

Modelo estructural propuesto para el catalizador ZrO_2-SO_4-BaO

LUGO-DEL ANGEL, Fabiola*†, SILVA-RODRIGO, Rebeca, ESPINOSA-SOSA, Enrique, PULIDO-BARRAGAN, Eder

Universidad Politécnica de Altamira

Recibido Mayo 09, 2016; Aceptado Junio 29, 2016

Resumen

Se sintetizó y evaluó el catalizador bifuncional Pt/ZrSO₄-BaO, en la isomerización de n-heptano. Se sintetizaron mediante el método sol-gel y se estudió el efecto de la adición de bario (2, 3, 5 y 10% en peso). Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante, Difracción de rayos x, Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo. Los resultados revelaron que la adición del dopante BaO, actúa como promotor textural y químico de acuerdo a resultados de selectividad, con la adición de bario en la reacción de isomerización de n-heptano no existe formación de coque y los productos son más selectivos a productos de interés de mayor número de octano. Además que con la adición de este promotor no se pierden los grupos sulfato después de la reacción y todas las reacciones presentaron activación comparadas con la circonia sulfatada que durante el transcurso de la reacción mostró desactivación.

Isomerización de n-heptano, Modelos estructurales, promotores texturales, químicos

Citación: LUGO-DEL ANGEL, Fabiola, SILVA-RODRIGO, Rebeca, ESPINOSA-SOSA, Enrique, PULIDO-BARRAGAN, Eder. Modelo estructural propuesto para el catalizador ZrO_2-SO_4-BaO . Revista de Energía Química y Física 2016, 3-7: 46-53.

Abstract

She was synthesized and evaluated the bifunctional catalyst Pt / ZrSO₄-BaO, in the isomerization of n-heptane. They were synthesized by the sol-gel method and the effect of the addition of barium (2, 3, 5 and 10 wt%) was studied. The synthesized materials were characterized by, XRD, Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), pyridine adsorption analyzed by infrared spectroscopy. The results revealed that the addition of dopant BaO, acts as textural and chemical promoter according to results of selectivity, with the addition of barium in the isomerization reaction of n-heptane no coke formation and the products are more selective products interest higher octane number. Also with the addition of this promoter not lost the sulfate groups after the reaction and all reactions showed activation compared to the sulfated zirconia during the course of the reaction showed deactivation.

The isomerization of n-heptane, structural models, textural and chemical promoters

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: fabiola.lugo@upalt.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

La isomerización de parafinas ligeras, es una de las reacciones más deseadas en la reformación catalítica de nafta para producir gasolina de alto número de octano. Los isómeros ramificados tienen la propiedad de mejorar el número de octano de las gasolinas. Al mezclar estos isómeros con productos de alquiladoras se obtienen gasolinas balanceadas, mejorando las características antidetonantes y de rendimiento del combustible. Cabe hacer mención que la isomerización de parafinas ligeras es una reacción demandante de acidez, por ello, cobra suma importancia el estudio de las propiedades ácidas de los catalizadores enfocados a esta reacción.

Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas de un catalizador son afectadas por el método de preparación, condiciones de síntesis y temperatura de calcinación. Una ruta tradicional para la obtención de la ZrO_2 es el método sol-gel por que ofrece sólidos con alta pureza y gran homogeneidad, así como propiedades finales controladas. Numerosos modelos de estructuras se han reportado para los sitios ácidos, en óxidos de metal sulfatado. Hino y Arata, encontraron que la estructura superficial es el sulfato (SO_4) combinado con los elementos del Zr en el enlace del estado bidentado.

El sitio del ácido de Lewis (Zr^{4+}) llega a ser notablemente más fuerte por el efecto inductivo del enlace $S=O$ en el complejo. Se ha demostrado que si las moléculas de agua están presentes, los sitios del ácido de Lewis se convierten en sitios ácidos de Brönsted como resultado de la captación de moléculas de agua. Y los sitios de Brönsted se convierten a los sitios de Lewis si las moléculas de agua se quitan.

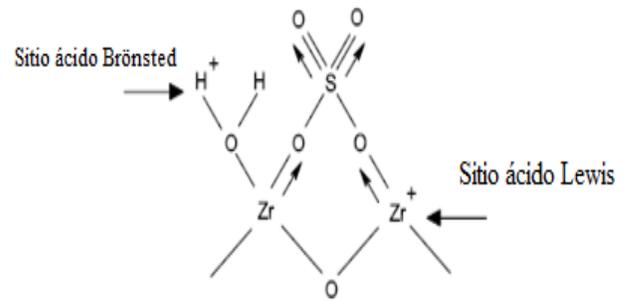


Figura 1 Modelo de Hino y Arata para el sitio activo de zirconia sulfatada que contiene los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [1]

Descripción del Método

Síntesis de los óxidos mixtos.

Los reactivos butóxido de zirconio y alcohol terbutílico, en la relación estequiométrica adecuada, se mezclaron en una cámara inerte (unidad aislada del medio ambiente, en la cual se deja pasar previamente durante 15 min. un gas inerte N_2 ó He) ya que el alcóxido reacciona con la humedad. Estos se deben verter en un matraz de tres bocas se homogenizan una hora con agitación constante y temperatura ambiente después de terminado este tiempo se aumenta la temperatura a $70^\circ C$.

Posteriormente se disuelve con agua y la $\frac{1}{4}$ parte del alcohol terbutílico las cantidades de nitrato de bario (según datos obtenidos de la relación estequiométrica para obtener en cada material el porcentaje en peso deseado de BaO). Siguiendo con la síntesis del material una vez disuelto el nitrato de bario se adiciona gota a gota mediante un embudo de adición en el matraz de tres bocas, se deja agitando a $70^\circ C$ y reflujo durante 2h. Al término de las 2h se desconecta el sistema de calentamiento y agitación dejando enfriar el gel a temperatura ambiente durante 24h (añejamiento) después se seca en una estufa por 24h a $120^\circ C$ obteniendo un sólido poroso (xerogel).

Caracterización de los óxidos mixtos.

La identificación de los tipos de sitios ácidos (Brönsted y/o Lewis) fue mediante la espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida (FTIR) en un equipo marca Nicolet 170 SX con transformada de Fourier. Las estructuras cristalinas encontradas se determinaron mediante Difracción de Rayos X.

El equipo utilizado para esta técnica fue un difractor de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance, equipado con cátodo de rayos X de Cu $K\alpha_1$ (1.5406 Å) que opera a 35 kV y 25 mA.

Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de cristal (τ) a partir de la fórmula de Debye-Scherrer, ($\tau = 0.9\lambda/\beta\cos\theta\beta$), donde τ es el tamaño del grano del cristal, λ es la longitud de onda del haz incidente, β es el ancho medio de la banda de difracción y $\theta\beta$ es la mitad del ángulo de Bragg.

El tamaño de cristalito fue obtenido por el método de ancho de pico a media altura (“line broadening”).

Así, la medición del tamaño del cristalito se realizó considerando el ancho a media altura de los picos correspondientes a los planos de difracción para la zirconia tetragonal.

Actividad Catalítica.

La isomerización del n-heptano fue estudiada en un reactor multicanal de lecho fijo (Multi Channel fixed bed reactor: MCFBR). Este sistema consiste en una sección de seis reactores y cada uno contiene 8 microreactores, de aproximadamente 4mm de diámetro interno y 47 mm de longitud.

Los 6 reactores están conectados independientemente con seis cromatografos (Agilent GC system 6850 series) equipados de una columna capilar marca Supelco SPB-1(100% dimetilsiloxano) de 100m de longitud, 0.32mm de diámetro interno y de 0.25 milímetros de espesor de film, y un detector de ionización a la llama sin elemento calefactor (FID) para el análisis de productos.

Los microrreactores fueron cargados con 100mg de catalizador diluidos con 200mg de carburo de silicio inerte. El tratamiento previo de los catalizadores fue realizado in situ antes de la prueba de actividad y consistió en un programa de secado-reducción, secando las muestras a 260°C por 2h en flujo de helio(100 ml/min) y para la reducción se utilizó una temperatura de 450°C y flujo de hidrógeno(100ml/min) por 3h. Se ajustó la relación H₂/C7 en 1.47 mol de radio.

La reacción se realizó a 180, 200 y 240°C con una presión de 100 psia y WHSV de 3.7h con una mezcla de 100ml/min de H₂ y 0.4ml de n-heptano que se alimentó con una bomba dosificadora HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia). Como el objetivo de esta investigación es determinar el efecto de la adición de bario, sobre la actividad y selectividad de los mismos se utilizó un catalizador comercial de referencia denominado Hysopar este es un catalizador para isomerización basado en zeolita mordenita promovido con platino (0.3-0.4% en peso) con tamaño de partícula de 1.5mm.

Resultados y discusión

Con la difracción de rayos X, se comprueba que los materiales son altamente cristalinos y que están compuestos por una mezcla de fases, las cuales se comparan a continuación.

La tabla 1 muestra las fases cristalinas y los valores del tamaño del cristal de cada uno de los materiales.

El tamaño del cristal, fue evaluado por medio de la ecuación de Scherrer, usando la banda [1 1 1] del espectro de rayos X correspondiente a la fase tetragonal del óxido de circonio.

El tamaño del cristalita se reduce al sulfatar la circonia, esto puede ser debido a una fuerte interacción entre el ZrO_2 y el grupo sulfato (SO_4^{2-}) la cual limita la difusión en estado sólido, impidiendo con ello, el crecimiento del cristal.

La influencia del óxido de bario no presenta ningún cambio con las concentraciones 2, 3 y 5% en peso con respecto a la circonia sulfatada, sin embargo con la concentración de 10% en peso de BaO tuvo un incremento aproximado del 60% lo que indica que el efecto del BaO sobre la zirconia sulfatada es el de aumentar la cristalinidad.

catalizador	Fase cristalina	Dhkl (Å)
Z	Monoclínica Tetragonal	118
ZS	Tetragonal	88
ZS2Ba	Monoclínicatetragonal (Zr) Ortorrónica (BaSO ₄)	90
ZS3Ba	Monoclínicatetragonal (Zr) Ortorrónica (BaSO ₄)	88
ZS5Ba	Monoclínica-tetragonal Ortorrónica	89
ZS10Ba	Monoclínica-tetragonal Ortorrónica	147

Tabla 1 Fases cristalinas y tamaño del cristal derivadas de DRX

Dhkl = tamaño del cristal evaluado por la ecuación de Scherrer

El gráfico 1 muestra los resultados del óxido de circonio y óxido de circonio sulfatado sometidos a Difracción de Rayos X.

El material cristalino óxido de circonio presenta la mezcla de fases tetragonal y monoclínica, de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S., la tetragonal que corresponde a los planos más intensos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] correspondientes a 30.1, 35.3, 50.3 y 59.7° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 170923. Y la fase monoclínica de Baddeleyite (ZrO_2) con líneas de difracción de menor intensidad en 2θ = 24, 28 y 31.5, según la tarjeta PDF card: 241165. El difractograma del soporte ZS correspondiente al óxido de circonio sulfatado. En el cual se observa que solo presenta la fase tetragonal.

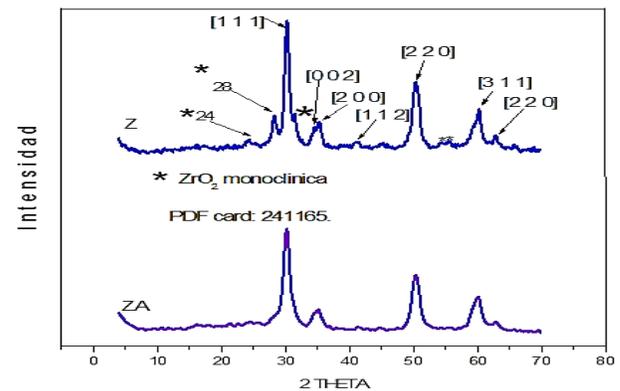


Gráfico 1 Difractogramas de Rayos X del óxido de circonio puro (Z), sulfatado (ZS)

En el análisis de los Difractogramas de los catalizadores, modificados con óxido de bario (Gráfico 2) aparecen las señales correspondientes al óxido de circonio con una mezcla de fases igual que la circonia pura (monoclínica y tetragonal), estando presente también la fase ortorrónica[3.10] del sulfato de bario (BaSO₄) de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S., que corresponde a los planos más intensos [0 2 1], [2 1 0], [1 2 1] [1 4 0], correspondientes a 34.4, 33.2, 31, 25.7 y 21° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 024-1035, lo que puede indicar que el óxido de bario se encuentra muy disperso en la superficie de la circonia sulfatada y muy detectable por DRX.

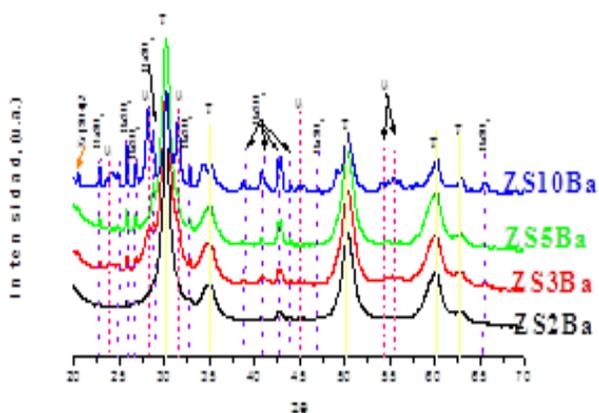


Gráfico 2 Difractograma de Rayos X del óxido de circonio con BaO

El Gráfico 3 muestra el espectro del óxido de circonio antes y después de la calcinación.

El óxido de circonio sin calcinar (Zsc) presenta una banda de absorción fuerte entre $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, junto también a los sobretonos de las bandas de sustitución a 1600 cm^{-1} , las cuales son asignadas a vibraciones de alargamiento del O-H es decir a aquellos grupos enlazados con la red de zirconio además de los correspondientes al OH del agua y alcohol terbutílico ocluidos. En la región de 1375 y 1450 cm^{-1} aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales.

También se pueden observar pequeños hombros a los 2935 y 1062 cm^{-1} atribuidos a estiramientos C-O-C y C-O debido a la formación de éter durante la síntesis de la circonia sol-gel observándose que desaparecen dichos hombros al calcinar el material ya que el efecto de la temperatura ayuda a la oxidación total de la materia orgánica presente.

Las bandas que aparecen en la región del espectro de $800-400\text{ cm}^{-1}$ son generadas por las vibraciones de estiramiento de Zr-OH.

El óxido de circonio calcinado (Z) muestra a 3416.68 cm^{-1} una banda (de menor intensidad que la del material Zsc) correspondiente a los grupos OH del sistema., en tanto que a 749.99 , 604.66 y 503.11 cm^{-1} aparece la banda bien definida correspondiente al óxido de circonio confirmando con esto que los grupos OH enlazados al soporte son ácidos.

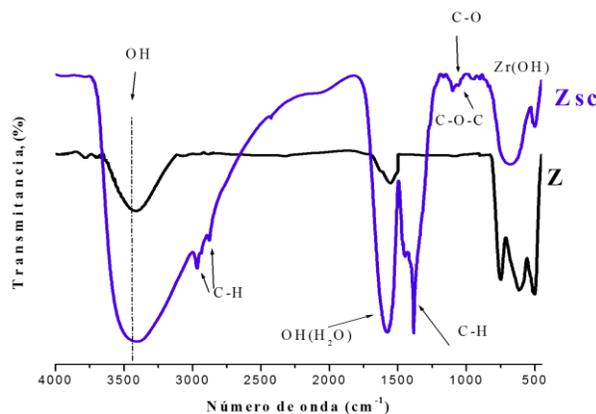


Gráfico 3 Espectros de infrarrojo del ZrO_2 sin calcinar (Zsc) y calcinado (Z)

Los espectros de infrarrojo correspondientes a $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ se ilustran en el Gráfico 4. El espectro de infrarrojo del óxido de circonio sulfatado sin calcinar (ZSsc) presenta la banda de los enlaces C-H que desaparece después de la calcinación. Las bandas a 1241.81 , 1148.39 , 1054.98 cm^{-1} caracterizan la presencia del ion sulfato bidentado coordinado a Zr^{4+} (grupos sulfatos). Existe también la presencia de un pequeño hombro a los 1390 cm^{-1} indicio de los iones sulfato de carácter covalente con estiramiento de vibraciones asimétricas del tipo S=O [3.31-3.33], presentándose también, estas bandas en el soporte después de la calcinación (ZS).

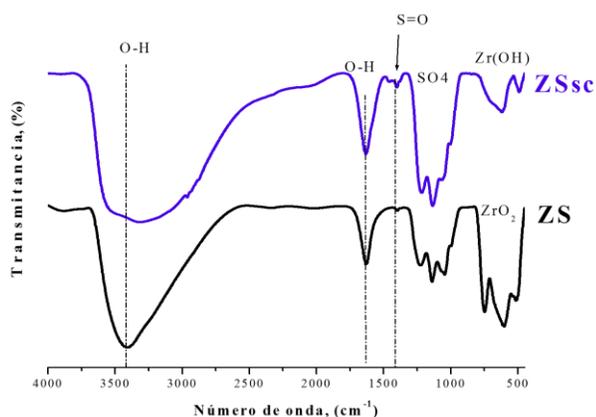


Gráfico 4 Espectros de infrarrojo del ZrO_2-SO_4 sin calcinar (ZSsc) y calcinado (ZS)

Los espectros de FTIR de los soportes ZrO_2-SO_4-BaO se ilustran en la Gráfico 5, presentan los mismos grupos funcionales desapareciendo las bandas correspondientes al C-H y NO_3^- , Ardelean y col.[3.38], han reportado que la posición de la banda característica Ba-O es aproximadamente a 474 cm^{-1} , coincidiendo con las bandas M-O donde el metal puede ser del bario y circonio.

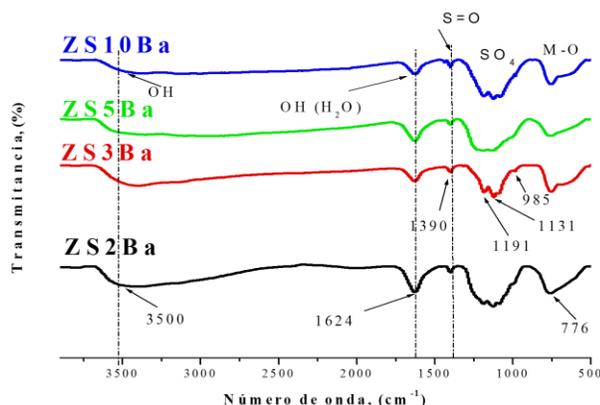


Gráfico 5 Espectros de infrarrojo del ZrO_2-SO_4-BaO

Los resultados de acidez mediante FTIR-piridina de los materiales analizados se muestran en las tablas 2, todas las muestras exhiben la presencia de sitios Brönsted y Lewis considerando importante el comportamiento a la temperatura de 200 ya que a 180°C se lleva a cabo la reacción de isomerización del n-heptano. La relación B/L mencionada en las tablas se debe a que Nascimento y col., reportaron que la presencia simultánea de los sitios Brönsted y Lewis es necesaria para la generación de la acidez y que dicho cociente esta correlacionado con la actividad catalítica, con máxima actividad cuando el cociente se acerca a uno.

T = 200 (°C)				
Catalizador	µmoles de piridina/g			Relación B/L
	Sitios Brönsted	Sitios Lewis	Sitios Totales	
ZS2Ba	84	52	136	1.61
ZS3Ba	63	74	137	0.85
ZS5Ba	151	69	220	2.18
ZS10Ba	83	46	129	1.80

Tabla 2 Acidez Brönsted y Lewis de ZrO_2-SO_4-BaO

Numerosos modelos de estructuras se han reportado para los sitios ácidos, en óxidos de metal sulfatado. Particularmente la caracterización superficial de la acidez del circonio sulfatado demuestra que su superficie contiene acidez Brönsted muy fuerte así como sitios del ácido de Lewis. De los resultados antedichos y las evidencias se sugieren las estructuras para los sitios ácidos y como están entrelazados los dopantes en la estructura de la circonia, sulfatada. La figura 7 muestra la estructura para los sitios ácidos del ZrO_2-SO_4-BaO , los sitios ácidos Brönsted, resultan del debilitamiento del enlace O-H por efecto inductivo de los grupos vecinos del sulfato, mientras que los sitios del ácido de Lewis (Zr^+) son electrónicamente centros deficientes de Zr^{+4} como resultado de la naturaleza electrón que se retira del grupo sulfato.

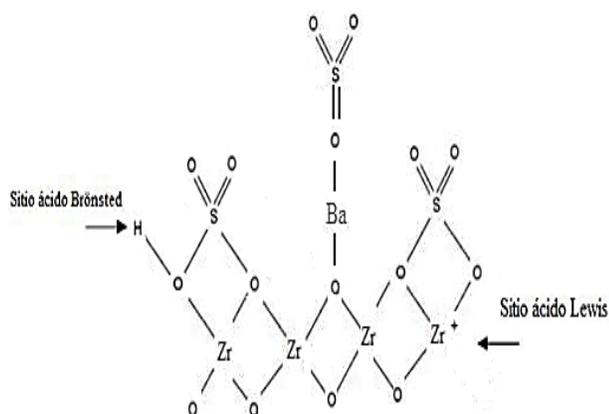


Figura 2 Modelo estructural propuesto para el soporte ZrO_2-SO_4-BaO

El catalizador de referencia (Hysopar) utilizado en esta investigación se sometió a las mismas condiciones solo que a temperaturas de 180 y 200°C no presentó actividad. A 240°C alcanza una conversión de 47% y la selectividad hacia 2,3 dimetil pentano con un 35% y 3 metil hexano con un 37%, un 8% de 2 metil hexano, 7% de 2,4 dimetil pentano, observando que solo presentó 0.76% del isómero de mayor octanaje 2, 2, 3 trimetil butano.

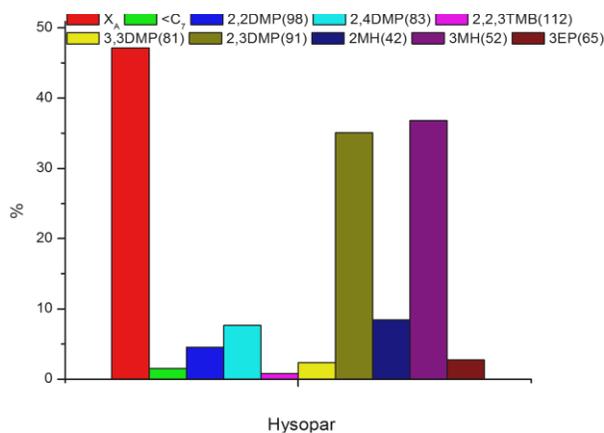


Gráfico 6 Distribución de productos de reacción del catalizador Hysopar a 240°C

A 200°C de reacción con catalizadores Pt/ZrO₂-SO₄-BaO, se presentan conversiones de 6, 35, 40 y 44% de n-heptano, respectivamente conforme aumenta la concentración del dopante óxido de bario, con el mismo efecto de disminución de productos de craqueo y aumento de productos de mayor octanaje, el catalizador Pt/ZS10Ba, tiene un 68% de selectividad hacia productos de número de octano mayor al 91.

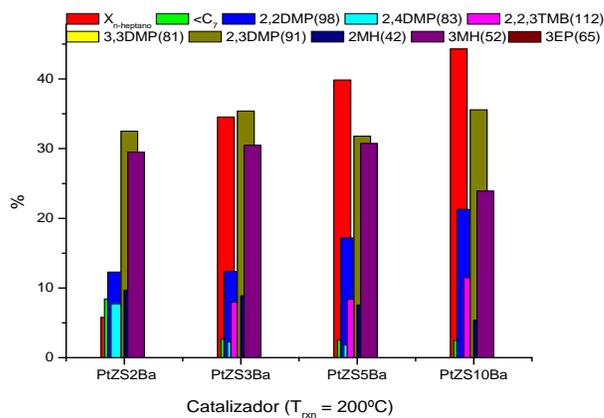


Gráfico 7 Distribución de productos de reacción de la serie Pt/ZrO₂-SO₄-BaO a 200°C

Conclusiones

La actividad de la circonia sulfatada está correlacionada claramente con el número de sitios fuertes del ácido de Brønsted. La adición de óxido de bario a la ZrO₂-SO₄ resulta una mezcla de fases, siendo las fases principales encontradas la tetragonal y monoclinica de la ZS, y la fase ortorrómbica del sulfato de bario, observándose mejor definición con 10% de BaO (ZS10Ba).

Los espectros de FTIR absorción de piridina absorbida en ZrO₂-SO₄-BaO, indican la presencia de ambos sitios Brønsted y Lewis, en la superficie de los catalizadores.

En el infrarrojo fue observada una banda a 1390 cm^{-1} asignada a simetrías S=O. En los resultados de DRX, del catalizador dopado con el metal alcalinotérreo (BaO), los resultados de DRX revelaron que este reacciona con el ion sulfato, formando la estructura cristalina ortorrómbica del sulfato de bario, por lo que se deduce que se encuentra en la superficie del soporte.

Referencias

B. Tyagi, M.K. Mishra, R.V. Jasra, Catal. Commun., 7, 2006, 52-57.

B.M. Reddy, P.M. Sreekanth, Y. Yamada, Q. Xu, T. Kobayashi, Appl. Catal. A. Gen 228 (2002), 269.

Barret C. "Estructure of Metals". McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1957.

J.A. Montoya de la Fuente^{1*}, M.L. Hernández-Pichardo² y P. del Angel V.1. (31 de Octubre 2012). Isomerización de n-heptano empleando catalizadores de Pt/circonia-tungstada. Rev. Mex. Ing. Quím [online], 11 no.3, 439-445. ISSN 1665-2738.

K. Arata and M. Hino, Mater. Chem. Phys. 26(1990) 213-237.

L. J. Rodriguez, A. Castillo Mares, R. García Alamilla, R. Silva Rodrigo, G. Sandoval Robles, A. Robles Andrade. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Año/vol. 5, número 003 (2006), 331.

Olindo R., Pinna F., Strukul G., Canton P., Riello P., Cerrato G., Meligrana G., Morterra C., 2000 Stud. Surf. Sci. Catal. 130, 2375.

P. Nascimiento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Coudurier, C. Travers, J.F. Joly y J.C. Vedrine, New Frontiers in Catalysis (1992), 19-24

R. Silva-Rodrigo, E.L. Cruz-Domínguez, F.E. Lugo-del Angel, J. Navarrete-Bolaños, R. García-Alamilla, A. Olivas-Sarabia, J.A. Melo-Banda, L.C. Cruz-Netro, G. Zamora-Ramírez, A. Castillo-Mares. (15 July 2015). Studies of sulphated mixed oxides ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$) in the isomerization of n-hexane. Catalysis Today, 250, 197-208.

T. Tsuzuki, P. G. M. Cormick, J. Am Ceram. Soc. 84 (2001) 1453.