerte en sitios de acidez media y débil, que desplazan los máximos de las curvas de desorción de piridina hacia temperaturas menores. Este efecto se traduce en una menor formación de gases (craqueo) y un aumento en la capacidad de producción de isoparafinas ramificadas.

El efecto del Ge sobre ambas funciones también disminuye la velocidad de formación de aromáticos y de coque. Al disminuir la velocidad de desactivación se obtienen catalizadores más estables, aún a alta presión y después de un período de desactivación acelerada. La disminución de la capacidad de aromatización mejora la

relación iC_7 /Aromáticos con lo que se obtiene un producto reformado de calidad interesante para su uso como combustible y adecuado a las actuales exigencias de la Legislación Medioambiental.

Pequeños contenidos de Ge, del orden de 0,1%, han resultado ser los mas efectivos para mejorar las propiedades del catalizador. Cargas superiores producen un desbalance no conveniente de las funciones activas y la segregación del Ge.

La adición de 0,1% de Ge al bimetálico Pt-Re, tiene un efecto similar al del proceso de sulfurización, en cuanto a eliminación de hidrogenólisis se refiere, pero da catalizadores más estables y de mejor rendimiento líquido y producción de isómeros que el catalizador bimetálico sulfurizado.

Bibliografía

- [1] H.E. Klusdahl, U.S. Patent 3,415,737, UOP, (1968).
- [2] Compagnie Francaise de Raffinage, French Patent 203, (1984), 1969.
- [3] K.R. McCallister, T.P.O'Neal, French Patent 207, 8056, (1971) UOP.
- [4] J.H. Sinfelt, US. Patent 3,953,368, Exxon (1976).
- [5] G.J. Antos; US Patent 4 312 788, (1992) UOP
- [6] P.L. Bogdan, U.S. Patent 6,013,173, (2000) UOP.
- [7] W.C. Baird, J.P. Boyle, G.A. Swan III; U.S. Patent 5,269,907, Exxon (1993).
- [8] R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, CR Acad. Sci. Paris Ser. C 281 (1975) 159.
- [9] S.R. de Miguel, O.A. Scelza and A.A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23.
- [10] B.H. Isaac, E.E.Petersen, J. Catal. 85 (1984) 8.
- [11] L. Chen, Y. Li, J. Zang, H. Luo, S. Cheng, J. Catal. 145 (1994) 132.
- [12] S.R. de Miguel, J.M. Parera, G.T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, Appl. Catal. 60 (1990) 47.
- [13] M. G. V. Mordente and C. H. Rochester, J. Chem. Soc. Far Trans I, 85 (1989) 3045.
- [14] A. V. Ivanov, A. Yu Stakheev and L. M. Kustov, Russ Chem. Bull. 47 (1999) 1255.
- [15] C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parea, G. N. Gimenez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel. Catal. Today 107-108 (2005) 637.
- [16] F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen, W.M .H. Sachtler, J. Catal. 63 (1980) 119.
- [17] R.D. Cartroght, J.A. dumesic, J.Catal. 148 (1994) 771.
- [17] J. M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.
- [18] J.M. Grau and J.M. Parera; Ind. Eng. Chem. Res., 28 (1989) 1596
- [19] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot and J.C. Menezo; Appl. Catal., 36 (1988) 277

Catalizadores PtRe/Al₂O₃ pasivados con Sn, Ge y S.

Introducción.

Como se ha mencionado anteriormente en el capítulo 1 de Introducción los catalizadores Pt-Re tienen una alta actividad a la hidrogenólisis de hidrocarburos, produciendo metano y otros hidrocarburos de bajo valor económico [1]. Por esta razón los catalizadores necesitan ser sulfurados.

Además, se ha estudiado la adición de un tercer promotor al catalizador bimetalico Pt-Re para reducir su actividad hidrogenolítica [2-4]. Como consecuencia del agregado de un tercer promotor se produce una modificación de la función ácida que cambia la selectividad a productos de craqueo. La modificación de la acidez del soporte para reducir esta actividad craqueante es un efecto secundario. Actualmente se busca incrementar la relación isómeros/aromáticos, debido a regulaciones medioambientales sobre la composición de la gasolina, para reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos. Los aditivos más utilizados a la cupla Pt-Re son los elementos del Grupo IVB (IUPAC 14) de la tabla periódica de los elementos: Ge, Sn y Pb. Los óxidos de estos elementos son totalmente refractarios y ellos son parcialmente reducidos al estado metálico bajo condiciones de reducción del proceso de reformado de nafta. Por lo tanto, solo una fracción de los promotores adicionados puede interactuar con el Pt. El resto permanece como especies oxidadas sobre el soporte y su efecto es cambiar la acidez del soporte [2,3].

En este capítulo se estudia la posibilidad de reemplazar o eliminar la sulfuración de los catalizadores Pt-Re por el agregado de Ge o Sn. Una de las principales reacciones a disminuir es la formación de metano producida por hidrogenólisis y se pretende paralelamente aumentar la relación isómeros/aromáticos a fin de cumplir con las regulaciones medio ambientales.

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por el método de co-impregnación con exceso de solución de la forma descrita en el capítulo Parte Experimental.

- Pt

- PtRe0.3

Una serie de catalizadores Bimetálicos se sulfuraron luego de la preparación:

- PtRe0.1
- PtRe0.3
- PtRe0.9
- PtRe2.0

En caso de ser sulfurados su nomenclatura será PtRe0.3-S

La sulfuración de los catalizadores fue realizada de acuerdo a [2], 60 ml.min⁻¹ de H₂ y 0.042 ml.h⁻¹ de CS₂ se hacen circular por la muestra durante 30 min a 500 °C. Luego se interrumpe la inyección de CS₂. Se mantiene la corriente de H₂ sobre la muestra durante otras 8 h para eliminar el azufre adsorbido en forma reversible [5,6].

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Isomerización de n-heptano (iC₇).
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- Dehidrogenación de ciclohexano (DHC).

Resultados y Discusión.

Reacción de n-heptano e Hidrogenólisis de ciclopentano.

La Figura 1 muestra los valores de conversión de n-heptano en función del tiempo del catalizador monometálico Pt0.3, el catalizador bimetalico no-sulfurizado PtRe0.3 y la serie de catalizadores bimetalicos sulfurizados PtRe-S.

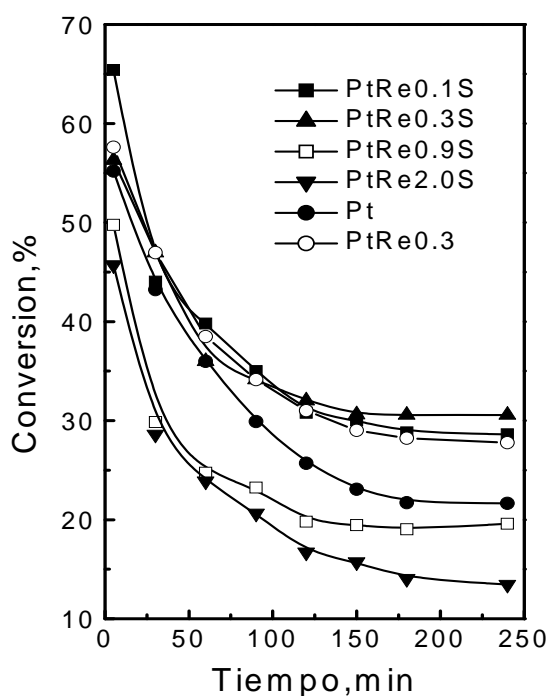


Figura 1. Reacción n-Heptano. Conversión de n-heptano en función del tiempo. Catalizador monometálico y los catalizadores bimetalicos PtRe.

Se puede observar que el catalizador monometálico de Pt es el menos estable y que la estabilidad aumenta cuando se adiciona Re y aumenta aún más luego de la sulfuración. El tiempo de este test catalítico es de 240 min. A este tiempo se considera que el catalizador está totalmente estabilizado. A fin de comparar la performance de los distintos catalizadores, los valores de actividad y distribución de productos fueron registrados para cada catalizador. La Tabla 1 presenta los valores de conversión y selectividad a distintos productos a los 240 min de reacción.

Tabla 1.

Resultados correspondientes a la reacción de n-heptano a los 240 min de reacción. (Catalizadores monometálicos y catalizadores bimetálicos Pt-Re).

	Catalizadores					
	Pt	PtRe0.3	PtRe0.1-S	PtRe0.3-S	PtRe0.6-S	PtRe0.9-S
X _f	21.8	27.8	28.4	30.6	19.6	13.5
(X _f -X _i)/X _i	0.61	0.52	0.6	0.5	0.61	0.7
SC ₁	0.35	0.92	0.8	0.5	0.38	0.4
Sbz	1.5	1.8	1.0	1.1	0.6	0.4
Stol	15.5	12.2	14.2	13.3	13.1	13.8
SiC ₇	34.8	30.6	44.6	51.8	51.7	24.8
iC ₇ /tol	2.2	2.5	3.1	3.9	3.95	1.8

SC₁: selectividad a C₁

Sbz: selectividad a benceno

Stol: selectividad a tolueno

SiC₇: selectividad a isómeros de C₇

Se puede observar que con la adición de 0.3%Re al catalizador Pt0.3 la conversión de n-heptano aumenta desde 21.8% (segunda columna) a 27.8% (tercer columna). Si este catalizador bimetálico se sulfura (muestra PtRe0.3-S) la conversión final es aún mayor, 30.6 % (quinta columna). Esta es la mayor conversión de la Tabla. El parámetro $(X_{5\min}-X_{240\min})/X_{5\min}$ representa la disminución de la conversión desde el inicio del experimento (X_{5min}) hasta la conversión final (X_{240min}) relativa al valor de conversión inicial. Cuanto mayor es este parámetro mayor es la desactivación que sufre el catalizador. Se observa en la Tabla 1 que $[(X_{5\min}-X_{240\min})/X_{5\min}]$ fue de 0.61, 0.52 y

0.46 para los catalizadores Pt, PtRe0.3 y PtRe0.3-S, respectivamente. Por lo tanto, respecto a la actividad y a la estabilidad podemos confirmar que la adición de 0.3%Re y la sulfuración son beneficiosos para las propiedades del catalizador monometálico Pt. Otros contenidos de Re no son ventajosos, obsérvese que los catalizadores PtRe0.6-S y PtRe0.9-S sufren mayor desactivación. El catalizador PtRe0.3-S contiene 0.06% de azufre al final del proceso de sulfuración. La desactivación de los catalizadores durante la experiencia es relativamente alta debido a que el test es realizado a baja presión. Para analizar otras propiedades de los catalizadores están incluidos en la Tabla 1, valores de selectividad a diferentes productos. Una reacción indeseable que produce compuestos de pequeño valor es la hidrogenólisis, produce metano (C_1) y benceno. Estos compuestos son producidos por la ruptura del enlace C-C del tolueno asistida por hidrógeno. El C_1 es también producido por la hidrogenólisis del enlace alfa de una cadena parafínica. Los valores de selectividad para los monometálicos, bimetálicos libres de azufre y bimetálicos sulfurados (PtRe0.3) son: 0.35, 0.92 y 0.49, respectivamente. Los valores de selectividad a benceno son 1.5, 1.8 y 1.1 respectivamente, demostrándose la ventaja de la sulfuración. El producto de la dehidrociclización de n-heptano es tolueno y se puede observar que el catalizador que contiene Re tienen menor producción de tolueno que el monometálico Pt. La capacidad isomerizante es mayor en los catalizadores sulfurados que en los monometálicos o en los catalizadores libres de azufre (excepto en el caso de PtRe2.0-S, , que tiene una baja estabilidad y actividad). La tabla 1 muestra que el catalizador PtRe0.3-S es el más conveniente debido a su alta conversión y también porque producen una alta relación iC_7 /tolueno. El catalizador PtRe0.9-S también tiene una alta relación iC_7 /tolueno aunque tiene una baja actividad y estabilidad. En aplicaciones semi-regenerativas el catalizador PtRe0.3-S ha reemplazado al catalizador Pt debido a su mayor estabilidad y actualmente es el más utilizado en las refinerías debido a su ventaja adicional de amentar la relación isómeros/aromáticos. Por esta razón, este catalizador fue usado como referencia para la comparación con los catalizadores trimetálicos no sulfurados.

La Figura 2 muestra los valores de conversión a 240 min para los catalizadores Pt, PtRe0.3, PtRe0.3-S (el mejor dentro de los bimetálicos) y los trimetálicos PtReSnx y PtReGex.

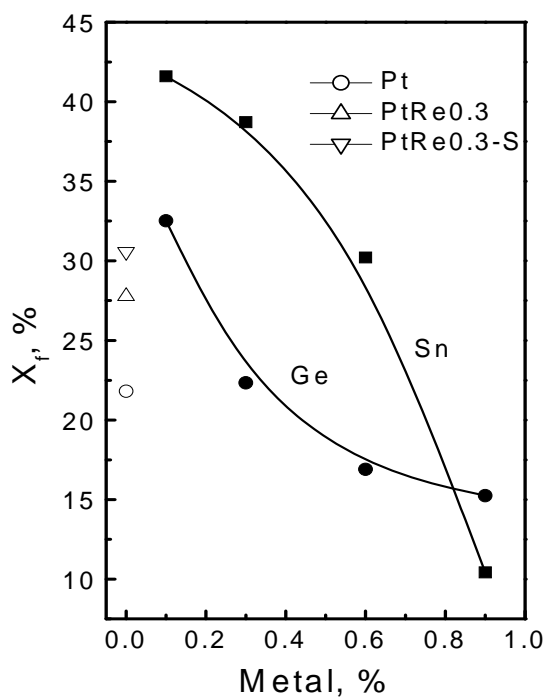


Figura 2. Reacción n-Heptano. Conversión de n-heptano para los catalizadores trimetálicos de Sn y Ge a 240 min de reacción.

La Figura 3 muestra el grado de desactivación en la reacción de n-heptano para los catalizadores Pt, PtRe0.3, PtRe0.3-S (el mejor dentro de los bimetálicos) y los trimetálicos PtReSn_x y PtReGe_x.

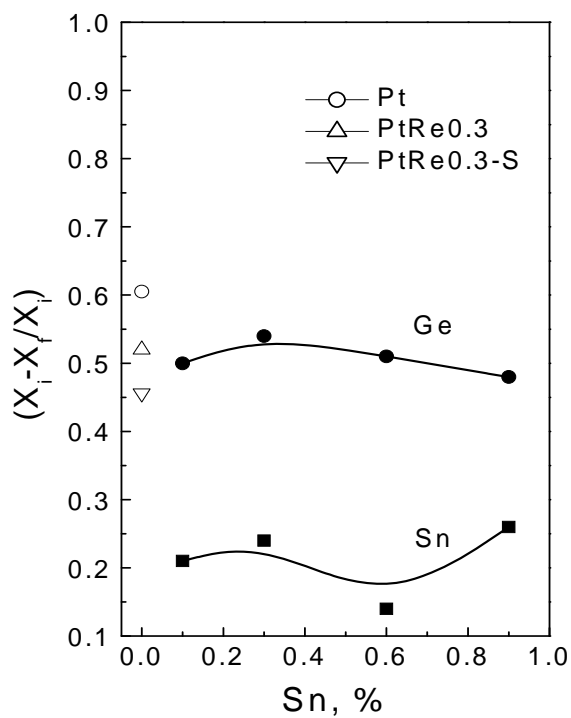


Figura 3. Reacción n-Heptano. Disminución fraccional de la conversión de los catalizadores trimetálicos de Sn y Ge a 240 min

Se puede observar en la Figura 2 que la conversión cae con el incremento del contenido de Sn. Los valores de conversión de los catalizadores con 0.1 y 0.3 % de Sn son mayores dentro de los catalizadores trimetálicos y mayores que la del catalizador PtRe-S. También se observa en la Figura 2 que la conversión cae con el agregado de Ge, la mayor conversión se obtiene con 0.1% de Ge.

Se observa en la Figura 3 que los catalizadores trimetálicos que contienen Sn son menos estables que los catalizadores trimetálicos que contienen Ge. Además, se observa que los catalizadores PtReSn son menos estables que el catalizador PtRe0.3-S.

Las Tablas 2 y 3 muestran valores de selectividad a diferentes productos obtenidos con el catalizador PtRe0.3-S y los catalizadores trimetálicos de Sn y Ge respectivamente.

Tabla 2.

Reacción de n-heptano a 240 min de reacción (comparación entre los resultados obtenidos con PtRe0.3-S y con los catalizadores trimetálicos de Sn)

	Catalizadores				
	PtRe0.3-S	PtReSn0.1	PtReSn0.3	PtReSn0.6	PtReSn0.9
X _f	30.6	41.6	38.7	30.2	10.4
SC ₁	0.5	0.8	0.6	0.5	0.2
Sbz	1.1	0.8	0.3	0.3	0.2
Stol	13.3	19.8	16.2	12.1	6.0
iC ₇	51.8	54.1	44.2	48.5	75.0
iC ₇ /tol	3.9	2.7	2.7	4.0	12.5

SC₁: selectividad a C₁

Sbz: selectividad a benceno

Stol: selectividad a tolueno

SiC₇: selectividad a isómeros de C₇

Los catalizadores trimetálicos con menor contenido de Sn, 0.1 y 0.3%, tienen una mayor capacidad hidrogenolítica (selectividad a C₁) que el catalizador bimetalico sulfurado. La función metálica Pt-Re en estos catalizadores ha sido inhibida solo levemente con una pequeña adición de Sn. El catalizador PtReSn0.6 tiene una capacidad hidrogenolítica similar al PtRe0.3-S. Incrementando el contenido de Sn a 0.9%

disminuye la selectividad a C_1 y la conversión. En este caso el Sn inhibe fuertemente la función metálica. El catalizador con un contenido de 0.1%Sn no solo tiene una mayor conversión que el catalizador bimetalico sino que también su selectividad a iso-heptanos y toluenos es sustancialmente superior. A pesar de esto la relación iC_7 /tolueno es baja debido a que la selectividad a tolueno es más grande. El catalizador PtReSn0.3 también tiene una menor relación que los catalizadores bimetalicos. Los valores de conversión, capacidad hidrogenolítica y relación iC_7 /tolueno de PtReSn0.6 son similares a los exhibidos por el catalizador bimetalico PtRe0.3-S. El catalizador PtReSn0.9 es muy poco activo y produce un alto porcentaje a iC_7 (75.9%). En general cuando se incrementa el contenido de Sn las propiedades de la función metálica y la velocidad de formación de aromáticos disminuyen. La disminución de la actividad catalítica metálica de estos catalizadores en función del contenido de Sn fue previamente estudiada con la reacción test de dehidrogenación de ciclohexano y se reportó en el Capítulo V de esta Tesis.

En las condiciones de reacción del reformado industrial parte del estaño se reduce al estado metálico y este Sn^o forma una aleación con el Pt y afecta sus propiedades catalíticas. La acción del Sn puede ser atribuida a un efecto geométrico y a un efecto electrónico. El efecto geométrico esta relacionado a la dilución del Pt y los grupos de átomos Pt-Re por otros átomos adyacentes catalíticamente inertes. El efecto electrónico esta relacionado al cambio en la densidad electrónica de los átomos de Pt superficiales por una interacción con otros átomos a su alrededor. En el caso del efecto de dilución, los átomos de Sn tienen un rol similar a los átomos de S en catalizadores sulfurados. Durante el reformado de n-heptano el C_1 puede producirse por la hidrogenólisis del enlace alfa de parafinas o por la hidrogenólisis de tolueno. El benceno puede ser producido solamente por la hidrogenólisis del tolueno (dealquilación). La selectividad a C_1 del catalizador PtRe0.3 es 0.92. Esta disminuye a 0.49 luego de la adición de 0.06% de S y a 0.50 luego de la adición de 0.6 de Sn. Los valores de selectividad en el caso de benceno son 1.8, 1.1 y 0.89 respectivamente. Estos valores muestran que la hidrogenólisis del tolueno esta más inhibida por la adición de estaño que por la sulfurización.

Tabla 3.

Reacción de n-heptano a 240 min de reacción (comparación entre los resultados obtenidos con PtRe0.3-S y con los catalizadores trimetálicos de Ge)

	Catalizadores				
	PtRe0.3-S	PtReGe0.1	PtReGe0.3	PtReGe0.6	PtReGe0.9
X _f	30.6	32.5	22.3	16.9	15.2
SC ₁	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
Sbz	1.1	0.5	0.4	0.4	0.3
Stol	13.3	13.8	9.5	9.1	9.1
SiC ₇	51.8	58.8	64.5	61.8	69.7
iC ₇ /tol	3.9	4.2	6.7	6.8	7.7

SC₁: selectividad a C₁

Sbz: selectividad a benceno

Stol: selectividad a tolueno

SiC₇: selectividad a isómeros de C₇

Todos los catalizadores trimetálicos poseen una actividad hidrogenolítica (selectividad a C₁) menor que el catalizador PtRe0.3-S. La función metálica Pt-Re en estos catalizadores ha sido inhibida por la adición de Ge. Al igual que el Sn, el Ge inhibe fuertemente la función metálica. El catalizador con un contenido de 0.1% Ge no solo tiene una mayor conversión que el catalizador bimetalico sino que también su selectividad a iso-heptanos y toluenos es superior. Los catalizadores de Ge tienen una relación iC₇/tolueno superior al catalizador Pt-Re sulfurado. El catalizador PtReGe0.9 es muy poco activo y tiene una alta selectividad a iC₇ (69.72 %). Al igual que el Sn, cuando se incrementa el contenido de Ge las propiedades de la función metálica y la velocidad de formación de aromáticos disminuyen.

Durante el reformado de n-heptano el C₁ puede producirse por la hidrogenólisis del enlace alfa de parafinas o por la hidrogenólisis de tolueno. El benceno puede ser producido solamente por la hidrogenólisis del tolueno (dealquilación). La selectividad a C₁ del catalizador disminuye con el aumento de Ge. Los valores de selectividad en el caso de benceno son menores comparados con el catalizador sulfurado. Estos valores muestran que la hidrogenólisis del tolueno esta más inhibida por la adición de germanio que por la sulfurización.

El reformado de naftas también contiene naftenos que pueden ser hidrogenolizados produciendo productos con apertura de anillo, por ejemplo parafinas. Un test típico para esta reacción es la hidrogenólisis de ciclopentano que produce n-pentano. Los resultados de esta reacción se muestran en la Figuras 4 y 5 para los catalizadores de Sn y Ge respectivamente. Es importante señalar que la Figura 4 ya fue reportada en el capítulo V y que aquí se reproduce con la inclusión de los resultados del catalizador PtRe0.3-S para facilitar la lectura y discusión de los resultados.

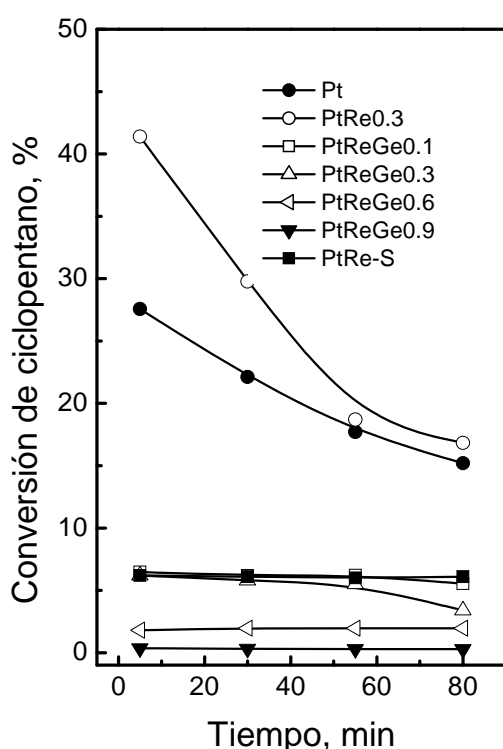


Figura 4. Hidrogenólisis de ciclopentano. Conversión a ciclopentano en función del tiempo para los catalizadores trimetálicos de Sn.

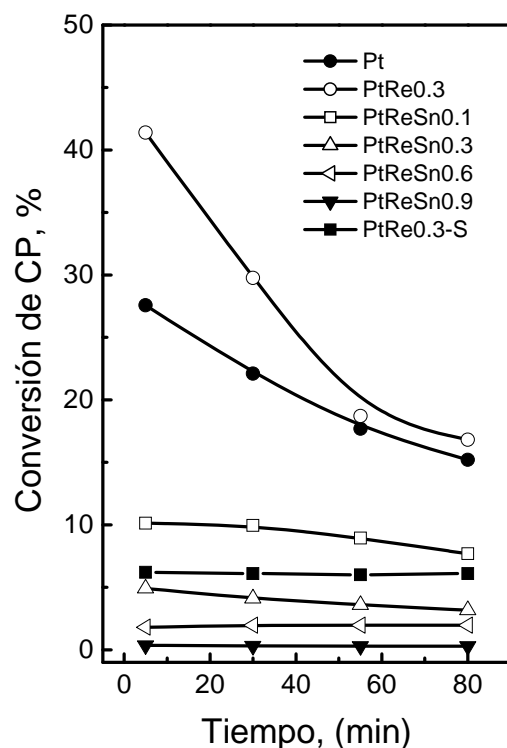


Figura 5. Hidrogenólisis de ciclopentano. Conversión a ciclopentano en función del tiempo para los catalizadores trimetálicos de Ge.

Se puede observar que la actividad hidrogenolítica de 0.3Pt se incrementa por la adición de 0.3Re y que este catalizador 0.3Pt-0.3Re puede pasivarse por sulfuración o por adición de Sn y Ge. La diferencia en el grado de pasivación de la ruptura del enlace alfa de las parafinas, dealquilación de tolueno y en la ruptura del anillo de ciclopentano pueden ser explicados considerando los diferentes requerimientos de estas reacciones de hidrogenólisis. Las diferentes moléculas adsorbidas requieren diferentes tamaños de ensamblajes de átomos de Pt. Los valores de selectividad relativa (tomando PtRe0.3 como referencia) se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4.

Valores relativos de selectividad a diferentes productos durante el reformado de n-heptano a 240 min de reacción (tomando PtRe0.3 como referencia).

Catalizador	C ₁ ^a	Bz ^b	Cp ^c
PtRe0.3	1.0	1.0	1.0
PtRe0.3-S	0.5	0.6	0.1
PtReSn0.1	0.8	0.5	0.2
PtReSn0.3	0.6	0.2	0.1
PtReSn0.6	0.5	0.2	0.1
PtReSn0.9	0.2	0.1	0.0
PtReGe0.1	0.4	0.4	0.3
PtReGe0.3	0.3	0.3	0.2
PtReGe0.6	0.2	0.2	0.1
PtReGe0.9	0.2	0.2	0.0

^a reformado de n-Heptano a 240 min de reacción, selectividad a C₁.

^b reformado de n Heptano a 240 min de reacción, selectividad a benceno

^c hidrogenólisis de ciclopentano a los 5 min de reacción, selectividad a C₁.

Se puede observar que con la pasivación con S la disminución de la hidrogenólisis de parafinas es mayor que la hidrogenólisis de tolueno. La hidrogenólisis de ciclopentano es la más inhibida. En el caso de la pasivación con Sn, la hidrogenólisis de parafinas es la menos afectada mientras que la de ciclopentano es la más afectada. Con Ge la hidrogenólisis de parafinas es la menos afecta mientras que la de tolueno y la de ciclopentano son las mas afectadas. Los resultados indican que la distribución de las especies pasivadas sobre las partículas de Pt y por lo tanto la acción diluyente son diferentes para S, Sn y Ge. Los ensambles grandes parecer se mas escasos cuando se usa Sn o Ge como diluyente. Otra conclusión que se deduce a partir de los resultados de catalizadores con contenido variado de Sn y Ge, es que los ensambles necesarios par la hidrogenólisis de ciclopentano son mas grandes debido a que la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es más afectada.

El estaño y el germanio también afectan la función acida, disminuyendo la fuerza de los sitios ácidos [2]. Como resultado de reacciones de hidrocraqueo que requieren sitios ácidos muy fuertes son inhibidas mientras que las reacciones de isomerización que requieren sitios de poca fuerza son favorecidas.

El Sn se encuentra solo parcialmente reducido a Sn⁰ en las condiciones de reformado de nafta. Los átomos de Sn reducidos forma aleaciones con el Pt y modifican la función metálica. Las otras especies de Sn^{III} permanecen principalmente como SnO, un óxido básico que afecta la acidez superficial del soporte. Esta acción simultánea del Sn sobre ambas funciones produce un balance metal/ácido en el catalizador promovido con Sn y resulta muy conveniente en términos de actividad, selectividad y estabilidad.

Una adición de 0.6% de Sn al catalizador PtRe0.3 es necesario para tener una performance, en la reacción de n-heptano, similar a la que se obtiene con 0.3Pt-0.3Re sulfurado. El uso de otro método de preparación de catalizadores puede producir un mayor contacto entre Sn y Pt permitiendo el uso de una pequeña concentración de Sn para obtener los mismos resultados. Uno de tales métodos de preparación es el usado por Carnevillier y col. [9] en el que el catión Sn se reduce y deposita sobre Pt debido a su reacción superficial redox con átomos de hidrógeno adsorbidos sobre Pt.

Puede hacerse un análisis similar sobre la influencia del Ge sobre las propiedades de los catalizadores PtRe.

La actividad de la función metálica es pasivada por el Ge se observa una caída significativa en la actividad hidrogenolítica. Este efecto es más marcado en la reacción de nC₇ (comparar selectividad a C₁ de la Tabla 3 con la de la Tabla 2). Respecto a la función ácida, se observa que el Ge modifica favorablemente la selectividad a isómeros de iC₇ respecto al PtRe (ver Tabla 3). Esto se debe a que el Ge disminuye la cantidad de sitios de acidez fuerte y mientras que la acidez total es ligeramente disminuida (ver Capítulo VI). El inconveniente que presentan los catalizadores PtReGe es la menor estabilidad en la reacción de nC₇ (ver Figuras 2 y 3).

Conclusiones.

Los catalizadores trimetálicos PtReSn y PtReGe tienen una actividad catalítica similar a la obtenida con el catalizador bimetálico sulfurado Pt-Re y tienen la ventaja de no necesitar sulfuración. La adición de 0.6% de Sn al catalizador 0.3Pt-0.3Re modifica la función metálica y su relación con la función ácida. Ambos catalizadores tienen una actividad catalítica y relación (isómeros/aromáticos) similar. En cambio para obtener el mismo resultado con el catalizador trimetálico de Ge se necesita agregar 0.1% Ge. Además de no tener que realizar la sulfuración los catalizadores PtReSn y PtReGe tienen una gran estabilidad. Con la adición de Sn y Ge la hidrogenólisis de tolueno y

ciclopentano son más pasivadas que la hidrogenólisis de parafinas. La pasivación producida por Sn y Ge es mayor que la producida por S.

Bibliografía.

- [1] S.M. Agustine, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 116 (1989) 184.
- [2] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 105.
- [3] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
- [4] V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, C.R. Vera, J.C. Yori, J. M. Parera, J.M. Grau, *Catal. Today* 107-108 (2005) 643.
- [5] J Barbier, P. Marécot, L. Tifouti, M. Guenin, R. Frety, *Appl. Catal.* 19 (1985) 375.
- [6] C. R. Apesteguia, T.F. Garetto, C.E. Brema, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 10 (1984) 291.
- [7] G. J. Antos, M.D. Moser, M.P. Ipinski, in: G.J. Antos, A. M. Aitani (Eds.) *Catalytic Naphtha Reforming*, Marcet Dekker, New York, (2004) 335.
- [8] M. Boudart, A. Aldog, J. E. Benson, N. A. Dougarty, G.F. Norkins, *J. Catal.* 6 (1966) 92.
- [9] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, *Appl. Catal.A* 275 (2004) 25.

Estudio de la Regeneración y Rejuvenecimiento de Catalizadores Trimetálicos.

En este capítulo se presentan estudios referidos a la regeneración y rejuvenecimiento de estos sistemas catalíticos. Además se reportan datos sobre la estabilidad térmica de los catalizadores.

El estudio de la regeneración se llevo a cabo con catalizadores PtReSn0.1 y PtReGe0.1 debido a que estos catalizadores mostraron la mejor performance en la reacción de isomerización de nC₇ a presión atmosférica de cada serie. Se investiga el efecto de la temperatura y tiempo de quemado sobre la actividad catalítica.

La estabilidad térmica se estudia sometiendo los catalizadores PtReSn0.3 y PtReGe0.3 en corriente de aire a 650°C con el fin de provocar la sinterización y segregación de los metales que conforman la fase metálica. Sobre estos catalizadores sinterizados se realizaron experiencias de rejuvenecimiento a fin de mejorar su dispersión e interacción. Estos catalizadores fueron seleccionados teniendo en cuenta que el tenor de Ge y Sn es lo suficientemente grande como para poder apreciar sus migraciones sobre la superficie de los catalizadores.

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por el método de co-impregnación con exceso de solución de la forma descrita en el capítulo Experimental. Los catalizadores usados para estos estudios fueron:

- PtReSn0.1
- PtReSn0.3
- PtReGe0.1
- PtReGe0.3

Se recuerda que estos catalizadores poseen 0.3% de Pt y 0.3 % de Re.

Procedimiento de Desactivación por deposición de coque.

Este método se usa para depositar coque sobre ambas funciones catalíticas. Los catalizadores utilizados fueron PtReSn0.1 y PrReGe0.1. Una muestra de catalizador se somete a una corriente de ciclopentano, conocido precursor de coque [1] en condiciones

de baja presión parcial de H_2 y alta temperatura para favorecer la reacción de polimerización. Para ello una masa de 1g de catalizador, se cargó en un reactor de lecho fijo y fue previamente reducida in situ 1 h a 500 °C en flujo de H_2 ($30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Luego se alimenta ciclopentano ($1.2 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$) con el mismo caudal de H_2 y manteniendo la temperatura de 500 °C, durante 7 h.

Procedimiento de regeneración.

Los experimentos de regeneración se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo, con una masa de 0.3 g de catalizador desactivado (coqueado con ciclopentano). La muestra se calienta en flujo de N_2 desde temperatura ambiente hasta la temperatura de quemado seleccionada (400°C o 500°C). Una vez estabilizada la temperatura, se inicia el quemado cambiando el N_2 por una mezcla de O_2/N_2 (5% O_2 ; $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). El tiempo de quemado se modificó en cada experimento, fijándose en 0.5; 2; 6 y 12h.

Tratamiento térmico.

A fin de estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores PtReSn0.3 y PtReGe0.3 se los somete en corriente de aire a 650 °C durante 4 horas con el fin de provocar la sinterización y segregación de los metales que conforman la fase metálica. Posteriormente sobre estos catalizadores sinterizados se realizaron experiencias de rejuvenecimiento a fin de mejorar su dispersión.

Procedimiento de Rejuvenecimiento con Cloro.

Los experimentos de rejuvenecimiento se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo con una masa de 1 g de catalizador sinterizado. La muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 480 °C en flujo de aire ($300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Estabilizada la temperatura se le inyecta un caudal de $Cl_2C_2H_4$ constante que se mantiene durante 1 h. Para analizar el efecto de la concentración de cloro durante la oxiclорación, se utilizaron distintos caudales de $Cl_2C_2H_4$ de modo de obtener con 300, 530 y 900 ppm de cloro en la corriente de aire, luego de la oxiclорación se eleva la temperatura a 520 °C manteniéndola durante 30 min. Posteriormente el catalizador se enfría en flujo de aire, antes de su descarga del reactor.

A fin de completar el estudio los catalizadores fueron caracterizados usando las técnicas ya descriptas en el Capítulo 3 (Parte Experimental). Las cuales se mencionan a continuación:

- Reducción a Temperatura Programada (TPR).

- Oxidación a Temperatura Programada (TPO).
- Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD).
- Absorción Atómica.

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el Capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Isomerización de n-pentano (iC_5).
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)
- Dehidrogenación de ciclohexano (DHC).

Resultados y Discusión.

El análisis químico de los catalizadores realizado por Absorción Atómica, demostró que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de cada muestra eran del orden de los teóricamente esperados.

1) Influencia de la regeneración con oxígeno a 400 y 500 °C:

Luego de los experimentos de desactivación acelerada, el contenido de coque fue determinado mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Esta técnica es ampliamente usada en el análisis de coque de catalizadores de reformado [2]. Brinda información acerca de la distribución y tipo de coque sobre la superficie del catalizador.

a) Caracterización por TPO.

Las Figuras 1 y 2 muestran la evolución del quemado de coque depositado en los catalizadores trimetálicos desactivados, PtReGe0.1 y PtReSn0.1, en función de la temperatura, antes de ser regenerados (curva a), regenerados a 400°C, 2h (curva b), a 400 °C, 6h (curva c), y a 500 °C 0.5 h (curva d). Cuando la regeneración se realizó a 400 °C durante 12 h y a 500 °C durante 2 h se determinó 0 %C.

Comparando las curvas (a) de las Figuras 1 y 2 podemos afirmar que en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, el catalizador de PtReGe0.1, que acumula 1,61 % de coque, tiene una mayor velocidad de desactivación que el catalizador PtReSn0.1, cuyo depósito carbonoso es de 1.16%. Es decir, que el catalizador PtReGe0.1 sufre un depósito carbonoso un 40 % superior que el catalizador PtReSn0.1. Esto está indicando claramente que el tercer promotor, Sn o Ge, tiene un

efecto marcado sobre la estabilidad. Esto podría explicarse considerando el mecanismo de formación de coque. El metal es responsable por la formación y acumulación de coque debido a que produce compuestos deshidrogenados que son precursores en la formación de coque y luego estos compuestos se polimerizan sobre los sitios ácidos del catalizador [3-5]. Por otro lado, la función metálica destruye algunos precursores mediante la reacción de hidrogenólisis [6-9]. De acuerdo a los datos experimentales reportados en los capítulos anteriores el catalizador PtReSn0.1 posee mayor capacidad deshidrogenante e hidrogenolizante que el catalizador PtReGe0.1, por lo tanto nada puede concluirse sobre la influencia de la función metálica debido a que ambos mecanismos (producción de precursores y su destrucción) son mayores en el mismo catalizador. Por lo tanto, la diferente formación de coque podría deberse a la diferente acidez de los catalizadores. No debe olvidarse que la función ácida es responsable de las reacciones de polimerización, la cual aumenta al aumentar la acidez [10]. La mayor formación de coque del catalizador PtReGe0.1 respecto al del PtReSn0.1 podría deberse a una mayor acidez del catalizador PtReGe0.1. En capítulos anteriores por experiencias de TPD de piridina se encontró que el catalizador PtReGe0.1 posee mayor acidez que el catalizador PtReSn0.1.

Es importante, además, observar la forma de las curvas de la combustión del depósito de coque. Ha sido señalado en catalizadores de reformado que la combustión de coque presenta dos zonas de quemado. La primer zona a menor temperatura (200-350 °C) correspondería al coque menos polimerizado depositado sobre la fase metálica o en sus cercanías, la segunda zona de quemado (360-550 °C) corresponde al coque más polimerizado depositado sobre el soporte [10-11]. Estos investigadores sostienen que a medida que el coque es más polimerizado combustiona a mayor temperatura. En nuestro caso, se observa el coque que correspondería al depositado sobre la función metálica del catalizador presenta un máximo de quemado a 150 °C en el catalizador con PtReGe0.1 y en 160 °C para el catalizador PtReSn0.1. El otro, más polimerizado y en mayor proporción, probablemente depositado sobre la alúmina clorada. Respecto al coque depositado sobre el soporte, se debe notar que la máxima temperatura de quemado de este carbón en el catalizador de Ge está ubicada a 350 °C mientras que en el catalizador de Sn se ubica encima de los 410 °C. Es decir si bien la cantidad de coque depositada en el soporte del catalizador de Ge es mayor, este coque es más liviano o menos polimerizado que el que se deposita sobre la función ácida del catalizador con Sn. Por

último, es importante remarcar que el coque depositado sobre la función metálica es muy pequeño comparado con el depositado sobre el soporte. Esto se debe a que la fase metálica compuesta por ensambles de los tres metales dificulta la deposición de coque debido a que la deposición de coque es una reacción demandante, siendo los ensambles necesarios para la deposición de coque iguales a los necesarios para la reacción de hidrogenólisis [12].

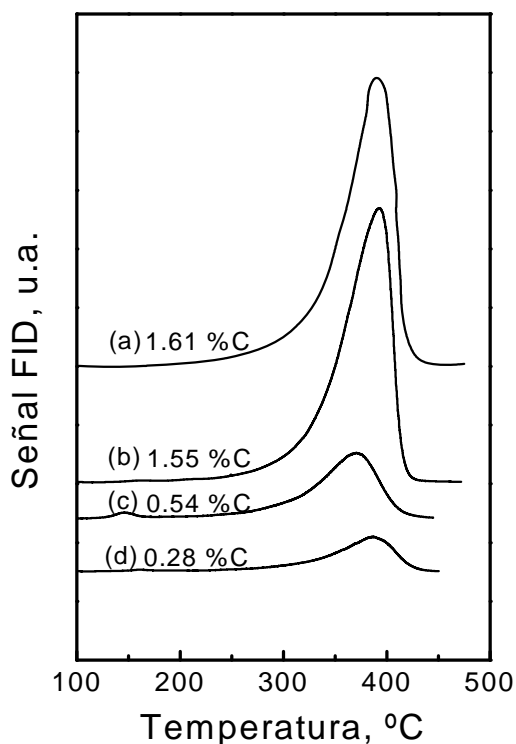


Figura 1. TPO Catalizador PtReGe0.1: (a): coqueado sin regenerar; (b) regenerado a 400.°C, 2.h; (c) regenerado a 400.°C, 6h; (d) regenerado a 500°C, 0..5h.

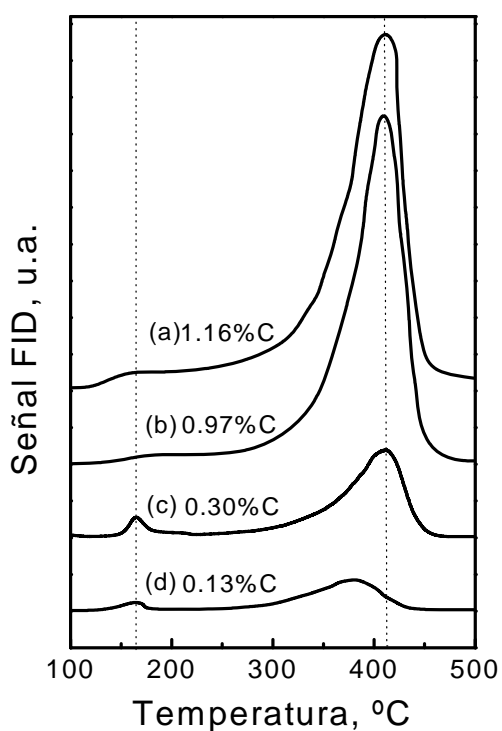


Figura 2. TPO Catalizador PtReSn/Al: (a): coqueado sin regenerar; (b) regenerado a 400°C, 2h; (c) regenerado a 400°C, 6h; (d) regenerado a 500°C, 0.5h.

Si analizamos el coque depositado en los catalizadores parcialmente quemados, (curvas (b), (c) y (d) de las Figuras 1 y 2 se observa una distribución del carbón similar a la de los catalizadores desactivados de partida, es decir, durante la eliminación del depósito carbonoso no existe una eliminación preferencial coincidente con el grado de hidrogenación del depósito, sino que se produce la eliminación simultánea del coque depositado en ambas funciones. También se observa que quemando 6 h a 400 °C, se consigue eliminar un 74% del depósito original de catalizador con Sn y un 85% del depósito original del catalizador con Ge, lo que reafirma que este es un carbón más fácil de eliminar de la superficie del soporte. Quemando a 500 °C, se consigue eliminar con mayor eficiencia y velocidad el coque depositado, alcanzándose en 30 min de quemado un nivel de coque aún menor que el que retiene un catalizador quemado 6 h a 400 °C.

La no selectividad en la eliminación del coque cuando se quema con O₂ es contradictorio a lo observado por Pieck y col. [13-16] quienes reportaron para los catalizadores PtRe y PtSn que el quemado con O₂ primeramente produce la eliminación de coque sobre la función metálica y luego el coque depositado sobre el soporte, es decir el quemado con oxígeno produce una eliminación selectiva del coque. La no concordancia de nuestros resultados podría deberse a dos causas: i) en la fase trimetálica (PtReSn o PtReGe) el Pt pierde capacidad de catalizar la oxidación del coque. ii) el coque depositado posee bajo grado de polimerización y por lo tanto su quemado es más fácil. Nótese que el máximo de quemado está a 350 °C para el catalizador PtReGe0.1 y a 410 °C para el PtReSn0.1 y que la mínima temperatura de quemado usada fue 400 °C. Por lo tanto, la temperatura usada fue lo suficientemente alta para quemar todos los tipos de coque presentes en los catalizadores.

b) Reacción de deshidrogenación de ciclohexano.

La Tabla 1, presenta los valores de conversión de ciclohexano (promedio de 12 valores) obtenidos con los catalizadores fresco, desactivado y parcialmente regenerados. Se observa el efecto nefasto de la deposición de coque sobre la actividad metálica (medida en deshidrogenación de CH). Esta cae un 70 % en el catalizador PtReSn0.1 y un 85% en el PtReGe0.1. En ambos catalizadores se observa que al incrementar el tiempo de quemado se produce un aumento de la actividad en deshidrogenación de CH que se debe a una eliminación progresiva del coque. Evidentemente, esto coincide con

los resultados de TPO donde se encontró que el quemado con oxígeno del coque no fue selectivo.

Tabla 1.

Actividad de la función metálica en deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores trimetálicos frescos, desactivados por coque y total o parcialmente regenerados.

Catalizador	Fresco	Coqueado		Regenerados			
Temp.Reg., °C	--	--		400		500	
Tiempo Reg	--	0 h	2 h	6 h	12 h	0,5 h	2 h
PtReSn0.1	40.2	12.3	16.1	36.2	41.6	40.9	41.7
PtReGe0.1	48.4	6.8	7.3	28.2	51.0	51.6)	52.4

Es notable que en ambos catalizadores se obtiene una mayor actividad que en el catalizador fresco. Esto indica una segregación del Sn y del Ge de la fase activa (Pt o PtRe).

A fin de evitar la segregación de los metales que componen la fase metálica algunos investigadores han usado ozono para eliminar el coque [17-19]. Debido a la alta reactividad del ozono, el quemado del coque se produce a menor temperatura y de esa forma es posible mantener la estructura de la fase metálica del catalizador. Lamentablemente, el quemado con ozono es una tecnología mas cara que la eliminación con oxígeno. También se ha usado el óxido nitroso con este mismo propósito [20].

2) Influencia del tratamiento térmico (650 °C) y de la oxiclорación.

a) *Caracterización por TPR.*

Las Figuras 3 y 4 presentan los perfiles de TPR de los catalizadores PtReSn0.3 y PtReGe0.3 respectivamente, sometidos a tratamiento térmico, luego del rejuvenecimiento con distintas concentraciones de cloro y del catalizador fresco.

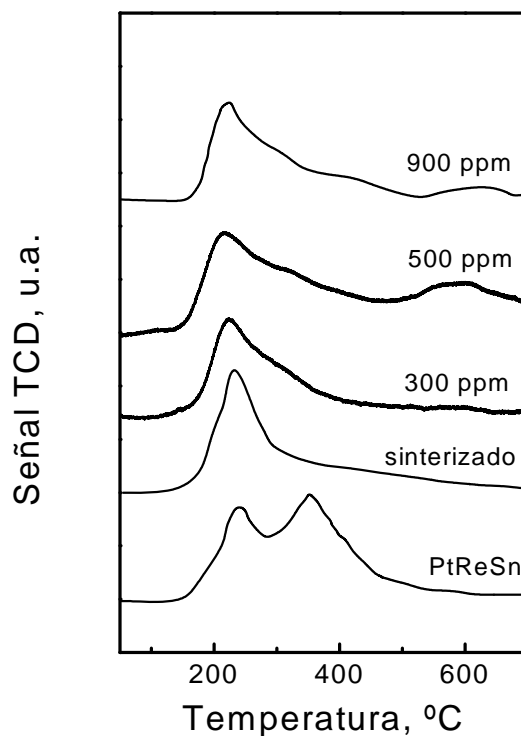


Figura 3. Perfiles TPR de los catalizadores PtReSn fresco, sinterizados y rejuvenecidos con distintas concentraciones de Cl.

La Figura 3 presenta los TPR del catalizador PtReSn0.3 fresco, tratado con aire a 650 °C durante 4 horas (sinterizado) y del catalizador sinterizado sometido a los tratamientos de rejuvenecimiento con 300, 530 y 900 ppm de cloro. La discusión del TPR del catalizador fresco ya ha sido discutida en el capítulo V, por lo tanto no se realizará aquí. Se observa que el catalizador sinterizado posee un solo pico de reducción a 250°C probablemente debido a la reducción del Pt y de las otras especies de Re y Sn en interacción. Es notable la desaparición del pico de reducción a 350 °C. Este pico fue atribuido a la reducción de especies de Re y Sn en interacción con el Pt, en el catalizador fresco. Si los óxidos de Sn, Re y Pt se segregan durante el tratamiento a altas temperaturas (650 °C) deberían reducirse a mayor temperatura, fenómeno que no es observado. Esto podría deberse a que como el TPR del catalizador sinterizado solo llega hasta 700°C no se observa la reducción de especies segregadas de Re y Sn que ocurrirían a mayor temperatura. Esta explicación es probable para el Sn pero no para el Re. Es conocido que el Sn puede formar aluminatos con la alúmina, que solo se reducen

a muy alta temperatura [21]. La no aparición del pico de reducción del Re segregado a alta temperatura podría indicar que este se reduce con el Pt a 250 °C. En la literatura el comportamiento del Re en catalizadores Pt-Re durante diferentes tratamientos a altas temperaturas es altamente controvertido. Mieville [22], quien realizó su trabajo con catalizadores preparados a partir de un precursor clorado de Pt, reportó que el grado de hidratación del soporte (alúmina) es un factor importante en la movilidad del Re. Si el catalizador se somete a temperaturas superiores a 300 °C, las especies de Re no pueden migrar para ser co-reducidos en el Pt. Wagstaff y Prins [23] obtuvieron la misma conclusión y especularon que el R_2O_7 hidratado es la especie de Re móvil. Isaac y Petersen [24] determinaron que la movilidad del Re no parece depender de la concentración de cloro en el soporte y si del grado de hidratación. Hilbrig y col. [25] mostraron que el grado de interacción Pt-Re está relacionado a la temperatura de calcinación de la muestra. Pieck y col. [26] observaron una variación en la interacción Pt-Re debido a diferentes contenidos de cloro, cuando aumentaban el contenido de cloro en el catalizador disminuía la interacción Pt-Re, este fenómeno fue atribuido a la formación de especies oxiclорadas de Pt y Re fuertemente unidas al soporte (alúmina). Similares resultado fueron reportados por Malet y col. [27] quienes demostraron que el cloro en atmósfera oxidante produce especies oxiclорadas de Pt y Re que se fijan fuertemente a la alúmina. De este modo, se inhibe la migración de las especies de Pt y Re y se obtiene un catalizador con alta dispersión metálica y bajos contenidos de aleación de metales.

Por el contrario, Michel y col. [28] demostraron que las especies oxiclорadas Pt y Re tienen una gran movilidad y su presencia conduce a la co-reducción del Pt y del Re. Por otro lado, Prestvik y col. [29] determinaron para el catalizador PtRe0.3 que al someterlos a tratamiento en corriente de aire a una temperatura superior a 520 °C, la pérdida de cloro induce a un incremento en la movilidad de las especies de óxido de Re que pueden migrar a los centros de reducción del Pt y ser reducidos a menores temperaturas (300-500 °C). Las contradicciones observadas en la literatura en parte son justificadas por lo diferentes contenidos de cloro usados por cada grupo de investigadores y por las diferentes temperaturas de calcinación usadas. Ninguno de ellos ha trabajado a temperaturas tan altas como nosotros (650 °C). Esta temperatura lleva a una caída del tenor de cloro del catalizador desde un 0.9 % a menores inferiores a 0.3 % de cloro. El trabajo de Isaac y Petersen [24] solo variaron la concentración de cloro

desde 0.64 a 0.59 % por lo tanto concluyeron que en ese rango de trabajo el tenor de cloro no influye la movilidad de las especies de Re. La explicación mas razonable del efecto el tratamiento térmico sobre la fase metálica es que se produce la formación de especies oxidadas de los tres metales que componen la fase metálica y una gran perdida de cloro. El Sn forma aluminatos de alúmina que se reducen a alta temperatura (fuera del rango del TPR), el Re debido a la baja cantidad de cloro forma especies de Re_2O_7 que migran sobre el soporte para co-reducirse con el Pt. Esta explicación es concordante con la aparición del pico de reducción a 600 °C en las muestras oxilcoradas. Puede observarse en la Figura 3 que los tratamientos con cloro aumentan o favorecen la aparición de un pico en la zona intermedia de reducción (300-500°C) probablemente debido a la reducción de especies de Re y Sn en interacción con el Pt. También se observa un pico a 600°C atribuido al Re segregado, esto puede deberse a la formación de especies oxiclорadas de Re que se fijan al soporte y se reducen a una temperatura de reducción característica del Re monometálico.

La Figura 4 presenta los TPR del catalizador PtReGe0.3 fresco, tratado a 650°C durante 4 horas en aire (sinterizado) y del catalizador sinterizado tratado con diversos contenidos de Cl (300, 530 y 900 ppm).

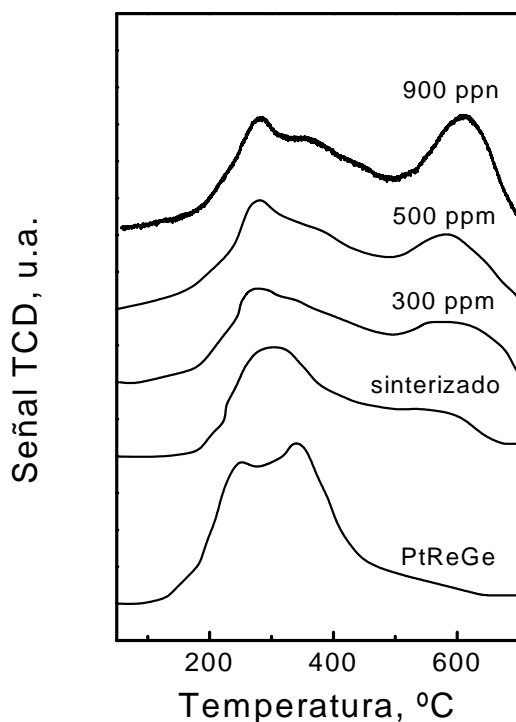


Figura 4. Perfiles TPR de los catalizadores PtReGe fresco, sinterizado y rejuvenecido con distintas concentraciones de Cl.

Se observa que el tratamiento de sinterización produce una desaparición del pico a 360°C debido a la reducción de especies de Ge y Re en interacción con el Pt y que al aumentar la concentración de cloro en los tratamientos de rejuvenecimiento incrementa el tamaño del pico de reducción a 600°C correspondiente a especies segregadas de Re y Ge. Por otro lado, las especies en interacción con el Pt (zona de reducción 300-500 °C) se incrementan cuando se trata el catalizador sinterizado con Cl. Es decir, se observa básicamente el mismo tipo de comportamiento que con el catalizador anterior.

b) Caracterización por TPD de piridina.

La Figura 5 presenta los perfiles de desorción a temperatura programada de piridina del catalizador PtReSn0.3 sinterizado, del catalizador sinterizado mas los tratamientos de rejuvenecimiento con distintas ppm de cloro y del catalizador fresco. El tratamiento de sinterización produce pérdida de cloro del catalizador que se traduce en una disminución de la acidez, además modifica la interacción de los óxidos metálicos con el soporte (resultados de TPR). Se observa que el tratamiento de rejuvenecimiento incrementa la acidez y que este incremento es mayor al aumentar las ppm de cloro en el rejuvenecimiento.

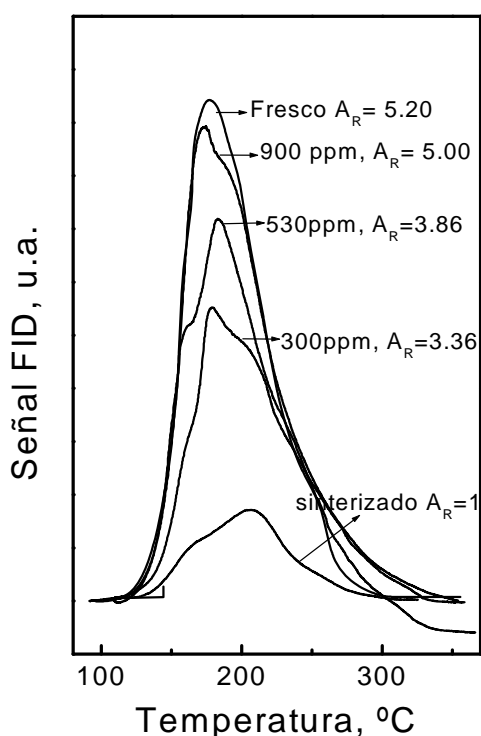


Figura 5. Perfiles TPD de los catalizadores PtReSn sinterizado , regenerados con distintas concentraciones de cloro y del catalizador fresco.

La Figura 6 presenta los perfiles de desorción a temperatura programada del catalizador PtReGe0.3 sinterizado, del catalizador sinterizado mas los tratamientos de rejuvenecimiento con distintas ppm de Cl y del catalizador fresco.

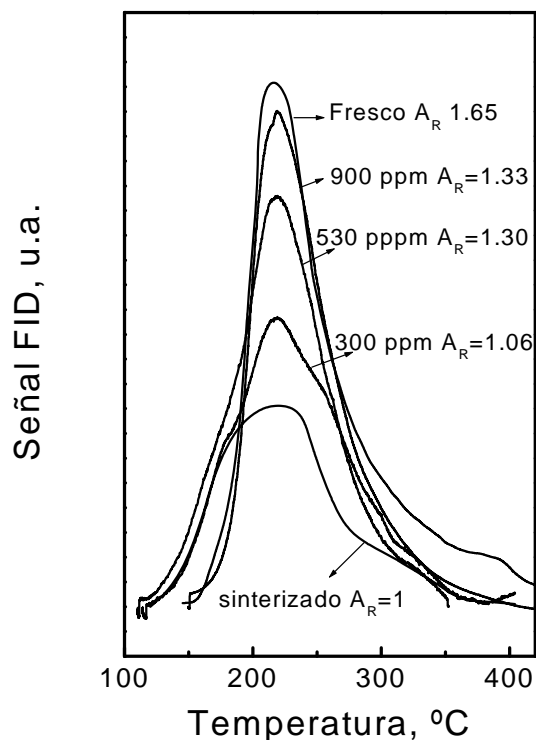


Figura 6. Perfiles TPD de los catalizadores PtReGe sinterizado y regenerados con distintas concentraciones de Cl.

Resultados similares se reportaron para el catalizador PtReGe0.3. En ambos casos el comportamiento se explica considerando que el tratamiento de rejuvenecimiento incrementa la cantidad de cloro del catalizador, cuanto mayor es la concentración de cloro en la fase gas mayores la adsorción de cloro del catalizador y mayor es su acidez.

c) Reacción de Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano.

La Tabla 2 muestra las conversiones en las reacciones de deshidrogenación a ciclohexano e hidrogenólisis a ciclopentano para los catalizadores PtReSn fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distintas ppm de cloro.

Tabla 2.

Actividad de la función metálica en deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano de los catalizadores PtReSn0.3 fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distintos porcentajes de Cl.

Catalizador	DHC (%)	HCP (%)
PtReSn 0.3 (fresco)	27.4	3.2
PtReSn 0.3 (sinterizado)	49.0	10.5
PtReSn 0.3 rejuvenecido 300 ppm Cl	49.2	9.9
PtReSn 0.3 rejuvenecido 530 ppm Cl	48.9	4.8
PtReSn 0.3 rejuvenecido 900 ppm Cl	49.4	0.0

La Tabla 3 muestra las conversiones en las reacciones de deshidrogenación a ciclohexano e hidrogenólisis a ciclopentano para los catalizadores PtReGe fresco, sinterizado y rejuvenecidos.

Tabla 3.

Actividad de la función metálica en deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano de los catalizadores PtReGe0.3 fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distintos porcentajes de Cl.

Catalizador	DHC (%)	HCP (%)
PtReGe 0.3	20.3	2.5
PtReGe 0.3 sinterizado	41.5	12.5
PtReGe 0.3 rejuvenecido 300 ppm Cl	41.1	11.8
PtReGe 0.3 rejuvenecido 530 ppm Cl	41.5	5.5
PtReGe 0.3 rejuvenecido 900 ppm Cl	43.3	0.0

Es importante recordar que la fase activa para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano es el Pt y que para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es el Pt-Re la fase más activa. Se observa que el tratamiento de sinterización produce un incremento en la actividad de deshidrogenación de CH e hidrogenólisis de CP tanto en el catalizador PtReGe0.3 como en el catalizador PtReSn0.3. Esto puede deberse a la segregación del Sn y del Ge de la fase activa; además hay una migración del Re hacia el Pt, formando ensambles Pt-Re como se observó en los TPR, esta migración no afecta a la deshidrogenación de ciclohexano como se demostró en los capítulos previos, donde se reportó que la actividad de los catalizadores Pt-Re con distintos contenidos de Re

poseen una actividad deshidrogenante ligeramente menor que el Pt. Estos resultados están de acuerdo con los TPR donde se señaló que la sinterización producía una segregación de las especies de Ge y Sn del Pt debido a que las especies de reducción en la zona intermedia habían desaparecido o reducido su tamaño.

El aumento en la hidrogenólisis de ciclopentano del catalizador sinterizado se explica considerando la segregación del Ge y del Sn de la fase activa. Además la sinterización produce un aumento de la interacción PtRe (ver TPR).

Se observa que los tratamientos de oxiclорación prácticamente no modifican la actividad en deshidrogenación de CH, lo cuál es lógico debido a que el Re influye poco sobre la actividad del Pt, mientras que la actividad hidrogenolítica disminuye. Esto indicaría que la oxiclорación produce una pequeña migración del Ge y del Sn hacia el Pt. Esta pequeña migración puede notarse por el incremento de la zona media (300-500 °C) de reducción en los TPR. Además, como los muestran los TPR parte de Re se segrega por los tratamientos de oxiclорación que como consecuencia disminuyen la actividad de esta fase bimetalica. Estos resultados son concordantes con los de Pieck y col. [26] quienes analizaron la influencia del cloro en catalizadores Pt-Re en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano y determinaron que el cloro inhibe la interacción Pt-Re y por lo tanto disminuye la hidrogenólisis.

d) Reacción de n-pentano.

Las Tablas 4 y 5 muestran la actividad de la función ácida evaluada en la reacción de isomerización de nC₅ para los catalizadores PtReSn0.3 y PtReGe0.3 fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distinto porcentaje de cloro, respectivamente.

Tabla 4.

Actividad de la función ácida en la isomerización de n-pentano a los 240 minutos de reacción de los catalizadores PtReSn0.3 fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distinto porcentaje de Cl.

Catalizador	X, %	SiC ₅ , %	C ₁ , %	C ₃ , %
PtReSn 0.3	38.1	40.7	0.2	0.43
PtReSn 0.3 sinterizado	4.2	57.1	37.4	8.7
PtReSn 0.3 rejuvenecido 300 ppm Cl	11.4	20.4	16.1	4.0
PtReSn 0.3 rejuvenecido 530 ppm Cl	13.5	24.6	14.7	4.0
PtReSn 0.3 rejuvenecido 900 ppm Cl	15.2	29.0	15.8	3.9

X: Conversión de nC₅.

SiC₅: selectividad a C₅.

C₁, %: porcentaje a C₁.

C₃, %: porcentaje a C₃.

Tabla 5.

Actividad de la función ácida en la isomerización de n-pentano a los 240 minutos de reacción de los catalizadores PtReGe0.3 fresco, sinterizado y rejuvenecidos con distinto porcentaje de Cl.

Catalizador	X, %	SiC ₅ , %	C ₁ , %	C ₃ , %
PtReGe 0.3	33.4	39.6	0.12	0.13
PtReGe 0.3 sinterizado	5.3	44.1	27.4	8.1
PtReGe 0.3 rejuvenecido 300 ppm Cl	11.7	48.7	8.9	2.9
PtReGe 0.3 rejuvenecido 530 ppm Cl	16.1	49.1	5.5	2.4
PtReGe 0.3 rejuvenecido 900 ppm Cl	20.0	53.2	9.4	2.9

X: Conversión de nC₅.

SiC₅: selectividad a C₅.

C₁, %: porcentaje a C₁.

C₃, %: porcentaje a C₃.

Se observa en las Tablas 4 y 5 que el catalizador sinterizado posee una baja actividad (conversión) respecto al catalizador fresco tanto en el catalizador PtReGe0.3 como en el catalizador PtReSn0.3.

Esto se debe a que el tratamiento de sinterización produce pérdida de cloro y por lo tanto la disminución de la acidez del catalizador. Debe recordarse que la reacción de isomerización de nC₅ es controlada por la función ácida. Los valores de selectividad a

iC_5 son mayores que la del catalizador fresco. Esto se explica considerando la baja actividad del catalizador sinterizado y por que los sitios de acidez fuerte son eliminados durante el tratamiento de sinterización. Los sitios de acidez fuerte son los responsables de las reacciones de craqueo. La mayor selectividad a metano se debería a la mayor capacidad hidrogenolítica del catalizador sinterizado. Esto concuerda con las evidencias aportadas por los TPR y los datos de las Tablas 2 y 3. Es decir, durante la sinterización la fase metálica se enriquece en Re y segrega los elementos inactivos (Sn, Ge) que son los que destruyen los ensambles de Pt-Re. Estos ensambles son los responsables de las reacciones de hidrogenólisis.

La baja conversión de los catalizadores rejuvenecidos podría explicarse por la menor acidez de estos últimos (ver TPD de piridina Figura 5 y 6). A medida que aumenta el tenor de cloro en el tratamiento de rejuvenecimiento se observa un aumento de la conversión debido a la mayor acidez y de la selectividad a isómeros de C_5 . Debe recordarse que la isomerización es una reacción bifuncional controlada por la función ácida. El aumento de acidez no llega a restaurar los valores de actividad del catalizador fresco. Nótese, que la acidez total de los catalizadores rejuvenecidos es menor que la del catalizador fresco (Figuras 5 y 6). Estas diferencias de acidez no alcanzan para justificar las diferencias de actividad observadas tanto en conversión como en selectividad a $i-C_5$.

Probablemente este fenómeno se deba a una mayor deposición de coque de los catalizadores rejuvenecidos y a un desbalance en la relación función metálica/función ácida del catalizador.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados de deposición de coque durante la reacción de coqueo con ciclopentano los catalizadores PtReSn son más estables que los catalizadores PtReGe.

La temperatura de regeneración tiene una gran influencia sobre la efectividad del tratamiento de quemado. Son necesarias mas de 6 h para eliminar el coque a 400 °C con una corriente diluida en oxígeno mientras a 500 °C todo el coque se elimina en 1 h. En ambos casos la regeneración conduce a la segregación de los componentes de la función metálica. Esto se revela por la mayor actividad en deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores trimetálicos regenerados comparados con los catalizadores frescos.

Los resultados de TPR muestran que el tratamiento a 650 °C modifica severamente la fase metálica, segregando al Pt de los otros componentes. Esta segregación es confirmada por los resultados de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano. Los tratamientos de rejuvenecimiento realizados (Cl/aire, alta temperatura) no lograron restaurar la función metálica original.

Como puede deducirse de los TPD de piridina los tratamientos de oxiclорación casi recuperan la acidez original de los catalizadores. No obstante, los resultados de isomerización de n-C₅ mostraron que el balance entre ambas funciones es diferente al la de los catalizadores frescos.

Bibliografía.

- [1] Cooper, B.J.; Trimm, D.L. In *Catalyst Deactivation*; Delman, B., Froment, G.F. Eds., Elsevier: Amsterdam(1980) 63.
- [2] S.C. Fung and Querini. *J. Catal* 138 (1992) 240.
- [3] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal et R. Laurel, in “Catalyst Deactivation”, B. Delmon et G.F. Froment (eds) Elsevier Publ. Co., Amsterdam(1980) 53.
- [4] J. Babier, *Appl. Catal* 23 (1986) 225.
- [5] J. M. Parera, R. Verderone, C.A. Querini, *Stud Surf. Sci. Catal.* 34 (1987) 135
- [6] N.S. Figoli, “Coque formation on Metal surfaces”, L.F. Albright et R. T. Baker (eds). A.C.S. Symposium series N°202 (1982) 239.
- [7] J. Margitfalvi, S. Göbölös, E. Kwqysser, M. Hededus, F. Nagy, L. Koltai. *Reaction Kinet. Catal. Letter* 24 (1984) 315.
- [8] J. Babier, *Stud surf Sci Catal* 34 (1987) 1.
- [9] J. L. Carter, G.C. Mc Vicken, M. Weissman, W.S. Lmak, J. H. Sinfelt. *Appl. Catal.* 3 (1982) 327.
- [10] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. Beltramini et E.E. Martinelli, *Appl Catal* 5 (1983) 33.
- [11] J. Babier, P. Marecot, N. Martín, L. E. Lassa, R. Maurel. *Stud. Surf. Sci. Catal* 6 (1980) 53.
- [12] J. Babier, G. Corro, Y. Zhang, *Appl Catal* 16 (1985) 169
- [13] C. L. Pieck, C.A. Querini, J.M. Parera. *Appl. Catal. A: General* 165 (1997) 207.
- [14] C.L. Pieck, C.A. Querini, J.M. Parera. *Appl. Catal. A.* 165 (1997) 207.
- [15] C. L. Pieck, E. C. Jablonski, J. M. Parera. *Appl. Catal. A.* 70 (1991) 19.
- [16] C. L. Pieck, C. R. Vera, C. A. Querini, J. M. Parera. *Appl. Catal. A.* 278 (2005) 173.
- [17] C.L. Pieck, E. L. Jablonski, J.M. Parera. *Stud. Surf Sci Catal* 88 (1994) 289.
- [18] R.G. Coopertwaite, G.J. Hutchings, P. Johnston, S.W. Orchard. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 644.
- [19] G.H. Hutchings, R.G. Coopertheaite, T Themistocleous, G.A. Fouds, A. S. Bielovitch, B. S. Loots, G. Nowitz, P van Eck. *Applied Catal.* 34(1987) 153.
- [20] G.J. Hutchings, H. Cominos, R.G. Copperthuitc, L.J. van Rensburg, R. Hunter, T. Themistocleous. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 185 (3) (1989) 633.

- [21] R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, CR Acad. Sci. Paris Ser. C 281 (1975) 159.
- [22] R.L. Mieville, J. Catal. 87 (1984) 437.
- [23] Wagstaff and Prins, J. Catal. 50 (1979) 434.
- [24] B.H. Isaac and Petersen, J. Catal. 77 (1982) 43.
- [25] F. Hilbrig, C.G., Michel and G.L. Haller, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9893.
- [26] C.L. Pieck, P. Marecot, J.M. Parera, J. Babier, Appl. Catal. A: General, 126 (1995) 153.
- [27] P.Malet, G. Munvera and A. Caballero, J. Catal. 115 (1989) 567.
- [28] C.G. Michel, W.E. Bambrick and R.H. Evel, Fuel Proc. Technol. 35 (1993) 159.
- [29] R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande and A. Holmen, J. Catal. 174 (1998) 119.

Conclusiones

Catalizadores bimetalicos:

El agregado de un segundo metal (Re, Sn, Ge) al catalizador monometálico de Pt modifica no solo la fase metálica sino también la función ácida.

El Sn y el Ge producen similares modificaciones a la fase metálica, es decir, una disminución marcada de la capacidad de deshidrogenación e hidrogenólítica del Pt.

En el caso del Sn su aumento produce una caída lineal de la capacidad de quimisorber CO con la actividad en deshidrogenación de CH, mientras que el Ge no guarda tal linealidad.

El agregado de Re modifica en menor medida la capacidad de deshidrogenación del CH que los otros metales estudiados y la capacidad hidrogenólítica se incrementa al agregar Re.

Las modificaciones que se producen en la función ácida dependen del metal agregado. El Re y el Ge modifican la distribución de la fuerza ácida, favoreciendo la formación de sitios de menor fuerza ácida pero manteniendo casi constante la acidez total del catalizador.

El Sn no solo produce una distribución de la fuerza ácida sino que también disminuye la acidez total.

Catalizadores trimetalicos de PtReSn:

La acidez disminuye con el incremento del contenido de Sn, siendo los sitios ácidos fuertes y débiles los más afectados.

El agregado de Sn también afecta la función metálica dado que disminuye la actividad en deshidrogenación e hidrogenólisis.

Los resultados obtenidos en experiencias a baja presión (reacciones test de n-C₅ y n-C₇) mostraron que la adición de Sn a los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃, especialmente en pequeñas cantidades, mejoran la estabilidad, actividad y selectividad del catalizador.

Las experiencias a alta presión (n-C₇) muestran que el agregado de Sn mejora la estabilidad de los catalizadores PtRe. A mayor porcentaje de Sn agregado, mayor es la estabilidad.

El Sn modifica la relación iC_7 /aromáticos y el rendimiento líquido (menor producción de gases) debido a que cambia la acidez total y distribución de la fuerza ácida de los catalizadores de PtRe.

El Sn y la sulfuración de los catalizadores PtRe modifican la fase metálica, afectando la reacción de deshidrogenación y principalmente la reacción de hidrogenólisis. Estas modificaciones se traducen en una menor producción de metano y benceno.

En las condiciones de trabajo empleadas el catalizador de PtRe sulfurado fue el más estable.

Catalizadores trimetálicos PtReGe:

El agregado de Ge produce modificaciones de ambas funciones catalíticas.

Las modificaciones sobre la función metálica se traducen en una disminución de la capacidad deshidrogenante y del número de ensambles específicos para hidrogenólisis.

El Ge transforma los sitios de acidez fuerte en sitios de acidez media y débil. Este efecto produce, en la reacción de reformado de nC_7 , una menor formación de gases y un aumento en la capacidad de producción de isoparafinas.

El Ge disminuye la formación de aromáticos mejorando la relación iC_7 /Aromáticos. Además, disminuye la formación de coque. Por lo tanto, son catalizadores más estables.

Pequeños contenidos de Ge, del orden de 0,1%, han resultado ser los más efectivos para mejorar las propiedades del catalizador. Cargas superiores producen un desbalance de las funciones activas no conveniente y la segregación del Ge.

La adición de 0,1% de Ge al bimetálico Pt-Re, tiene un efecto similar al del proceso de sulfurización, en cuanto a eliminación de hidrogenólisis se refiere, pero da catalizadores más estables y de mejor rendimiento líquido y producción de isómeros que el catalizador bimetálico sulfurado.

Estudios de regeneración de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃:

La temperatura de regeneración tiene una gran influencia sobre la efectividad del quemado. Son necesarias más de 6 h para eliminar el coque a 400 °C con una corriente diluida en oxígeno mientras que a 500 °C todo el coque se elimina en 1 h.

En ambos casos la regeneración conduce a la segregación de los componentes de la función metálica. Esto se revela por la mayor actividad en deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores trimetálicos regenerados comparados con los catalizadores frescos.

Estabilidad de los catalizadores trimetálicos:

Los resultados de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano muestran que el tratamiento a 650 °C modifica severamente la fase metálica, segregando al Pt de los otros componentes.

Los tratamientos de rejuvenecimiento realizados (cloro/aire, alta temperatura) no lograron restaurar la función metálica original.

Los TPD de piridina muestran que los tratamientos de oxiclорación producen una recuperación casi total de la acidez original de los catalizadores. No obstante, los resultados de isomerización de n-C₅ mostraron que el balance entre ambas funciones es diferente a la de los catalizadores frescos.