

Catalizadores de reformado de naftas de Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración.

V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, C. L. Pieck *

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET),
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina*

Palabras Claves: reformación, catalizadores trimetálicos, i-heptano/tolueno

RESUMEN

Se estudió la reformación catalítica de n-heptano en catalizadores mono (0,3Pt), bi (0,3Pt-xRe, x = 0,1, 0,3, 0,9 y 2,0, sulfurados) y trimetálicos (0,3Pt-0,3Re-ySn, y = 0,1, 0,3, 0,6 y 0,9, sin sulfurar). La función metálica se deposita sobre alúmina clorada que provee la función ácida. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, 450 °C, H₂/n-C₇ = 4 y WHSV = 7,3. Considerando la estabilidad del catalizador y las cualidades del producto reformado para cumplir con las regulaciones ambientales de las naftas reformuladas (alta relación i-heptano/tolueno) se encontró que el mejor catalizador bimetalico es 0,3Pt-0,3Re con 0,06 % S en su composición. El mejor catalizador trimetalico es 0,3Pt-0,3Re-0,6Sn que presenta un comportamiento similar al del 0,3Pt-0,3Re sulfurado, pero con mayor estabilidad y sin azufre en su composición. El estaño afecta simultáneamente a las funciones metálica y ácida del catalizador, disminuyendo su actividad y produciendo una relación metal/ácido conveniente para modificar la selectividad. De esta forma aumenta la generación de iso-parafinas y mejorara la estabilidad del catalizador.

Se concluye que es posible preparar catalizadores trimetálicos de reformación de naftas Pt-Re-Sn/Al₂O₃ con mejor comportamiento que el del Pt-Re/Al₂O₃ sulfurado, sin necesidad realizar la complicada sulfurización. Esto simplifica la operación comercial y permite su uso en procesos operados en forma continua.

INTRODUCCIÓN

El reformado catalítico es uno de los más importantes procesos utilizados en la industria de refinado de petróleo para obtener naftas de alto índice de octanos y en la industria petroquímica para la obtención de aromáticos (benceno, tolueno, xilenos). En la Tabla 1 puede verse un resumen de los procesos y empresas comerciales de reformado.

Tabla 1. Procesos comerciales de reformación

Licenciario	Nombre del proceso	Instalaciones comerciales	Aplicaciones	Alimentación	Tipo de proceso
Universal Oil Products (UOP) Process Division	Platforming	+ de 700	Nafta alto octanaje Aromaticos	Nafta de destilación atmosférica (virgen) Hidrocraqueo, FCC Termocraqueo	Semiregenerativo Regeneración continua
Institut Français du Pétrole	Catalytic reforming	90 unidades	Reformado de alto octano BTX y LPG	Nafta virgen FCC y termocraqueo	Semiregenerativo Regeneración continua
Chevron Research Co.	Rheniforming	73 unidades	Gasolina de alto octanaje Aromaticos	Nafta virgen FCC Hidrocraqueo	Semiregenerativo
Engelhard Corp	Magnaforming	150 unidades	Reformado de alto octano	Nafta virgen Hidrocraqueo Nafta de coking	Semiregenerativo Semicíclico
Exxon Research and Engineering Co.	Powerforming	1,4 millones BPSD	Stocks para el pool de gasolinas Aromaticos	Nafta virgen	Semiregenerativo o cíclico
Amoco Oil Co.	Ultraforming	150 unidades	Reformado Aromaticos	Nafta virgen FCC y termocraqueo	Cíclico o regenerativo
Houdry Division of Air Products and Chemicals, Inc.	Houdryforming	0.25 millones BPSD	Gasolina de avión Aromaticos Gasolina	Variedad de alimentaciones hasta 200 °C	Semiregenerativo

Los catalizadores utilizados son bifuncionales, es decir poseen una función metálica constituida por el Pt modificado por el agregado de un segundo metal (Re, estaño, iridio, germanio, etc.) y una función ácida constituida por el soporte clorado (γ alúmina). El primer catalizador bifuncional utilizado fue Pt/Al₂O₃ introducido en 1949 por la Universal Oil Product [1], la primera patente concerniente a los catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃ apareció en 1968 [2]. Actualmente la formulación catalítica basada en Pt-Re/Al₂O₃ es la más utilizada en el proceso semi-regenerativo (lecho fijo). El Pt-Re desplazó al Pt como componente metálico del catalizador por su mayor estabilidad, lo que permite periodos de tiempo más largos entre regeneraciones y hace posible operar con mayor severidad (menor presión de hidrógeno y mayor temperatura). En la literatura no hay acuerdo en el estado del Re en el catalizador ni en la forma en que afecta al Pt [3, 4]. En las condiciones reductoras de la reformación todo el Pt y una fracción del Re se reducen al estado metálico, quedando gran parte del Re en estado de óxido. El Re metálico formaría con el Pt cristales muy pequeños, agrupamientos o pseudo aleaciones Pt-Re, denominadas generalmente "clusters" o "ensembles". Estos agrupamientos, al igual que los cristales de Pt, son muy pequeños y estables y se fijan fuertemente al soporte: óxido de Re-alúmina. A esto se debería la ventajosa estabilidad y selectividad de Pt-Re/Al₂O₃. La función metálica Pt-Re posee alta capacidad hidrogenolizante de los hidrocarburos, es decir

rotura de enlace C-C terminal. Lo cual conduce a la producción de gran cantidad de metano. Para solucionar este inconveniente es necesario la sulfuración del catalizador. Como el azufre se une más enérgicamente al Re que el Pt, la superficie metálica quedaría formada por: -Pt-ReS-Pt- [5], o sea Pt diluido o subdividido en agrupamientos de pocos átomos (1-4) que no son activos en hidrogenólisis. Esta reacción requiere un conjunto de varios átomos de Pt vecinos. La interacción del Re con el Pt es muy fácil de regenerar en catalizadores desactivados y operados muy severamente. A esto se debe la gran utilización de este tipo de catalizadores en el proceso semi-regenerativo (lecho fijo). El problema de la necesidad de sulfurizar limita su uso en los procesos de regeneración continua (lecho móvil).

Además del Re se han estudiado otros elementos promotores de las funciones del catalizador (Ge, Sn, Ir, etc), pero fundamentalmente siempre la función metálica es provista por el Pt y la ácida por el soporte de Al_2O_3 clorada. También la bibliografía cita catalizadores con tres componentes metálicos: Pt-Ir-Sn [6], Pt-Sn-M (M: Bi, Te, Au, Ir, Pd) [7,8], Pt-Ir-Ge [9], Pt-Re-Sn [4, 10], Pt-Re-Ge [11], etc. En los últimos años se ha tratado de mejorar las ventajas del Pt-Re/ Al_2O_3 mediante la adición de uno [12], o de varios componentes, que reduzcan su gran capacidad hidrogenolizante. También se trata de modificar la acidez del soporte para reducir su capacidad craqueante y hoy en día también se busca aumentar la relación isómeros/aromáticos para cumplir con las regulaciones ambientales en cuanto a la disminución de aromáticos en la composición de las naftas. Un posible aditivo a Pt-Re puede ser un elemento del Grupo IVB (IUPAC 14) de la tabla periódica de los elementos: Ge ó Sn. Los óxidos de estos elementos en las condiciones reductoras de la reformación se reducen en pequeña proporción al estado metálico, el que puede alearse al Pt. El resto queda en estado oxidado y puede afectar a la acidez del soporte [13, 9]. Actualmente hay más de 500 unidades comerciales semi-regenerativas [11] operando en el mundo, que usan Pt-Re/ Al_2O_3 sulfurado como catalizador y más de un centenar de unidades con regeneración continua del catalizador que utilizan Pt-Sn/ Al_2O_3 . Este catalizador tiene menor rendimiento que el PtRe pero no necesita ser sulfurado después de la regeneración, por ello se lo prefiere en el proceso continuo. Un avance tecnológico importante sería conseguir un catalizador con Re en su composición que utilice un elemento pasivante de la actividad hidrogenolítica que no sea azufre para su utilización en los procesos regenerativos.

Al final de los años 60, UOP (Universal Oil Products) comenzó a desarrollar estudios sobre el concepto de reformación catalítica continua (Continuous Catalyst Regeneration Platformer). Este tipo de proceso surgió de la necesidad anticipada de producir naftas sin plomo (lo cual requiere operar la reformación hasta octanajes elevados) y al deseo de producir grandes cantidades de reformado de alto octanaje e hidrógeno de alta pureza en forma continua [14]. Todos estos objetivos podían lograrse mediante el diseño de un proceso a baja presión con regeneración continua del catalizador. En este proceso pequeñas cantidades de catalizador son continuamente retiradas del reactor en operación, transportadas a una unidad de regeneración, regeneradas y retornadas al reactor. En 1971 fue construida la primera planta de este tipo. La idea central se basa en trabajar a baja presión, en esa condición el sistema semirregenerativo requería regenerar cada 25 días, lo que no resulta económico. Además, debido a la desactivación por formación de coque en ese período tendría que aumentarse la temperatura para mantener la producción de aromáticos y caería la selectividad quedando el catalizador desactivado con 15-16% C. Una posibilidad conveniente es que el catalizador trabaje sólo 2 días. Así se tendrá un catalizador que se comporta similarmente al fresco, trabaja a baja temperatura y con buena selectividad. No es necesario aumentar la temperatura y no sufre tanto el catalizador. Además en ese corto período se deposita poco coque. Varios sistemas de trabajo de regeneración continúa han sido propuestos [15-19], básicamente estos sistemas proponen una etapa donde se realiza el reformado (en atmósfera

reductora) y una etapa donde se realiza la regeneración del catalizador (en atmósfera oxidante). El transporte del catalizador hasta el regenerador se hace con nitrógeno, usándose hidrógeno para volver el catalizador al reactor. Puesto que la atmósfera en los reactores es reductora y en el regenerador oxidante, es necesario usar un sistema de compuertas para transferir las partículas de una a otra atmósfera. Para este propósito se utilizan tolvas con cierres que permiten transferir pequeños lotes de catalizador y además puedan ser purgadas (nótese que el flujo de catalizador es en realidad discontinuo).

Este tipo de proceso suele tener como catalizador Pt-Sn/Al₂O₃. Como se dijo anteriormente, este catalizador tiene la ventaja que no necesita ser sulfurizado, por lo que la regeneración es más sencilla que en el caso de Pt-Re/Al₂O₃. La regeneración del catalizador en plantas semirregenerativas tiene las siguientes etapas: 1) parada de planta, eliminación de parte del S por pasaje de H₂, barrido con N₂ y vacío para pasar a ambiente oxidante, 2) quemado del coque, 3) enfriamiento, purga con N₂ para pasar a ambiente reductor, 4) eliminación de sulfatos, 5) vacío para pasar a ambiente oxidante, 6) oxidación-rejuvenecimiento, 7) enfriamiento, purga con N₂ para pasar a ambiente reductor, 8) reducción, 9) sulfurización. Frente a esto, la regeneración continua es muchísimo más sencilla. Como es continuo no hay paradas y los pasajes de un ambiente a otro ocurren en las tolvas, con lo que las etapas 1), 3), 5), 7) no son necesarias en el reactor. Como se utiliza Pt-Sn/Al₂O₃ no necesita sulfurizarse porque el Sn es inerte y cumple la misma función eliminadora de conjuntos de átomos de Pt que el Re azufrado Re-S, con lo que la etapa 9 es innecesaria. No es necesaria la eliminación de sulfatos porque no se sulfuriza y el HDS debe mandar muy pequeña concentración de SH₂, así el catalizador tendrá poco S. Otra ventaja que tiene el método continuo es que el catalizador está en operación un período muy pequeño, por lo tanto, se carga con muy poco coque y hay poco peligro de gran incremento de temperatura durante el quemado del coque.

La mayor producción de reformado de alto octanaje e hidrógeno de alta pureza en forma continua debe balancearse contra una complejidad mayor del proceso y también de mayores costos de capital y operativos para el proceso continuo. Otros factores tales como menores pérdidas de producción y menos chances de accidentes favorecen el proceso continuo. En resumen, el desarrollo de este proceso ha sido exitoso, habiendo muchas unidades en operación [15].

Dados los requerimientos de un mejor uso de materias primas, es claro que el incentivo de una mejor eficiencia de proceso continuará existiendo. Mejoras en el rendimiento líquido serán importantes, así como el procesamiento de cortes más dificultosos en situaciones de oferta incierta. El énfasis está puesto en lograr mayores severidades, con presiones y relaciones de reciclo aún menores. Puede ser que estos objetivos se logren con adaptaciones del proceso continuo. La tabla 2 muestra las ventajas del proceso continuo frente al semirregenerativo.

Tabla 2. Rendimientos típicos de los procesos semirregenerativo y continuo (UOP)

Alimentación	Middle East Naphtha		
	Rango de punto de ebullición	94-113 °C	
	Parafinas / Nafténicos /Aromáticos	69.4/21.4/9.2 % vol	
	Densidad, °API	59	
Condiciones de operación	Semirregenerativa	Continuo	
Presión, psig	300	125	50
RON c	100	100	100
Catalizador	R-62	R-34	R-34
Rendimientos			
Hidrógeno, scb	930	1470	1735
C5+, % vol	70.4	78.1	81.8
Aromáticos, % vol	46.0	54.5	57.6

La tabla 3 muestra la tendencia a disminuir la presión de trabajo en la unidades de reformado a fin de aumentar la selectividad a aromáticos y la producción de hidrógeno. Se observan que el rendimiento líquido se mantuvo aproximadamente constante a pesar del incremento de 12 unidades en el octanaje.

Tabla 3. Condiciones operativas, octanaje, rendimientos y catalizadores

Condiciones de operación	1950's	1960's	1970's	1990's
Presión: kg/cm ²	35.1	21.1	8.8	3.5
Capacidad: m ³ /h	66.3	99.4	132.5	265
LHSV, h ⁻¹	0,9	1.7	2,0	2,0
H ₂ /HC, mol/mol	7.0	6.0	2.5	2.5
RON C	90	94	98	102
Rendimiento				
C ₅ ⁺ , % vol	80.8	81.9	83.1	82.9
H ₂ : Nm ³ /m ³	65.2	114.5	198.1	274.1
Aromáticos totales, %	38.0	45.0	53.7	61.6
Duración de la operación, meses	12.9	12.5	-	-
Regenerador catalítico, lb/h	-	-	700	4500

Está claro que la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de reformado de naftas no solo depende de los metales que lo componen sino de su estado de oxidación, interacción con los otros metales (formación de aleaciones) y de su dispersión. El estado superficial de los catalizadores depende fuertemente del modo de preparación y del modo de activación de los precursores metálicos (calcinación, reducción). Entre los métodos mas usados en la preparación de catalizadores podemos citar:

-Métodos electroquímicos: Estos son capaces de controlar el potencial de deposición en la preparación de catalizadores máscicos o soportados [20,21]

-Técnicas basadas en la impregnación directa del soporte con una solución conteniendo complejos bimetálicos [22,23].

-Técnicas que conducen a la formación de complejos bimetálicos iónicos en el interior de la matriz porosa del soporte [24].

-Métodos oxido-reductivos; ellos se basan en la reacciones de oxido-reducción entre dos metales [25] o entre le hidrógeno pre-adsorbido sobre el primer metal y el compuesto que contiene el segundo metal, una sal o un complejo organometálico [26-30].

Los métodos citados precedentemente se refieren a la preparación de catalizadores bimetálicos y prácticamente no se encuentran referencias en la bibliografía abierta referidas a catalizadores trimetálicos tanto en lo referente a su preparación como a su selectividad, actividad y aún menos respecto a su regeneración.

En este trabajo se estudia como influye la concentración de Re en catalizadores bimetálicos 0,3Pt-xRe/Al₂O₃ y la influencia de la concentración de Sn en los catalizadores trimetálicos 0,3Pt-0,3Re-xSn/Al₂O₃, buscando un catalizador que pueda sustituir ventajosamente al clásico de Pt-Re teniendo en cuenta el problema práctico de la sulfurización y la relación isómeros/aromáticos en el producto.

PARTE EXPERIMENTAL

Catalizadores

Como soporte fue utilizada γ -Al₂O₃ (Cyanamic Ketjen CK-300, Vp= 0,5 cm³/g, Sg= 180 m²/g) molida a 35-80 mesh y calcinada 3 h a 650°C en flujo de aire (100 mL/min). Los metales fueron agregados, por coimpregnación húmeda de los precursores (H₂PtCl₆,

NH_4ReO_4 y SnCl_2) de acuerdo a la técnica descrita en ref. [31]. Los catalizadores tomados como base de comparación fueron $0,3\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $0,3\text{Pt}-0,3\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los números que preceden al símbolo de cada metal indican su porcentaje en peso en el catalizador y a partir de aquí, por simplicidad, sólo se escribe la función metálica, pues siempre el soporte es el mismo. Las concentraciones de $0,3\%\text{Pt}$ y $0,3\%\text{Re}$ son las más comúnmente citadas como usadas en los catalizadores comerciales. Se preparó la serie de catalizadores bimetálicos $0,3\text{Pt}-x\text{Re}-\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $x = 0,1, 0,3, 0,9$ y $2,0$. La letra S indica que fueron sulfurados. También se preparó la serie de trimetálicos $0,3\text{Pt}-0,3\text{Re}-y\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $y=0,1, 0,3, 0,6, \text{ y } 0,9$, los cuales no fueron sulfurados.

La sulfurización de los catalizadores se realizó de acuerdo la técnica publicada previamente [10]. 2.5 g de catalizador fueron tratados en una corriente de 60 ml/min de H_2 y 0.042 ml/h de CS_2 durante 30 min a 500 °C. Luego de cortar la alimentación de CS_2 , el catalizador se mantuvo en H_2 durante 8 h a la misma temperatura, para eliminar el exceso de S (S reversible).

Ensayos catalíticos

Previo a cada ensayo, el catalizador es reducido in situ en corriente de H_2 y a 500 C durante 2 h. A continuación se describe el objetivo y condiciones de cada ensayo.

Hydrogenólisis de ciclopentano (CP): reacción sensible a la estructura del sitio activo es utilizada para estudiar la función metálica. Se llevó a cabo a 350°C durante 2 h, caudal de H_2 : 40 cm^3/min , caudal de CP: 0,48 cm^3/h con una masa de 0,15 g de catalizador. Se analizaron los productos en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea.

Deshidrogenación de ciclohexano (DHC): reacción insensible a la estructura del sitio activo es utilizada para estudiar la función metálica. Se llevó a cabo en un reactor de vidrio. Las condiciones de operación fueron: masa de catalizador 100 mg, temperatura de reacción 300 °C, presión 1 atm, caudal de hidrógeno 80 cm^3/min , caudal de ciclohexano 1,61 cm^3/h . Se analizaron los productos en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea.

Reformado de n-heptano: utilizada para estudiar el efecto del balance de las funciones metal/ácido. Esta reacción produce tolueno, i-heptano y parafinas más livianas por mecanismo bifuncional. El ensayo se realizó en un reactor de lecho fijo durante 240 min a presión atmosférica, 450°C, relación molar $\text{H}_2/\text{n-C}_7=4$ y $\text{WHSV}=7,3$. El análisis del producto se hizo por cromatografía de gases, el cálculo de conversión y selectividad y la verificación de la no existencia de impedimentos difusivos se hicieron como se indica en la ref. [10]. La conversión de n- C_7 fue definida como:

$$n - \text{C}_7 \text{ conv.} = \frac{n - \text{C}_7^i - n - \text{C}_7^0}{n - \text{C}_7^i} \quad [1]$$

donde $n - \text{C}_7^i$ es el número de moléculas de n- C_7 a la salida del reactor y $n - \text{C}_7^0$ es el número de moléculas a la entrada del reactor. La selectividad a cada producto i fue definida como:

$$S_i = \frac{\text{yield of } i}{n - \text{C}_7 \text{ conv}} = \frac{A_i \cdot f_i \cdot n_i}{M_i \cdot \left(\sum \frac{A_i \cdot f_i \cdot n_i}{M_i} \right) \cdot n - \text{C}_7 \text{ conv}} \cdot 100 \quad [2]$$

donde A_i es el área del pico cromatográfico del producto i , f_i es su factor de repuesta, n_i es el número de átomos de carbono y M_i es su peso molecular

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta valores de conversión de CP para los catalizadores de Pt, 0,3Pt-0,3Re sin sulfurar y dos trimetálicos. Se observa que el catalizador de Pt-Re es el más activo pero al agregar Sn disminuye notablemente su capacidad hidrogenolítica. Para mayores cargas de Sn (0,6 y 0,9 %) se llega a valores casi nulos de conversión. El Catalizador 0,3Pt-0,3Re sulfurado también exhibe muy baja actividad hidrogenolítica. Esto se explica considerando que la reacción de hidrogenólisis de CP es demandante y por lo tanto pocos átomos de Sn o S destruyen los ensamblajes de Pt-Re, activos en la ruptura del enlace C-C.

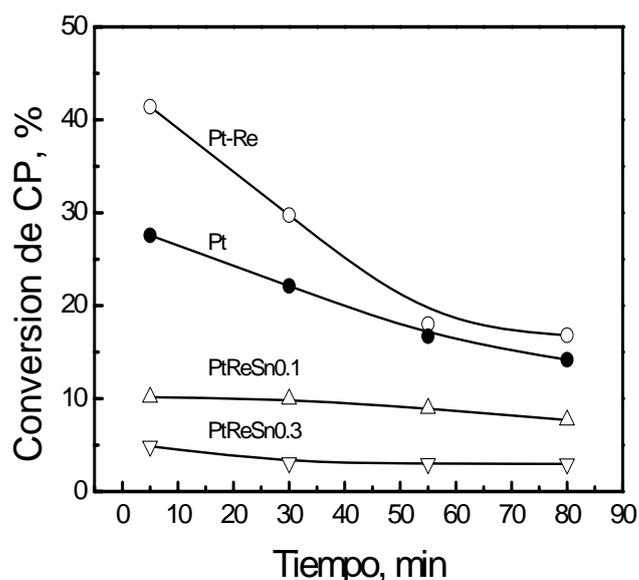


Figura 1. Hidrogenólisis de CP de los catalizadores sin sulfurar.

La Tabla 4 presenta los valores de conversión de DHC para los catalizadores de 0,3Pt, 0,3Pt-0,3Re sin sulfurar y sulfurado y los trimetálicos Pt-Re-xSn. Se observa que el catalizador de Pt es el más activo con una conversión media del 53.6 %. Es importante señalar que los catalizadores monometálicos de Re y Sn presentan una muy baja actividad deshidrogenante en las condiciones experimentales usadas en este trabajo. El agregado de Re produce una disminución de la actividad del Pt, esta pérdida de actividad puede explicarse considerando tanto un efecto geométrico como electrónico del Re sobre el Pt. Al sulfurar el catalizador de Pt-Re la actividad deshidrogenante disminuye ya que el azufre se adsorbe sobre los sitios de Pt, disminuyendo la cantidad de átomos de Pt expuestos. Respecto al agregado de Sn en los catalizadores de Pt-Re, se observa que a medida que aumenta la carga de Sn se produce una mayor caída de la conversión de ciclohexano, esto se relaciona a que el Sn que inhibe la actividad del Pt. Este fenómeno fue explicado considerando un efecto geométrico del Sn sobre el Pt (es decir el Sn se deposita sobre el Pt y bloquea el acceso de los hidrocarburos) como a un efecto electrónico (el Sn produce una modificación electrónica del Pt que modifica su capacidad para adsorber hidrocarburos). Mas recientemente, fue demostrado que si bien ambos efectos existen es más importante el efecto electrónico [10].

Tabla 4. Reacción de deshidrogenación de ciclohexano en catalizadores de 0,3Pt, 0,3Pt-0,3Re y trimetálicos 0,3Pt-0,3Re-xSn

Catalizadores	Conversión
0,3%Pt	53.6
0,3%Pt-0,3%Re	47.4
0,3%Pt-0,3%Re -S	30,6
0,3%Pt-0,3%Re-0,1%Sn	39.2
0,3%Pt-0,3%Re-0,3%Sn	31.2
0,3%Pt-0,3%Re-0,6%Sn	4.80
0,3%Pt-0,3%Re-0,9%Sn	0.80

La Figura 2 muestra la variación de la conversión de n-heptano con el tiempo de reacción en los catalizadores de 0,3Pt y 0,3Pt-0,3Re, ambos sin sulfurar, y sobre la serie de catalizadores bimetales sulfurados, 0,3Pt-xRe-S. Se ve que el monometálico es el que tiene menos estabilidad y que esta mejora al agregar Re y más aún al sulfurizar. Los ensayos catalíticos tuvieron una duración de 240 min, tiempo en el que los catalizadores logran su estabilización. Se considera que a este tiempo el catalizador se encuentra totalmente estabilizado y los valores de actividad y rendimiento a los diferentes productos fueron registrados de cada catalizador para hacer una comparación. La Tabla 5 compara los valores de conversión de los catalizadores estabilizados. Se ve que agregando 0,3% de Re al catalizador de 0,3Pt la conversión de n-heptano crece de 21,8% a 27,8% y si a ese bimetalico se lo sulfura, 0,3Pt-0,3Re-S, la conversión es aún mayor, 30,6%. Esta es la mayor conversión de la tabla.

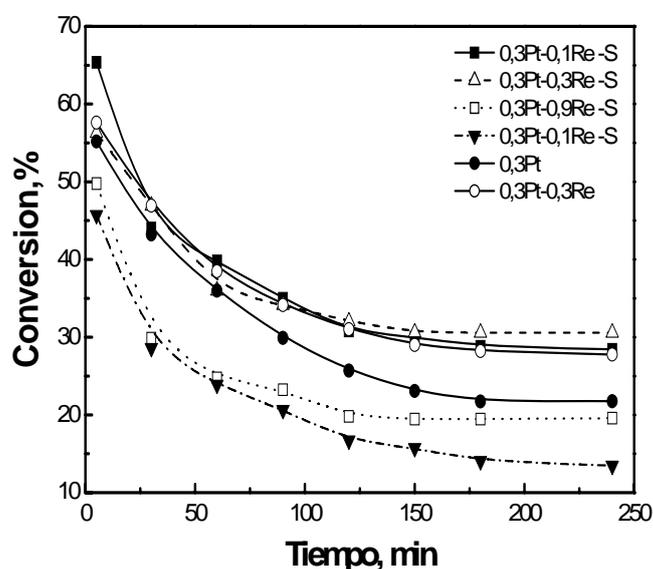


Figura 2. Conversión de n-heptano en función del tiempo de los catalizadores mono y bimetales Pt-Re sulfurados.

La fracción de caída de la conversión inicial durante el experimento, $(X_{5\text{min}} - X_{240\text{min}}) / X_{5\text{min}}$, para los catalizadores anteriores es 0,61, 0,52 y 0,46, respectivamente. O sea que respecto a actividad y estabilidad verificamos lo ya establecido en trabajos anteriores: la adición de 0,3%Re y la sulfurización son beneficiosas para el catalizador monometálico 0,3Pt. Las otras concentraciones de Re no son tan beneficiosas. El catalizador 0,3Pt-0,3Re retiene 0,06% de azufre durante la

sulfurización, a mayor concentración de Re se retiene más azufre. La desactivación de los catalizadores durante el experimento es relativamente grande debido a que se trabaja a baja presión de H₂ y por lo tanto las reacciones de deshidrogenación son favorecidas.

Tabla 5. Reacción del n-heptano en catalizadores mono y bimetalicos Pt-Re

	Catalizadores					
	0,3Pt	0,3Pt-0,3Re	0,3Pt-0,1Re-S	0,3Pt-0,3Re-S	0,3Pt-0,9Re-S	0,3Pt-2,0Re-S
X _f	21,8	27,8	28,4	30,6	19,6	13,5
(X _i -X _f)/X _i	0,61	0,52	0,57	0,46	0,61	0,71
S C ₁	0,35	0,92	0,84	0,49	0,38	0,44
S Bz	1,5	1,8	1,0	1,1	0,6	0,4
S tol	15,5	12,2	14,2	13,3	13,1	13,8
S i-C ₇	34,8	30,6	44,6	51,8	51,7	24,8
i-C ₇ /tol	2,25	2,51	3,14	3,89	3,95	1,80

X_f, conversión de n-heptano a 240 min; X_i, conversión de n-heptano a 5 min; **S**, selectividad a 240 min; C₁, metano; Bz, benceno; tol, tolueno; i-C₇, iso heptanos.

Para analizar otras propiedades interesantes de los catalizadores en la Tabla 5 también se muestran las selectividades a otros productos. Una reacción parásita que da productos de muy poco valor es la hidrogenólisis, que en este caso produce metano y benceno por la de-metilación hidrogenolítica del tolueno. También se forma C₁ por la ruptura de una parafina en su extremo. Para C₁ los valores en el monometálico, el bimetalico sin sulfurar y en el sulfurado son 0,35, 0,92 y 0,49 y para benceno son 1,5, 1,8 y 1,1, respectivamente, demostrando estas cantidades la ventaja de la sulfurización. El producto de la deshidrociclización de n-heptano es el tolueno y se ve que los catalizadores que contienen Re dan menos tolueno que el monometálico. La capacidad isomerizante es mayor en los catalizadores sulfurados que en el mono o el bimetalico sin sulfurar (excepto 0,3Pt-0,9Re-S, que no se tiene en cuenta por poseer muy poca actividad y estabilidad). Como citamos en la Introducción, la relación isómeros/aromáticos es muy importante por razones ambientales. La Tabla 5 muestra que el catalizador 0,3Pt-0,3Re-S es el más conveniente porque produce alta relación i-C₇/tol. El 0,3Pt-0,9Re-S también tiene alta relación, pero tiene muy baja actividad y estabilidad. El catalizador 0,3Pt-0,3Re-S desplazó en procesos semiregenerativos al 0,3Pt por su mayor estabilidad y hoy en día sigue siendo el elegido entre los catalizadores de Pt-Re porque además presenta la ventaja de dar mayor relación isómeros/aromáticos. Por eso tomamos a este catalizador como referencia en la comparación con los catalizadores trimetalicos que no son sulfurados.

La Figura 3 muestra para los catalizadores trimetalicos 0,3Pt-0,3Re-xSn la conversión a 240 min y su comparación con 0,3Pt, 0,3Pt-0,3Re y el mejor de los bimetalicos: 0,3Pt-0,3Re-S. Se observa que la conversión cae al aumentar el contenido de Sn. Las conversiones de los catalizadores con 0,1Sn y 0,3Sn son mayores que las de los catalizadores sin Sn. La conversión de 0,3Pt-0,3Re-0,6Sn es similar a la del 0,3Pt-0,3Re-S.

La figura 4 muestra que la fracción de caída de conversión por desactivación de los catalizadores trimetalicos es prácticamente independiente del contenido en Sn y es menor que las de los catalizadores sin Sn.

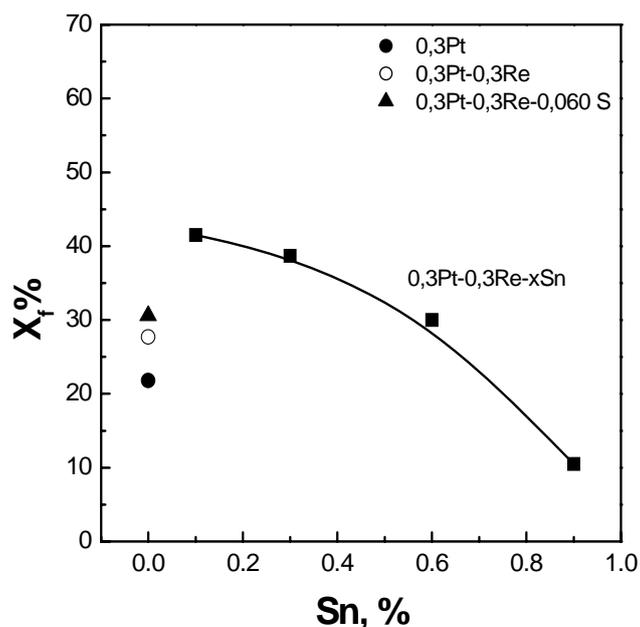


Figura 3. Conversión de n-heptano a 240 min de los catalizadores 0,3Pt; 0,3Pt-0,3Re; 0,3Py-0,3Re-S y los trimetálicos 0,3Pt-0,3Re-xSn en función del contenido en Sn.

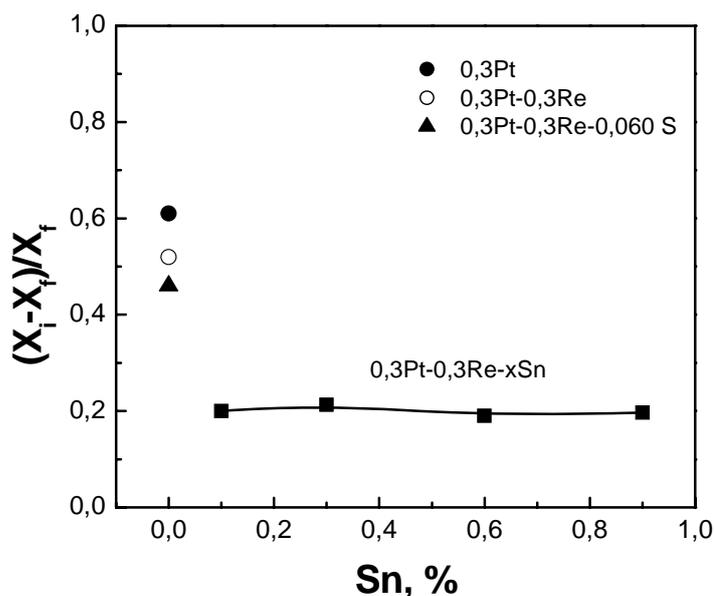


Figura 4. Fracción de caída de la conversión de n-heptano a 240 min en los catalizadores 0,3Pt; 0,3Pt-0,3Re; 0,3Py-0,3Re-S y los trimetálicos 0,3Pt-0,3Re-xSn en función del contenido en Sn.

La Tabla 6 muestra valores de selectividad a varios productos del catalizador 0,3Pt-0,3Re-S y de los trimetálicos. Los catalizadores trimetálicos con menos Sn, 0,1 y 0,3, tienen mayor capacidad de hidrogenólisis (C_1) que el bimetalico sulfurado debido a que su función metálica Pt-Re está poco disminuida por el Sn. El catalizador 0,3Pt-0,3Re-0,6Sn tiene una selectividad a metano (hidrogenólisis) similar a la del bimetalico sulfurado. Aumentando el Sn a 0,9 cae mucho C_1 porque el Sn inhibe fuertemente a la función metálica. El catalizador con sólo 0,1Sn no solamente produce más conversión que el bimetalico, además sus selectividades a i-heptano y a tolueno son bastante mayores. No obstante, el cociente $i-C_7$ /tol es menor porque es bastante mayor la selectividad a tolueno.

También el 0,3Pt-0,3Re-0,3Sn tiene menor cociente que el bimetalico. Los valores de conversión, selectividad a C₁ (hidrogenólisis) y el cociente (i-C₇/tol) de 0,3Pt-0,3Re-0,6Sn son similares a los del catalizador bimetalico. El 0,3Pt-0,3Re-0,9Sn es muy poco activo y tiene alta selectividad a i-C₇ (75,0%).

Tabla 6. Comparación de la reacción de n-heptano en catalizadores trimetalicos conteniendo estaño con el bimetalico 0,3Pt-0,3Re-S. En todos la concentración de Pt y de Re es 0,3%.

	Catalizadores				
	0,3Pt-0,Re-S	0,3Pt-0,3Re-0,1Sn	0,3Pt-0,3Re-0,3Sn	0,3Pt-0,3Re-0,6Sn	0,3Pt-0,3Re-0,9Sn
X _f	30,6	41,6	38,7	30,2	10,4
S C ₁	0,49	0,76	0,58	0,50	0,22
S Bz	1,1	0,83	0,31	0,89	0,22
S tol	13,3	19,8	16,2	12,1	6,0
S i-C ₇	51,8	54,1	44,2	48,5	75,0
i-C ₇ /tol	3,89	2,73	2,73	4,00	12.5

Referencias iguales a las de la Tabla 5

En general al aumentar el contenido en Sn cae la actividad de la función metálica y la formación de aromáticos. En las condiciones de reformación parte del estaño se reduce al estado metálico, Sn⁰, el que se alea al Pt afectando su actividad metálica. La acción del Sn⁰ puede asignarse a un efecto geométrico, o de dilución de los agrupamientos de Pt y de Pt-Re, o a un efecto electrónico sobre el Pt. En la dilución del Pt por los átomos de Sn, éste tendría una función similar a la del azufre: en 0,3Pt-0,3Re la selectividad a C₁ es 0,92, cae a 0,49 por la adición de 0,06% de S y a 0,50 por la de 0,6% de Sn. Es similar el comportamiento con benceno, que es otro de los productos típicos de la hidrogenólisis en la función metálica. También el Sn afecta a la función ácida, disminuyendo la fuerza ácida de los sitios [31]. De esta manera disminuye el hidrocraqueo que requiere acidez muy fuerte y aumenta la isomerización, que requiere sitios de menor fuerza ácida. Estas propiedades del estaño se deben a que en las condiciones de reformación la parte que no se reduce al estado metálico queda principalmente como SnO, que es de carácter básico y afecta la acidez del soporte. En conclusión el estaño afecta simultáneamente ambas funciones catalíticas (metálica y ácida), disminuyéndolas y logrando una relación metal/ácido que es muy conveniente para la actividad, selectividad a isoparafinas y estabilidad.

Se necesita agregar 0,6% de Sn al catalizador 0,3Pt-0,3Re para tener un comportamiento en reacción similar al de 0,3Pt-0,3Re sulfurado. Si se utilizara otro método de preparación del catalizador que produzca un mejor contacto del Sn con el Pt, quizás una concentración de Sn menor podría ser suficiente. Un método de preparación que busca un mejor contacto es el utilizado por Carnevillier et al. [6] en el que el Sn es depositado por una reacción redox superficial con hidrógeno atómico adsorbido en el Pt.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el agregado de Sn al catalizador de 0,3Pt-0,3Re disminuye tanto la acidez del soporte como la actividad de la función metálica realizada por el Pt. Los catalizadores trimetalicos Pt-Re-Sn sin azufre tienen comportamiento similar al catalizador Pt-Re sulfurado. La adición de 0,6% Sn al catalizador 0,3Pt-0,3Re modifica la función metálica y su relación con la función ácida en forma similar a la que produce la sulfurización del 0,3Pt-0,3Re. Ambos catalizadores tienen similar actividad catalítica y

generan un producto en el cual la relación isómeros/aromáticos es aproximadamente igual. Además de la ventaja de no requerir sulfurización, el catalizador con Sn tiene mejor estabilidad, ya que no pierde azufre trabajando en atmósfera reductora.

REFERENCIAS

- [1] V. Haensel, US Patent 2 479 109 y 2 479 110 (1949), otorgadas a UOP.
- [2] H. E. Klusksdahl, U.S. Patents, 3, 415, 737, (1968).
- [3] B. H. Davis, G. J. Antos, en G. J. Antos, A. M. Aitani (Eds), Catalytic Naphtha Reforming, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 199.
- [4] 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.
- [5] B. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenberg, W. M. H. Sachtler, J. Catal 63 (1980) 112.
- [6] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, Appl. Catal A 275 (2004) 25.
- [7] A. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, A. Sárkányi, Appl. Catal. A 226 (2002) 155.
- [8] A. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, Z. Schay, L. Vida, I. Gresits, Appl. Catal. A 231 (2002) 151.
- [9] N. Macleod, J. R. Fryere, D. Stirling, G. Webb, Catal. Today 46 (1998)37.
- [10] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, J. M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004) 105.
- [11] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau, Actas XIX Simp. Iberoam. Catal., Mérida, Méjico, (2004) 2265.
- [12] G. J. Antos, M. D. Moser, M. P. Lapinski, en G. J. Antos, A. M. Aitani (Eds), Catalytic Naphtha Reforming, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 335.
- [13] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, C. L. Pieck, Actas XIX Simp. Iberoam. Catal., Mérida, Méjico, (2004) 2206.
- [14] E.A. Sutton, A.R. Greenwood and F.H. Adams, Oil and Gas Journal 70, 52 (1972).
- [15] Hydrocarbon Processing 57 (9), 163 (1978).
- [16] A.R. Greenwood, K.D. Vesely, U.S. Patent 3, 647,680 (1972).
- [17] A.R. Greenwood, K.D. Vesely, U.S. Patent 3,652,231 (1972).
- [18] D.B. Carson, U.S. Patent 3,470,090 (1969).
- [19] Proceso del IFP, Hydrocarbon Processing 57 (9), 161 (1978).
- [20] S. Motoo and T. Okada, J. Electron. Chem. 157 (1987) 139.
- [21] S. Szabo, J. Electron. Chem.172 (1984) 356.
- [22] S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, Appl. Catal. 45 (1988) 61.
- [23] Jin Lei Yuan, Appl. Catal. 72 (1991) 33.
- [24] M. Michelot, Thèse Poitiers (1986).
- [25] C. Montassier, J.C. Menezos, J.Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang and J. Barbier, J. Molec. Catal. 70 (1991) 65.
- [26] J.C. Menezos, N.F. Denanot, S. Peyrovi and J. Barbier, Appl. Catal. 15 (1985) 353.
- [27] J. Margitfalvi, M. Hegedüs, S. Göbölös, E. Kern-Talas, P. Szedlacsek, S. Szabo and F. Nagy, in "Proc. 8th Int. Congr. Catalysis", Berlin 1984, Verlag Chemie, Weinkein, 4 (1984) 903.
- [28] C. Travers, J.P. Bournonville and G. Martino, in "Proc. 8th Int. Congr. Catalysis", Berlin 1984, Verlag Chemie, Weinkein, 4 (1984) 981.
- [29] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq and F. Figueras, J. Catal. 119 (1989) 97.
- [30] J.C. Menezos, L. C. Hoang, C. Montassier and J. Barbier, React. Kinet. Catal. Lett. 46-1 (1992) 1.