

Efecto de la adición del promotor La_2O_3 en las propiedades texturales y morfológicas del catalizador para isomerización

LUGO-DEL ÁNGEL, Fabiola Erika*†, SILVA-RODRIGO, Rebeca, MONTOYA-DE LA FUENTE, José Ascensión y CRUZ-NETRO, Liz del Carmen

Universidad Politécnica de Altamira. Nuevo Libramiento Altamira Km. 3, Santa Amalia, 89602 Altamira, Tamps.

Recibido Enero 20, 2017; Aceptado Marzo 1, 2017

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó $\text{Pt-ZrO}_2\text{-SO}_4$ mediante el proceso sol-gel. Usando la adición de La_2O_3 en concentraciones de 2, 3, 5 y 10 % en peso, como agente estabilizador en la reacción de isomerización. La caracterización fue por: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Microscopia electrónica de barrido (MEB). Por DRX, se obtuvieron las fases cristalinas al adicionar el óxido de lantano al óxido de circonio sulfatado, los soportes presentan la misma fase cristalina (tetragonal). Los espectros de FTIR de los sólidos presentan los grupos funcionales característicos del ZrO_2 , los iones sulfatos y La_2O_3 . La morfología de los materiales catalíticos presenta cúmulos de partículas de diferentes tamaños (20 a 50 μm) y una gran porosidad, formadas por cristales de circonia sulfatada y óxido de lantano. Los sólidos catalíticos no sufren desactivación debido a la adición de los dopantes ya que mostraron una alta durabilidad y estabilidad en la reacción de isomerización de n-heptano.

La_2O_3 , ZrO_2 , MEB

Abstract

In the present work $\text{Pt-ZrO}_2\text{-SO}_4$ was synthesized by the sol-gel process. Using the addition of La_2O_3 in concentrations of 2, 3, 5 and 10% by weight, as stabilizing agent in the isomerization reaction. The characterization was by: X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). By XRD, the crystalline phases were obtained by adding the lanthanum oxide to the sulfated zirconium oxide, the supports having the same crystalline (tetragonal) phase. The FTIR spectra of the solids have the functional groups characteristic of ZrO_2 , the sulfate ions and La_2O_3 . The morphology of the catalytic materials presents clusters of particles of different sizes (20 to 50 μm) and a large porosity, formed by crystals of sulfated zirconia and lanthanum oxide. The catalytic solids did not undergo deactivation due to the addition of the dopants as they showed high durability and stability in the n-heptane isomerization reaction.

La_2O_3 , ZrO_2 , SEM

Citación: LUGO-DEL ÁNGEL, Fabiola Erika, SILVA-RODRIGO, Rebeca, MONTOYA-DE LA FUENTE, José Ascensión y CRUZ-NETRO, Liz del Carmen. Efecto de la adición del promotor La_2O_3 en las propiedades texturales y morfológicas del catalizador para isomerización. Revista de Sistemas Experimentales 2017, 4-10: 7-16

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

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Actualmente los procesos de refinación de petróleo han tenido una creciente importancia comercial, y concretamente se están realizando numerosas investigaciones acerca de los materiales catalíticos empleados en estos procesos, con la finalidad de lograr un aprovechamiento óptimo e integral de sus propiedades catalíticas.

Al ser el catalizador el responsable del proceso es importante mencionar algunas particularidades. Los catalizadores tienen elementos propios que los hacen óptimos o no para una determinada reacción; estos elementos varían según la composición del sólido que, en general, es muy compleja, pero pueden agruparse en tres bloques básicos.

La fase activa es el primer elemento básico de cualquier catalizador y marca la actividad catalítica del mismo, pues la sola presencia de ella puede llevar a cabo la reacción, bajo las condiciones establecidas. Dicha fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Una de las desventajas de la mayoría de las fases activas es que puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o son sensibles a cambios de temperatura; esto genera la necesidad de un segundo elemento (soporte) que disperse la fase activa, la estabilice y/o lo proporcione buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se coloca la fase activa y su función puede estar relacionada tanto en la optimización de sus propiedades catalíticas como en la mejora de las propiedades mecánicas.

La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área superficial es generalmente elevada. Esto hace que la fase activa pueda dispersarse sobre una superficie mayor, lo que redundaría en mayor área de reacción. Esta característica es muy importante cuando la reacción química es lenta. Sin embargo, en algunos casos se emplean sólidos no porosos para minimizar la interacción con la fase activa. Los soportes también proveen a la fase activa de resistencia mecánica (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica (ideal al operar a altas temperaturas).

En algunos casos se pueden aprovechar las características propias del soporte y emplearlo también como un componente de la fase activa, de modo que el material final mejore las propiedades catalíticas de la fase activa.

El promotor es aquel elemento, que incorporado en pequeñas proporciones a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador. Los promotores que dan mayor estabilidad a la fase activa se llaman texturales y los que aumentan la actividad de la misma, electrónicos.

Estos elementos que conforman un catalizador proveen al mismo de ciertas características que son las que le hacen apropiado para acelerar el proceso de una reacción principal.

Actividad, selectividad y vida útil, son las propiedades típicas de un catalizador. Para que un catalizador sea interesante industrialmente, su comportamiento en operación debe ponderar de forma adecuada las tres propiedades.

Las propiedades de la industria actual hacen énfasis en una utilización más eficiente de las materias primas y de la energía. Es por ello que en opinión generalizada el orden relativo de importancia es selectividad>vida útil>actividad.

Para que un sólido pueda actuar como catalizador, al menos uno de los reactantes debe interactuar con su superficie y fijarse sobre ella (adsorción). Disponer de una extensa superficie donde los reactantes puedan adsorberse es, pues, fundamental para un catalizador sólido. Por ello se emplean normalmente sólidos porosos, que disponen de una gran superficie (externa + interna) por unidad de masa del sólido (por lo tanto en un volumen reducido). La estructura de las partículas de catalizador sólido (número, tamaño y volumen de poros) es, en consecuencia, fundamental para que el catalizador opere correctamente. También la composición del catalizador es importante, ya que como la interacción del reactante con la superficie es de tipo químico, la adsorción será específica el reactante solo se adsorberá sobre algunas sustancias.

La actividad es una de las características más importantes y se define como la capacidad de acelerar, en mayor o menor medida, una determinada reacción. La actividad se expresa en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.

La actividad aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso de los reactivos y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción. Sin embargo, el área superficial disminuye al aumentar la porosidad.

Además, la resistencia mecánica del catalizador disminuye a niveles no aceptables en operaciones industriales cuando la porosidad es superior al 50%. Por otro lado, actividades iniciales muy elevadas se sacrifican en ocasiones para conseguir una vida útil más prolongada y/o mayores selectividades.

La selectividad es otra característica importante. Esta define la dirección en que se desarrollará la reacción debido a la interacción del catalizador; esta intervención se traducirá en mayor o menor presencia de algunos productos, disminución de otros, incluso la aparición de especies inesperadas, etc., todo esto minimizando la energía de activación. La selectividad se expresa como la cantidad transformada de reactante hacia un producto determinado dividido por el total transformado.

La finalidad de desarrollar un catalizador sólido ácido, es que permita llevar a cabo reacciones demandantes de fuerza ácida como la isomerización de parafinas ligeras, sin que se presenten problemas de desactivación catalítica por pérdida de sitios ácidos y que sean selectivos hacia los productos de interés que en este caso son los isómeros con mayor octanaje, además de que puedan isomerizar a bajas temperaturas que termodinámicamente es cuando se obtienen los isómeros de mayor octanaje.

Metodología de Investigación

Síntesis del óxido mixto $ZrO_2-SO_4-La_2O_3$

La síntesis del óxido lantano con el óxido de circonia sulfatada se realizó de acuerdo al método sol-gel, la sulfatación del óxido de circonia fue con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, usando un método de sulfatación in situ y con 20% en peso de concentración del ión SO_4 , además se varió el porcentaje en peso del nitrato de lantano, adecuadamente en el soporte (2, 3, 5 y 10 % en peso). A continuación se describe el desarrollo del procedimiento:

Como punto inicial los reactivos butóxido de circonio y alcohol terbutílico, en la relación estequiométrica adecuada, se homogenizaron en una cámara inerte (unidad aislada del medio ambiente, en la cual se deja pasar previamente durante 15 min un gas inerte N_2) ya que el alcóxido reacciona con la humedad. Estos se vierten 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°C .

Posteriormente en un vaso de precipitado se disolvió con agua y la $\frac{1}{4}$ parte del alcohol terbutílico las cantidades de nitrato de cerio ó lantano ó bario según corresponda el soporte a preparar.

Siguiendo con la síntesis del material una vez disuelto el nitrato de lantano, se adiciono gota a gota mediante un embudo de adición en el matraz de tres bocas, simultaneamente se realizó la sulfatación adicionando la cantidad de ácido sulfúrico gota a gota. En este punto se llevo acabo la hidrólisis. Se dejó agitando a 70°C y reflujo durante 2h.

Al término de las 2h se desconecto el sistema de calentamiento y agitación dejando enfriar el gel a temperatura ambiente durante 24h (añejamiento) después se seco en una estufa por 24h a 80°C obteniendo un sólido poroso (aerogel), que al someterlo a una temperatura de calcinación de 600°C se eliminan los residuos orgánicos e hidroxilos quimisorbidos en los poros del material, el cual se transforma en un sólido poroso llamado Xerogel.

Caracterización del óxido mixto.

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 difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance , equipado con cátodo de rayos X de $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 \AA) que opera a 35 kV y 25 mA.

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 lantano, 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

La figura 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 monoclinica, 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 monoclinica de Baddeleyite (ZrO₂) 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.

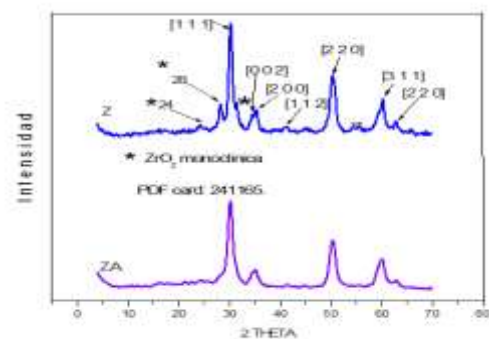


Figura 1 Difractogramas de Rayos X del óxido de circonio puro (Z), sulfatado (ZS)

En el análisis de los Difractogramas de los catalizadores, modificados con óxido de lantano (figura 2), se demuestra que en todos los materiales prevalecen las bandas características de la fase tetragonal no existiendo alguna diferencia con lo atribuido por la adición del ión sulfato.

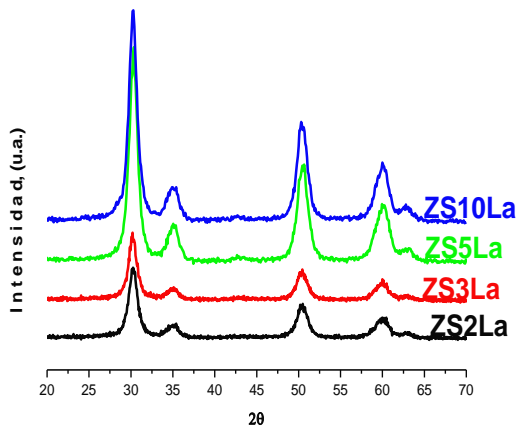


Figura 2 Difractograma de Rayos X del óxido de circonio con La_2O_3 .

Los espectros de los soportes $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ calcinados y sin calcinar, se muestran en las figuras 3 y 4. En cada uno de ellos se observó la banda presente entre los 3297 y 1637 cm^{-1} característica de los grupos OH. A los 1470 cm^{-1} una pequeña banda aparece atribuida al estiramiento del enlace N-O del nitrato iónico proveniente de la fuente del La_2O_3 . Las bandas características de los grupos sulfatos aparecen a los 1136 cm^{-1} y a los 1400 , el estiramiento intenso correspondiente a las vibraciones asimétricas del S=O, así como las bandas no menos intensas del grupo hidroxilo presente en el soporte antes de calcinar. A los 500 y 600 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes al enlace La-O, el cual no se puede apreciar claramente debido a que se encuentra enmascarado por la presencia de la banda proveniente del ZrO_2 . Cabe mencionar que se observó una mayor intensidad en las bandas correspondientes al grupo SO_4 por efecto de la incorporación del La_2O_3 en comparación con las muestras solo acidificadas.

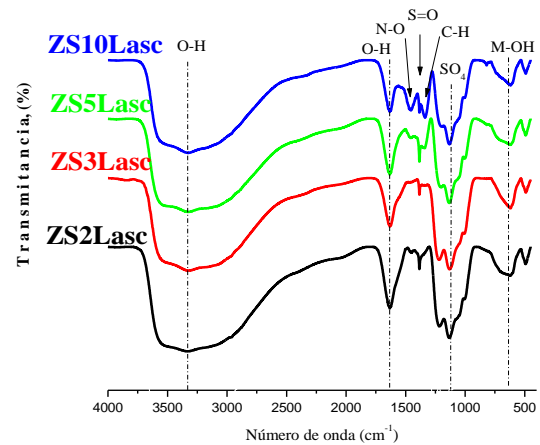


Figura 3 Espectros FTIR de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ sin calcinar.

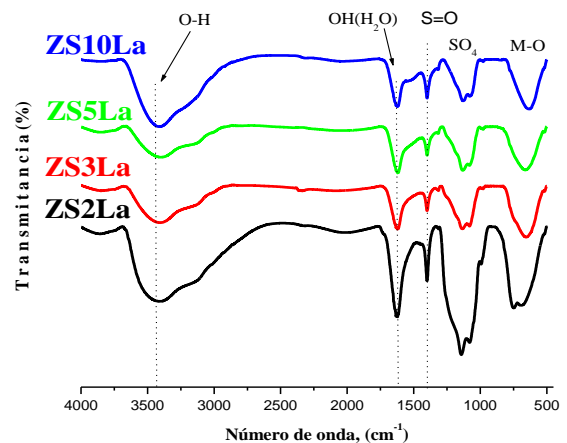


Figura 4 Espectros FTIR de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ calcinados a 600°C .

En las figuras 5-8, se muestran las imágenes MEB de los catalizadores conteniendo al La_2O_3 las cuales permiten observar la morfología del material homogéneo y en las cuales se tiene la presencia de cúmulos de partículas de diferentes tamaños, es decir, la formación de cristales del soporte que van de los 50 a $100\text{ }\mu\text{m}$.

Las partículas están formadas por cristales de circonia sulfatada y óxido de lantano y la formación de poros permite el alojamiento de los metales impregnados dentro de éstos dificultando su cuantificación debido a su baja concentración.

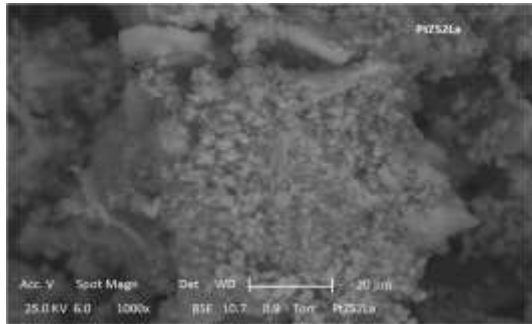


Figura 5 Imagen de MEB del catalizador PtZS2La con una amplificación de 1000X.

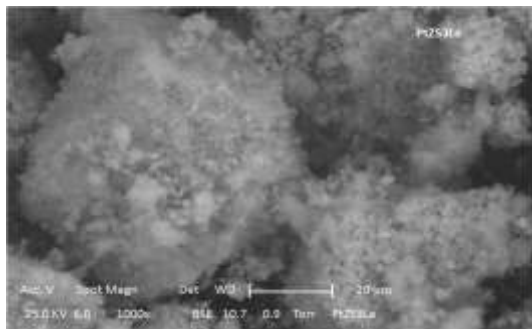


Figura 6 Imagen de MEB del catalizador PtZS3La con una amplificación de 1000X.

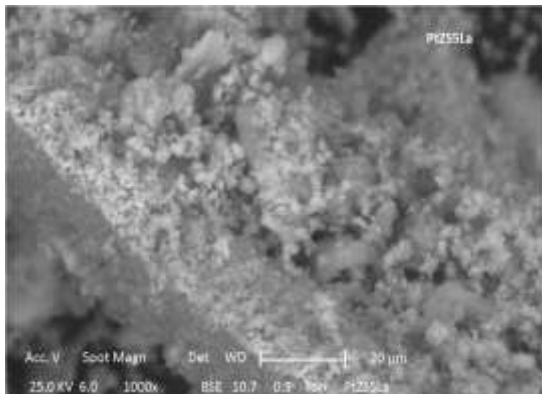


Figura 7 Imagen de MEB del catalizador PtZS5La con una amplificación de 1000X.

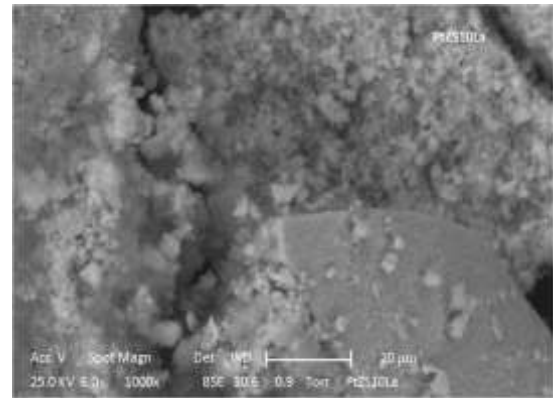


Figura 8 Imagen de MEB del catalizador PtZS10La con una amplificación de 1000X.

Isomerización del n-heptano.

En la isomerización del n-heptano todos los catalizadores son sometidos a un tratamiento previo a la reacción y a las mismas condiciones de reacción. 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.

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.

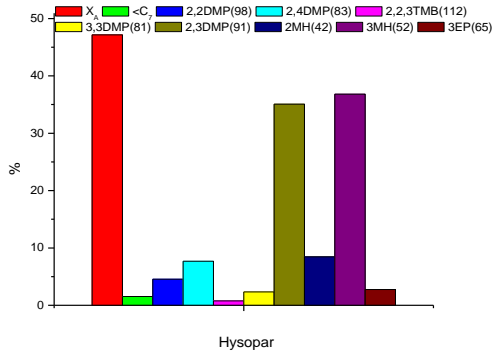


Figura 9 Distribución de productos de reacción del catalizador Hysopar a 240°C.

En la figura 10 se muestra el catalizador Pt/ZS a las tres temperaturas de reacción estudiadas en la presente investigación. La conversión se ve afectada conforme aumenta la temperatura a 180°C es de 12%, a 200°C es de 82% y a 240°C es de 98%. Se observa también que con el aumento de la temperatura los productos de reacción son más selectivos hacia productos ligeros (<C₇).

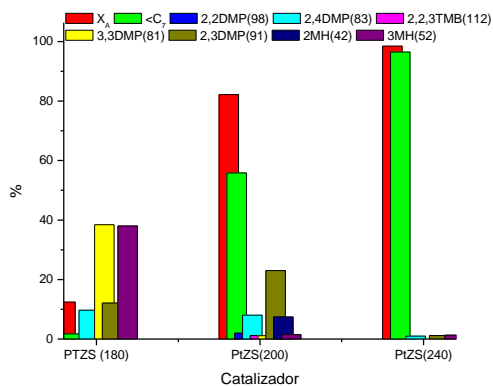


Figura 10 Distribución de productos de reacción de Pt/ZrO₂-SO₄ a diferente temperatura de reacción.

Los resultados de conversión y productos de reacción del n-heptano utilizando los catalizadores Pt/ZrO₂-SO₄-La₂O₃ se muestran en las figuras 11 a 13.

En la figura 11 se presentan los resultados del n-heptano a 180°C de reacción, observando que no presentan selectividad hacia productos de craqueo sin embargo la conversión es de 20, 17, 14 y 4% respectivamente presentando el mismo efecto que con la adición del dopante óxido de cerio de disminución de la conversión conforme se aumenta la concentración del dopante. La selectividad con las concentraciones 2 y 3 % de óxido de lantano se inclina hacia cuatro isómeros siendo alrededor del 57% los 2,3 y 2,2 dimetil pentanos con número de octano de 91 y 98 respectivamente, continuando con 33% de selectividad hacia el 3 metil hexano de número de octano de 52, por último la selectividad de 13% hacia el 2, 2,3 trimetilbutano siendo este el isómero de mayor número de octano. Con las concentraciones 5 y 10 % de óxido de lantano solo son selectivos hacia los isómeros 2,2 dimetilpentano y 2 metil hexano con 91 y 42 número de octano, aunque la selectividad hacia el 2 metil hexano fluctúa alrededor del 55% este material (Pt/ZS5La y Pt/ZS10La), solo presentan conversiones de 14 y 4 respectivamente. Realizando un análisis de este comportamiento referenciando a las caracterizaciones de estos materiales, se deduce que a bajas concentraciones de La₂O₃ (2 y 3% en peso de La₂O₃) se favorece a los isómeros de mayor octanaje, y altas áreas específicas mayor conversión.

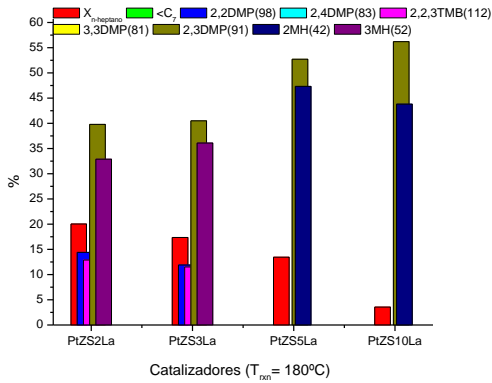


Figura 11 Distribución de productos de reacción de la serie Pt/ZrO₂-SO₄-La₂O₃ a 180°C.

Los resultados de actividad catalítica del n-heptano a 200°C de reacción con catalizadores Pt/ZSLa se muestran en la figura 12. A esta temperatura solo se estudiaron concentraciones de 2, 3 y 5% en peso de La₂O₃, porque se presentó un problema de variación de flujos durante la realización de la reacción. Estos sólidos tienen conversiones de 37, 36 y 31% respectivamente, observando el mismo comportamiento de disminución de conversión conforme se aumenta la concentración del dopante, al igual que disminución de productos de craqueo de 24, 19 y 13%, el catalizador Pt/ZS2La, no presenta selectividad hacia el isómero 2, 2, 3 trimetilbutano siendo este el isómero de mayor número de octano. A esta temperatura se observa un incremento en la selectividad del 2, 3 dimetilpentano y 3 metil hexano alrededor del 35% y 30% respectivamente, conforme aumenta la concentración de este dopante.

Con concentraciones 2 y 3% también tiene selectividad hacia el 2 metil hexano con número de octano de 42, con el catalizador Pt/ZS5La no muestra selectividad hacia este isómero lo que indica que con esta concentración es más selectivo hacia isómeros de mayor octanaje. Un incremento de selectividad ahorra y reduce costos de purificación.

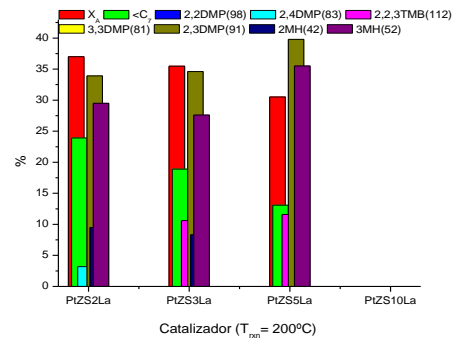


Figura 12 Distribución de productos de reacción de la serie Pt/ZrO₂-SO₄-La₂O₃ a 200°C.

La figura 13 presenta la distribución de productos de reacción a los 240°C, observando que tiene excelentes conversiones de 93, 100, 94 y 70% pero la selectividad es principalmente hacia productos ligeros < C₇.

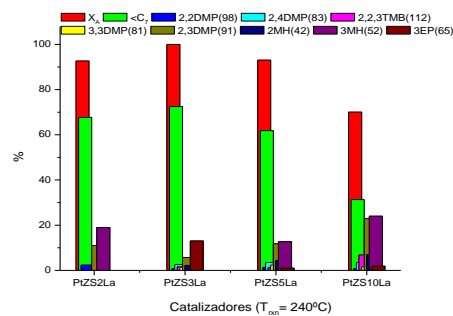


Figura 13 Distribución de productos de reacción de la serie Pt/ZrO₂-SO₄-La₂O₃ a 240°C

Conclusiones

Al adicionar el óxido de lantano al óxido de circonio sulfatado, los soportes presentan la misma fase cristalina (tetragonal)

La morfología de los materiales catalíticos presenta cúmulos de partículas de diferentes tamaños (20 a 50 μm) y una gran porosidad, formadas por cristales de circonia sulfatada y óxido de lantano.

Los sólidos catalíticos no sufren desactivación debido a la adición del dopante ya que mostraron una alta durabilidad y estabilidad en la reacción de isomerización de n-heptano. La cantidad óptima de La_2O_3 para la isomerización de n-heptano no debe sobrepasar 5% en peso.

El óxido estudiado en la presente investigación actúan como promotor textural y químico de acuerdo a resultados de selectividad, con mayor concentración de lantano 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 La_2O_3 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 mostro desactivación.

Referencias

Lugo del Angel Fabiola, Silva Rodrigo Rebeca. (junio 2016). Modelo propuesto para el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-BaO}$. de *Energía Química y Física*, 3 No. 7, 46-53.

<http://www.monografias.com/trabajos14/petrol/petrol.shtml#DERIVAD>

José Felipe Izquierdo, Fidel Cunill, Javier Tejero, Montserrat Iborra y Carles Fité. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. En *Cinética de las Reacciones Químicas*(149-156). Barcelona: Univ. De Barcelona

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.

R. Silva-Rodrigo, E.L. Cruz-Domínguez, F.E. Lugo-del Angel, J. Navarrete-Bolaños, R. García-Alamilla, A. Olivás-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.

Margarita Kantcheva, Ilknur Cayirtepe. *Catalysis Letters*, Vol. 115, Nos. 3–4, (2007)

Narváez-Semanate, John J. Cabrera, Rubén A. Vargas-Zapata, Jorge E. Rodríguez-Páez. *Rev.LatinAm. Met. Mat.* vol.27 no.2 Caracas Dec. (2007)