

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR ESTRUCTURADO PARA SER USADO INDUSTRIALMENTE EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS

Cornaló, Juan Carlos

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL

Director/a: Bocanegra, Sonia
Codirector/a: Ballarini, Adriana

Área: Ingeniería

Palabras claves: Catalizador estructurado, Aluminato de magnesio, Deshidrogenación

INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica los procesos más importantes usados para deshidrogenación directa de parafinas como propano y butano para obtener las olefinas correspondientes son de tipo estructurado. Por ejemplo, los procesos UOP-Oleflex y UOP-Pacol emplean catalizadores estructurados en forma de esferas. Estos procesos de deshidrogenación proveen olefinas como propeno y butenos que son intermediarios muy valiosos para la obtención de polímeros, alcoholes, ácidos, aditivos para combustible, etc. Por lo tanto, se pretende desarrollar un catalizador estructurado esférico basado en materiales de alta eficiencia catalítica en la deshidrogenación directa de parafinas y con un método de preparación que facilite su desarrollo a escala industrial.

OBJETIVOS

- Preparar un catalizador basado en esferas de un material compacto como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a las cuales se las recubrirá con una capa delgada de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) y se le adicionarán metales como Pt y Sn, materiales que en estudios previos han demostrado alta eficiencia catalítica en la deshidrogenación de n-butano.
- Desarrollar un método de recubrimiento de las esferas con el MgAl_2O_4 , basado en suspensiones de polvo de este material con diversos aditivos, que sea adecuado para escalar el proceso a nivel industrial.

Título del proyecto: Desarrollo de soportes estructurados novedosos para catalizadores metálicos usados para deshidrogenación de alcanos y para reformado seco de gas natural
Instrumento: CAI+D 2020. Código: 50620190100122LI.
Año convocatoria: 2020
Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral
Director: Sergio de Miguel

METODOLOGÍA

Preparación, caracterización y ensayos de reacción de los catalizadores en polvo

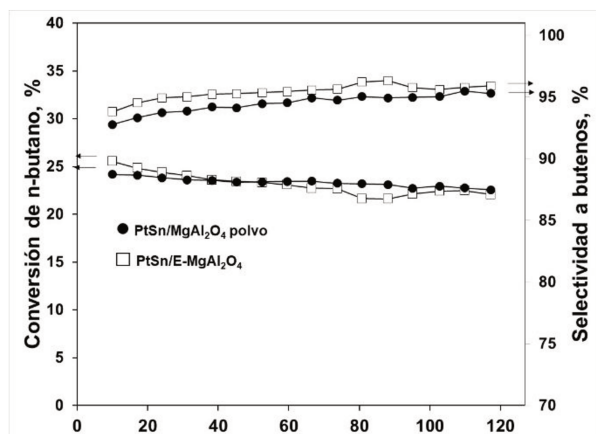
Se prepararon catalizadores de Pt (0,3 %) y Pt(0,3%)Sn(0,3 %) soportados en polvo de MgAl_2O_4 el cual fue obtenido por método de co-precipitación de nitratos de aluminio y de magnesio con carbonato de amonio. Se eligió este método de síntesis ya que se obtiene un sólido puro de bajo tamaño de partícula y alta superficie específica, adecuado para la preparación de una suspensión. El tamaño de partícula medido por difracción láser en suspensión acuosa del sólido resultó de 1,8 micrones, y su superficie específica medida en equipo de adsorción volumétrico estático de $191,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Para preparar los catalizadores se impregnó el polvo con soluciones de precursores de Pt (H_2PtCl_6) y de Sn (SnCl_2). En el caso del catalizador de PtSn se usaron impregnaciones sucesivas, primero H_2PtCl_6 y segundo SnCl_2 . Luego de las impregnaciones el sólido se secó y calcinó a 500°C . Esos catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas como reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de H_2 y reacción sonda de la fase metálica deshidrogenación de ciclohexano (DCH). Es necesario aclarar que el Pt es el metal activo en las reacciones de deshidrogenación, mientras que el Sn interviene como promotor metálico, modificando las propiedades del Pt. De las técnicas mencionadas, la RTP revela el grado de reducibilidad del metal (Pt) y en el caso del catalizador de PtSn, da idea del grado de interacción entre los dos metales. La quimisorción de H_2 del catalizador de Pt revela la cantidad de átomos metálicos expuestos (dispersión metálica) en la matriz del soporte (MgAl_2O_4), y en el caso del catalizador de PtSn da idea de la interacción Pt-Sn, ya sea química o física por el bloqueo de átomos de Pt por los de Sn, ya que el Sn no quimisorbe H_2 . La reacción sonda de DCH indica la cantidad de sitios de Pt aptos para la reacción a través del cálculo de su velocidad y también, a través del cómputo de la energía de activación, la interacción Pt-Sn, revelada por cambios en los valores de energía entre el catalizador de Pt y el de PtSn. Finalmente los catalizadores se probaron en la reacción buscada, la deshidrogenación de n-butano a butenos, a 530°C en un reactor de cuarzo en flujo continuo durante 2 h y los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases.

Preparación, caracterización y ensayos de reacción de los catalizadores estructurados

Se realizó un pretratamiento de las esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (diámetro = 2 mm y $\text{Sup.} = 4,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para desarrollar rugosidad en las mismas y mejorar la adhesión de la capa de recubrimiento. Se sumergieron las esferas en solución de HCl 1 M con agitación durante un día y luego se lavaron con agua destilada hasta pH 6,5. Luego se preparó una suspensión acuosa con 15 % en peso del MgAl_2O_4 en polvo, con el agregado de distintos aditivos que se informan en % en peso en relación al MgAl_2O_4 . Se usaron alcohol polivinílico (3 %) y gel precursor de MgAl_2O_4 (20 %) como aumentadores de viscosidad y un polímero de amida-amonio (0,5 %) como dispersante. El gel precursor se obtuvo de una suspensión de $\text{AlO}(\text{OH})$ a la que se agregó nitrato de magnesio en la proporción molar Al/Mg = 2. Todos los componentes de la suspensión se mezclaron en un vaso de precipitados con agitación intensa. Luego la suspensión se colocó en una jarra de molienda de material cerámico con bolas de zirconia en relación másica bolas/polvo igual a 10. Se molió la suspensión durante 10 h en molino de rodillos horizontal. Luego se midió la viscosidad de la suspensión en un viscosímetro Brookfield dando un valor de 500 cp. Para el recubrimiento se colocaron las esferas en una canasta de alambre y se sumergieron en la suspensión con rotación suave. Se hicieron dos recubrimientos con secado de aire caliente entre ellos. Se secaron las esferas recubiertas. Luego se repitió este procedimiento de recubrimiento. Posteriormente al secado las esferas se calcinaron 2 h a 700°C . Este material se denominó E- MgAl_2O_4 . La superficie específica dio un valor de $11,4 \text{ m}^2\text{g}$, más del doble de la superficie específica de las esferas sin recubrimiento. Se tomaron microfotografías con microscopio de barrido de electrones (SEM) de las esferas enteras y cortadas a la mitad para apreciar la capa formada. Con las esferas recubiertas se prepararon catalizadores de Pt y PtSn de la misma forma que los catalizadores en polvo y se les aplicaron las mismas técnicas de caracterización.

Asimismo los catalizadores se probaron en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo a 530 °C durante 2 h. El reactor se alimentó con una mezcla de H₂ y n-butano en proporción molar 1,25:1.

Resultados de la reacción de deshidrogenación

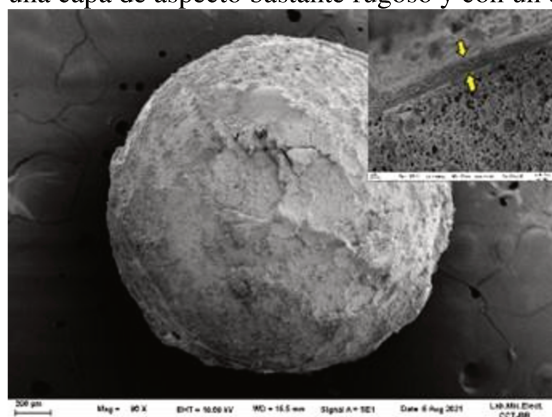


Como se observa en la Fig. 1 los catalizadores de PtSn, soportados tanto en MgAl₂O₄ en polvo como en las esferas recubiertas de MgAl₂O₄ no presentaron diferencias significativas en cuanto a sus valores de conversión de n-butano y selectividad a butenos, los dos parámetros importantes para analizar la performance catalítica. Mostraron ambos catalizadores una conversión aceptable entre 22 – 25 % y una buena selectividad a butenos entre 93 – 96 %.

Figura 1: Resultados de la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores bimetalicos

Resultados de caracterización

Las microfotografías SEM de la Fig. 2 muestran que la esfera está recubierta uniformemente por una capa de aspecto bastante rugoso y con un espesor de alrededor de 5 micrones.



Los resultados de quimisorción de H₂ de los catalizadores de Pt en la Tabla indican una mejor dispersión del Pt en el MgAl₂O₄ en polvo que en las esferas recubiertas de MgAl₂O₄, lo cual es lógico por la mayor superficie específica del polvo frente al recubrimiento de las esferas. En cuanto a los catalizadores de PtSn ambos muestran una marcada caída en los valores de quimisorción respecto a los catalizadores de Pt. Este fenómeno puede deberse a causas físicas como el bloqueo de los sitios de Pt por el Sn, así como también por causas químicas, efecto ligando del

Figura 2: Microfotografía SEM de la esfera recubierta con MgAl₂O₄ y un corte de la misma

Sn sobre el Pt modificando su densidad electrónica, y por ende su capacidad quimisorbitiva. Muchas veces se presentan los dos efectos simultáneamente. La reacción sonda de DCH nos puede ayudar a determinar mejor los efectos presentes. Como se puede apreciar en la Tabla la velocidad de reacción de la DCH (R^o_{CH}) sigue una tendencia similar a los valores de quimisorción de H₂ en cuanto a los catalizadores de Pt, siendo mayor el valor del catalizador Pt/MgAl₂O₄ polvo respecto del Pt/E- MgAl₂O₄. Esto indicaría una mayor cantidad de sitios de Pt disponibles para la reacción en el catalizador en polvo respecto al de las esferas recubiertas. También se da una caída importante de la R^o_{CH} en los catalizadores de PtSn, revelando menor cantidad de sitios de Pt disponibles para la reacción en estas muestras. Los valores de energía de activación de la reacción de DCH (E_{CH}) nos pueden indicar la presencia o ausencia de efecto ligando o electrónico del Sn sobre el Pt en los catalizadores bimetalicos. En la Tabla se observa que el catalizador Pt/E-MgAl₂O₄ y el PtSn/E-MgAl₂O₄ muestran valores similares de E_{CH},

mientras que el catalizador PtSn/MgAl₂O₄ polvo muestra un valor de E_{CH} bastante mayor que el del Pt/MgAl₂O₄ polvo (46 % mayor), lo que podría indicar un efecto electrónico del Sn sobre el Pt en este catalizador. Sin embargo, no sería así, ya que no vemos influencia de este fenómeno en el desempeño del catalizador en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

Tabla : Resultados de la quimisorción de H₂ con cálculo de la dispersión metálica y de la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano (DCH) para los catalizadores preparados

Catalizador	H ₂ μmol/g cat.	Disp. %	R ^o _{CH} mol/h.g cat.	E _{CH} Kcal/mol
Pt/E-MgAl ₂ O ₄	3,8	49	26,8	20,9
PtSn/E-MgAl ₂ O ₄	1,3	-	13,3	18,9
Pt/MgAl ₂ O ₄ p	5,3	69	57,1	18,6
PtSn/MgAl ₂ O ₄ p	0,8	-	27,0	27,1

Por último los resultados de la caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) se muestran en la Fig. 3. El pico principal de reducción del Pt se ubica en el catalizador Pt/MgAl₂O₄ polvo en 240 °C (Fig. 3 a) y en el catalizador estructurado (Fig. 3 b) en 213 °C. En los catalizadores bimetalicos no hay desplazamiento de este pico a mayores temperaturas, pero se observa un aumento de área del mismo. Este aumento del área junto al hecho que no aparezcan en los perfiles de las muestras bimetalicas otros picos que puedan atribuirse a la reducción del Sn, revelan una co-reducción del Pt y el Sn en estos catalizadores, lo que indica una fuerte interacción Pt-Sn como los otros resultados de caracterización mostraron.

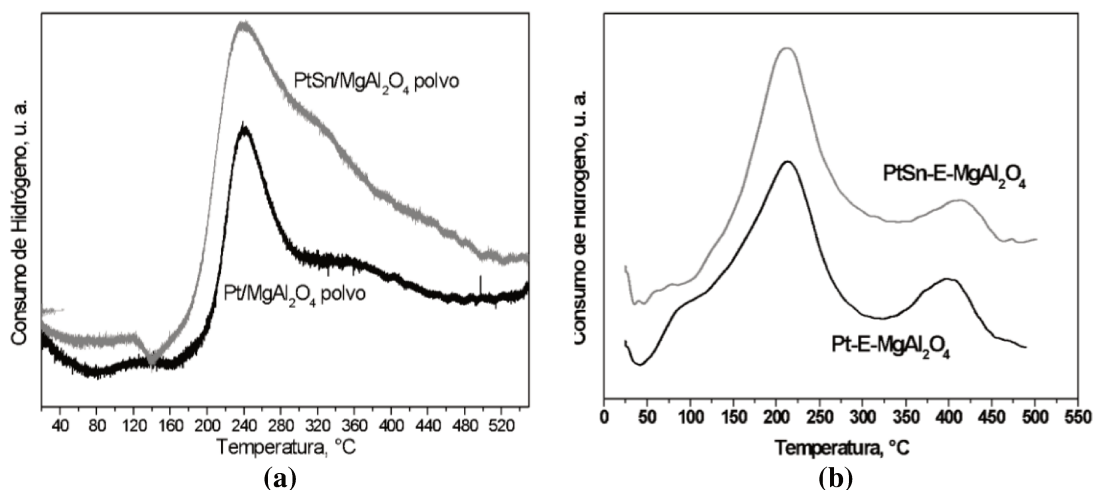


Figura 3: Perfiles de RTP de los catalizadores en polvo (a) y estructurados (b).

CONCLUSIONES

Se logró depositar una capa uniforme de $MgAl_2O_4$ sobre las esferas de $\alpha-Al_2O_3$ con el método de suspensión de polvo de $MgAl_2O_4$ con aditivos. Estos soportes estructurados tuvieron una adecuada superficie específica que permitió una buena dispersión de los metales (Pt y Sn) sobre la capa depositada, generando catalizadores activos y selectivos en la deshidrogenación de n-butano a butenos. El objetivo de lograr desarrollar catalizadores estructurados a partir de un método escalable a nivel industrial fue conseguido. Aún es necesario mejorar los niveles de actividad de los catalizadores mediante cambios en la síntesis de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Meille, V., 2006. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. Appl. Catal. A 315 pag. 1-17

Bocanegra, S., Guerrero-Ruiz, A., de Miguel, S., Scelza, O., 2004. Performance of PtSn catalysts supported on MA_2O_4 (M: Mg or Zn) in n-butane dehydrogenation: characterization of the metallic phase. Catal. Today 147S Pág. S24-S29.

de Miguel, S., Vilella, I., Zgolicz, P., Bocanegra, S., 2018. Bimetallic catalysts supported on novel spherical $MgAl_2O_4$ -coated supports for dehydrogenation processes. Appl. Catal. A 567 Pág. 36-44.

Cristiani, C., Giorgio Visconti, C., Finocchio, E., Gallo Stampino, P., Forzatti, P., 2009. Towards the rationalization of the washcoating process conditions. Catal. Today 147S Pág. S24-S29.