



ESTUDIO DE CATALIZADORES MODIFICADOS CON LANTANO EN LA REACCIÓN DE CRAQUEO DE PENTANO

Salinas, Emilio

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET

Director: Tonutti, Lucas Gabriel

Área: Ingeniería

Palabras claves: Lantano, Zeolita beta, Acidez

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son catalizadores sólidos ácidos ampliamente estudiados y empleados en la industria por su elevada versatilidad. Una de sus propiedades más relevantes es su capacidad de intercambio iónico, preservando su estructura característica. Esto puede aprovecharse para modificar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos y, con ello, la actividad catalítica. En particular, la incorporación de lantano resulta de interés por su elevado efecto de polarización sobre sitios ácidos cercanos y por la posibilidad de formar sitios Brønsted adicionales por hidrólisis. Esto ha sido estudiado ampliamente en faujasitas (Carvajal, 1990), donde se ha observado un incremento en la cantidad de sitios ácidos de Brønsted, un aumento en la fuerza ácida y una mejora en la estabilidad. Además de técnicas de caracterización tradicionales, estas modificaciones pueden ser evaluadas mediante reacciones test, entre las cuales las reacciones de craqueo de alcanos se encuentran ampliamente estudiadas, y son particularmente útiles para comparar sólidos con elevada fuerza ácida (Guisnet, 2018). En el presente trabajo se estudiaron catalizadores de zeolitas con lantano incorporado en la reacción de craqueo de n-pentano, en condiciones tales que el mecanismo es monomolecular para facilitar su seguimiento (Fig. 1). Este consiste en la formación de iones carbonio por adsorción sobre un sitio ácido (A, B) que por su alta inestabilidad luego desproporcionan, pudiendo dar lugar a un alcano y un carbenio inferior (craqueo primario) o bien a hidrógeno molecular y un carbenio pentilo (deshidrogenación). La desorción de los carbenios en ambos casos produce alquenos y restituye el sitio ácido. Adicionalmente, los pentenos generados por deshidrogenación pueden a su vez craquearse para producir secundariamente eteno y propeno (craqueo secundario).

Título del proyecto: DISEÑO Y SÍNTESIS DE CATALIZADORES ÁCIDOS MESOPOROSOS Y SU EMPLEO EN REACCIONES DE APROVECHAMIENTO DE BIOMASA EN BIO/REFINERÍAS.

Instrumento: CAI+D CÓDIGO 50620190100153LI.

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: UNL

Director: Dr. Bruno Dalla Costa





Encuentro de Jóvenes Investigadores

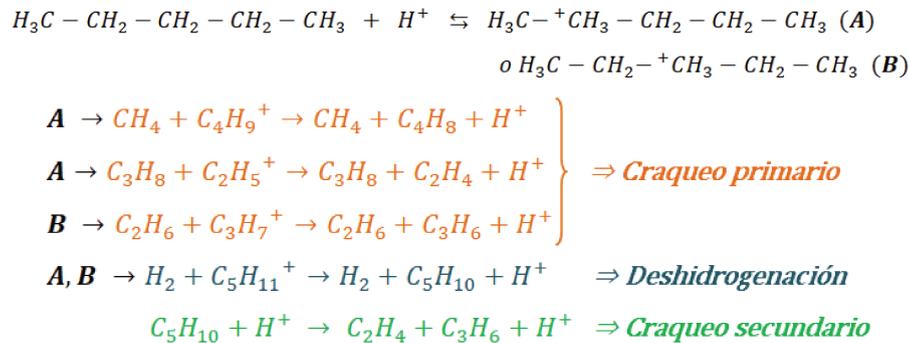


Figura 1. Esquema simplificado de reacciones de craqueo de n-pentano.

OBJETIVOS

Analizar la influencia de la incorporación de lantano en una zeolita beta sobre sus propiedades texturales y ácidas, y su correlación con la actividad catalítica en el craqueo monomolecular de n-pentano.

METODOLOGÍA

Una zeolita beta comercial en su forma amónica (CP814E, Si/Al = 12,5) fue sometida a intercambio iónico con soluciones de $La(NO_3)_3$ (10 ml solución/g zeolita, 80 °C, 2,5 h) en distintas concentraciones. La suspensión fue luego filtrada, lavada, secada en estufa y calcinada a 550 °C (1,5 °C/min) por 2 h para lograr la forma protónica. Los catalizadores fueron denominados LaBEA(#), donde # representa la concentración molar de $La(NO_3)_3$ empleada. Adicionalmente, se calcinó una porción del material de partida, que fue denominado HBEA, y se prepararon sólidos por doble intercambio y calcinación, LaBEA(2x#) fueron intercambiadas ambas veces con $La(NO_3)_3$, mientras que LaHBEA(0,1;0,3) fue intercambiada primero con $La(NO_3)_3$ 0,1 M y luego con NH_4NO_3 0,3 M. Las propiedades texturales fueron determinadas empleando sortimetría de nitrógeno, la cristalinidad por difracción de rayos X (XRD), la composición elemental mediante fluorescencia de rayos X (ED-XRF) y las propiedades ácidas por desorción a temperatura programada (TPD) y espectroscopía infrarroja (FTIR), utilizando en ambos casos piridina como molécula sonda, saturando a 150 °C por 1 hora y evacuando luego el exceso a 150 °C por 1 hora.

La reacción de craqueo n-pentano fue realizada en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, cargado con 10 mg del catalizador, previamente prensado y tamizado (fracción 40-80 mesh) mezclado con cuarzo molido, igualmente tamizado, hasta completar 100 mg. La alimentación fue de n-pentano diluido en N_2 (3,5 mol%), manteniendo un caudal constante de 40,7 ml min^{-1} . Los productos fueron analizados mediante GC, utilizando una columna ZB-1 y un detector de ionización de llama (FID). Cada catalizador fue evaluado a 480, 490 y 500°C y la conversión de penteno se mantuvo por debajo de 5% para operar como reactor diferencial. La velocidad de craqueo primario se calculó a partir de la producción de alcanos, la velocidad de craqueo secundario se obtuvo de la producción de eteno y propeno en exceso por sobre lo correspondiente al craqueo primario. La velocidad de deshidrogenación se calculó como la





producción de penteno más la tasa de craqueo secundario. Las velocidades fueron normalizadas por la cantidad de sitios Brønsted disponibles.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran las propiedades resultantes de los catalizadores. Se observan sutiles disminuciones en el área y el volumen de los poros y en la cristalinidad al aumentar el grado de intercambio. Estas se explican en parte por el aumento de la densidad de la red causada por los cationes La^{3+} . Por otro lado, el intercambio iónico fue sucesivamente más ineficiente cuando mayor fue la concentración de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ empleada, acercándose al 50% de incorporación cuando se empleó solución 0,1 M, representando un 250% de equivalentes de lantano referidos al amonio en la zeolita de partida (es decir, 150% en exceso). Además, el doble intercambio con $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ no condujo a un contenido mucho mayor, mientras que un segundo intercambio con NH_4NO_3 removió la mayor parte del lantano incorporado en la primera etapa.

Tabla 1. Propiedades de los materiales estudiados.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Cristalinidad (%)	La/Al (mol/mol)	Intercambio (%)	Sitios ácidos (mmol g^{-1})	Sitios Brønsted (%)
HBEA	624	0,519	99,1	--	--	1,12	77
LaHBEA(0,1,0,3)	604	0,619	87,3	0,024	7,2	1,08	63
LaBEA(0,017)	642	0,531	91,6	0,095	28	1,14	59
LaBEA(0,10)	569	0,483	78,4	0,159	48	1,20	57
LaBEA(2x0,10)	539	0,422	80,7	0,173	52	1,04	51
LaBEA(2x0,25)	534	0,592	78,0	0,197	59	0,84	64

Las velocidades de reacción de craqueo de n-pentano se muestran en la Fig. 2. Se observa que un pequeño porcentaje de La^{3+} incrementa la actividad, pero luego mayores grados de intercambio dan sucesivamente menores velocidades, con un punto de inflexión aproximadamente en un 50% de lantano, luego del cual hay un decrecimiento más abrupto. Por otra parte, en cuanto a la selectividad, se observa una tendencia similar con el aumento del contenido de lantano, tanto en el craqueo primario como en el secundario.

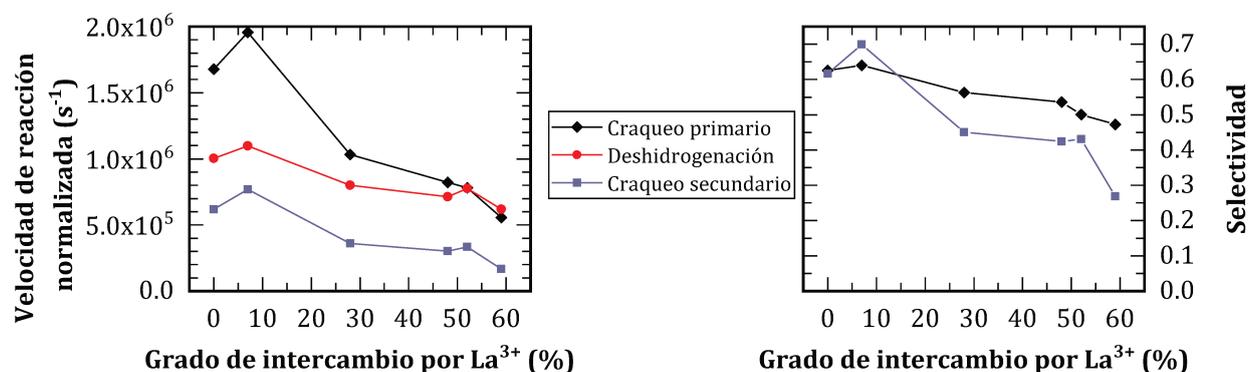


Figura 2. Velocidad de reacción y selectividad en función del porcentaje de lantano.



Encuentro de Jóvenes Investigadores

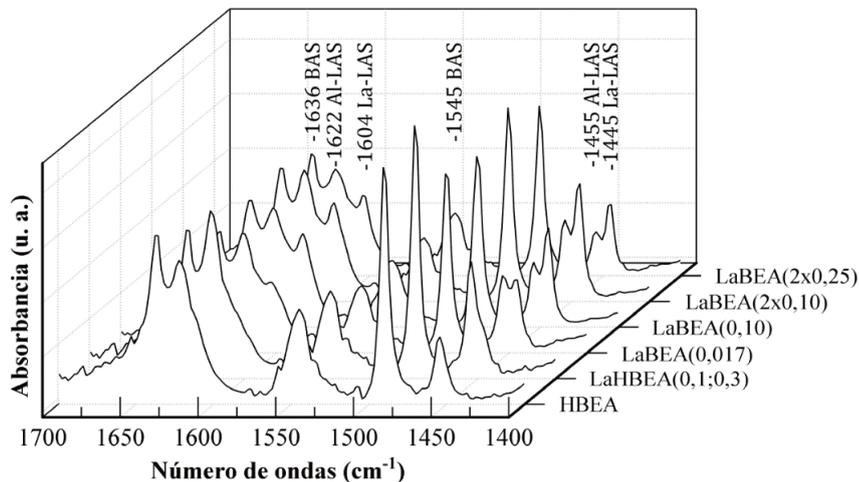


Figura 3. Espectros FTIR de los catalizadores luego de adsorber

Mediante TPD de piridina se determinaron cantidades similares de sitios ácidos en los catalizadores, con valores menores en los doblemente intercambiados (Tabla 1). Los espectros FTIR luego de adsorber piridina (Fig. 3) muestran las bandas características asociadas a sitios ácidos de Brønsted (1545 y 1636 cm^{-1}) y de Lewis, y de estos últimos los que corresponden al aluminio (1455 y 1622 cm^{-1}) y al lantano (1445 y 1604 cm^{-1}).

Se puede observar que, a mayor cantidad de lantano, más elevados son los picos correspondientes a los sitios de este compuesto, pudiéndose notar que el HBEA no posee lantano. Como se ve en la tabla 1, la proporción de sitios Brønsted disminuye inicialmente con la incorporación de lantano por la sustitución de protones de múltiples sitios para $\text{La}/\text{Al} < 0,125$, para luego incrementarse a mayores grados de intercambio debido a la generación de sitios por hidrólisis.

CONCLUSIONES

Mediante intercambio iónico se lograron zeolitas *BEA cuyos cationes de compensación fueron reemplazados entre un 5 y un 60% por cationes La^{3+} . Dicha incorporación no cambió sustancialmente la cantidad de sitios ácidos, pero afectó considerablemente la proporción de sitios Brønsted y Lewis. Bajos grados de incorporación crearon sitios Lewis a expensas de los sitios Brønsted de la zeolita, pero a mayores grados la proporción de sitios Brønsted aumentó nuevamente.

La incorporación de una pequeña cantidad de lantano afecta mayormente los sitios débiles, reduciendo la cantidad total de sitios, pero incrementando la capacidad de craqueo. Intercambios de entre el 25 y el 50% de los sitios da lugar a una zeolita con mayor proporción de sitios de fuerza moderada y, por lo tanto, menor actividad hacia el craqueo de pentano. Finalmente, incorporaciones mayores de La^{3+} conllevan una mayor pérdida de sitios fuertes y con ello una caída abrupta tanto en la velocidad de craqueo como la de deshidrogenación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- R. Carvajal, P.-J. Chu, J.H. Lunsford, 1990.** The role of polyvalent cations in developing strong acidity: A study of lanthanum-exchanged zeolites, *Journal of Catalysis* 125, pp. 123–131.
- M. Guisnet, & L. Pinard, 2018.** Characterization of acid-base catalysts through model reactions, *Catalysis Reviews* 60, pp. 337-436.

