

ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE CATALIZADORES DE PtSn SOPORTADOS EN MAl_2O_4 (M: Mg o Zn) Y DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS $InPtSn/MgAl_2O_4$ EN EL PROCESO DE DESHIDROGENACIÓN DE n-BUTANO

Sonia Alejandra Bocanegra, Sergio Rubén de Miguel, Osvaldo Antonio Scelza, Alberto Antonio Castro.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral)-CONICET. Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: sbocane@fiquis.unl.edu.ar

Introducción

El uso de catalizadores bimetálicos en deshidrogenación directa de alcanos es un tema muy estudiado, no obstante el uso de soportes neutros como $ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$ mejora las propiedades deshidrogenantes de los catalizadores, ya que se inhiben reacciones laterales indeseables, como craqueo y polimerización, las que se favorecen con el uso de soportes con sitios ácidos, por ejemplo Al_2O_3 [1]. La utilización de catalizadores multimetálicos es un nuevo campo de investigación y no ha sido muy estudiado para reacciones de deshidrogenación de alcanos, aunque sí para reacciones de reformado catalítico [2,3].

En este trabajo se estudia la performance de catalizadores bimetálicos (PtSn) soportados en MAl_2O_4 (M: Zn o Mg) en la reacción de deshidrogenación selectiva de n-butano a butenos y también para la misma reacción se analizará el comportamiento catalítico de catalizadores trimetálicos de $PtInSn$ soportados en $MgAl_2O_4$ preparados por diferentes técnicas de deposición de Sn: impregnación convencional o reacción superficial controlada (RSC).

Parte Experimental

Los catalizadores bimetálicos se prepararon usando como técnica de deposición de los precursores metálicos la impregnación sucesiva, primero se deposita el precursor de Pt (H_2PtCl_6) y luego el de Sn ($SnCl_2 + HCl$). Los contenidos metálicos usados fueron 0,3 % para el Pt, y 0,3 % y 0,5% para el Sn.

En el caso de los catalizadores trimetálicos se prepararon dos series: para la primera serie se impregnó primero el $MgAl_2O_4$ con una solución de $In(NO_3)_3$, luego se depositó el Sn por una reacción superficial controlada con el complejo $SnEt_4$ y por último se impregnó el soporte con una solución de H_2PtCl_6 . Para la segunda serie de catalizadores se impregnó el $MgAl_2O_4$ con una solución de $In(NO_3)_3$ y luego se coimpregnaron el Pt y el Sn con una mezcla de soluciones de H_2PtCl_6 y de $SnCl_2$ (con HCl). Para ambas series se fijó para todos los catalizadores el contenido de In en 0,28 % y el de Pt en 0,3 %. Para cada serie se obtuvieron cuatro catalizadores con los siguientes contenidos de Sn: 0,12 %, 0,37 %, 0,74 % y 1,08 % respectivamente.

La reacción superficial controlada de deposición de Sn sobre la muestra de $In/MgAl_2O_4$ se realizó con el complejo de $SnEt_4$ (disuelto en n-decano), utilizando dos temperaturas de

reacción: 120 y 150°C. Luego de la reacción, los complejos superficiales anclados se descompusieron por calentamiento a temperatura programada en corriente de hidrógeno (30 cm³min⁻¹).

Se prepararon adicionalmente dos catalizadores trimetálicos por impregnación convencional con contenido de Sn 0,37 %. En ambos catalizadores se impregnó el soporte primero con solución de In(NO₃)₃, luego uno de los catalizadores se impregnó con una solución del complejo bimetalico (MeN)₂[PtCl₂(SnCl₃)₂]; el otro catalizador se impregnó con solución de H₂PtCl₆ y luego de un secado en estufa se impregnó con solución de SnCl₂ (con HCl).

Se estudió la actividad de los catalizadores en la deshidrogenación de n-butano en reactor continuo a 530°C, el cual se alimentó con una mezcla en proporción 1,25:1 de H₂/C₄H₁₀, y los productos se analizaron cromatográficamente.

Discusión de Resultados

En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados de la evaluación de los cuatro catalizadores bimetalicos y los dos monometálicos en la reacción de deshidrogenación de butano en reactor continuo. Se puede observar en la Figura 1 que las conversiones iniciales de los catalizadores bimetalicos son elevadas, superiores al 25 %, si se comparan con las de los monometálicos. La desactivación es moderada para el Pt/MgAl₂O₄ y nula para el Pt/ZnAl₂O₄ (en este caso debido a su baja actividad). Para los dos catalizadores bimetalicos soportados en ZnAl₂O₄, la desactivación es moderada, mientras que los bimetalicos soportados sobre MgAl₂O₄ presentan una baja desactivación. Estos resultados se explican teniendo en cuenta tanto las características de los soportes (ambos neutros) que no favorecen las reacciones laterales (por ej. craqueo y polimerización), como la presencia del promotor Sn, que rompe los ensamblajes metálicos necesarios para la hidrogenólisis.

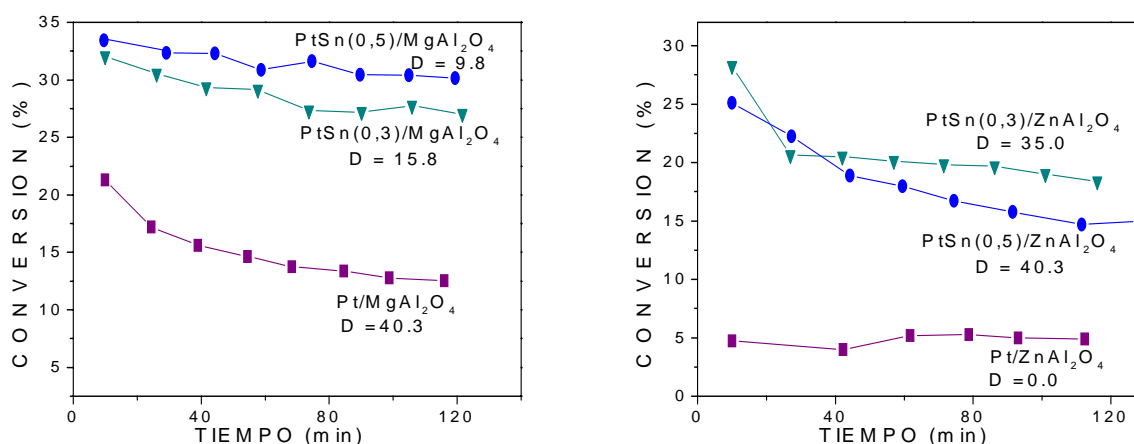


Figura 1: Variación de la conversión de butano en función del tiempo de reacción y valores de desactivación, D, [(X_o-X_f)*100/X_o] para diferentes catalizadores soportados en ZnAl₂O₄ y MgAl₂O₄; X_o y X_f : conversiones iniciales y finales.

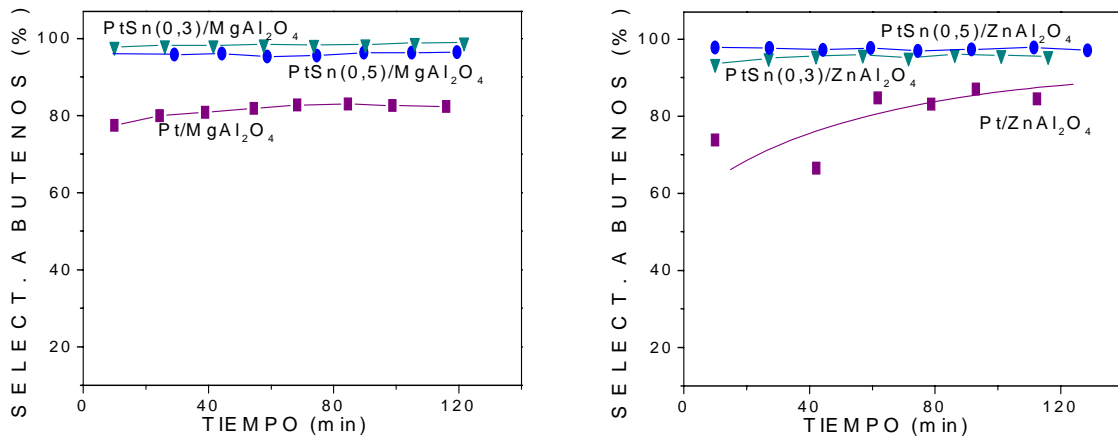


Figura 2: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores soportados en $ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$.

En cuanto a la selectividad a butenos, los resultados mostrados en la Figura 2 indican que los catalizadores monometálicos presentan una selectividad del 70-80 % y los bimetalicos muestran una selectividad deshidrogenante más elevada, que alcanza valores entre 95 y 100 %. Esto se debería al efecto de los soportes, como se explicó en el párrafo anterior, y del Sn que favorecería la desorción en fase gas de las olefinas.

Las Figuras 3 a 6 muestran los resultados comparativos de conversión de n-butano y selectividad a butenos de las dos series de catalizadores trimetalicos preparados (por coimpregnación convencional y por RSC) con contenidos de Sn de 1.08 %, 0.74 %, 0.37 % y 0.12 %, respectivamente. En la Figura 3 (1.08 % Sn) se observa una conversión inicial elevada, de aproximadamente el 29 % tanto del catalizador preparado por impregnación convencional como por RSC, aunque este último tiene una caída de actividad algo mayor que el convencional. También se observa que ambos muestran selectividades superiores al 90 %, siendo un poco más elevado el nivel de selectividad del catalizador convencional. La Figura 4 (0,74 % Sn) muestra que el catalizador convencional presenta una conversión inicial superior al 30 %, mientras que el preparado por RSC tiene una conversión inicial próxima al 30 %, pero este último presenta una desactivación importante llegando a valores de conversión final inferiores al 20 %.

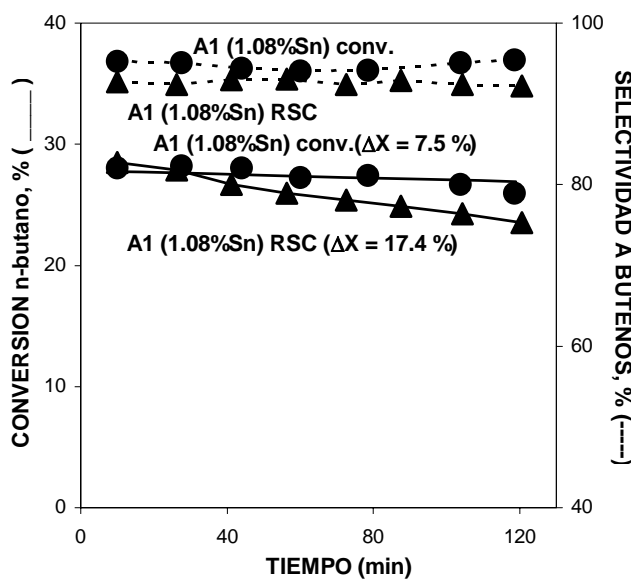


Figura 3: Gráfico comparativo para la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados por impregnación convencional y por RCS con contenido de Sn de 1.08 %.

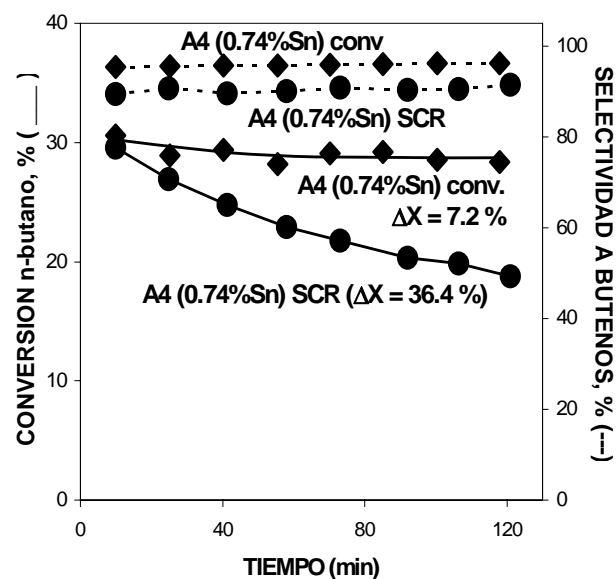


Figura 4: Gráfico comparativo para la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados por impregnación convencional y por RCS con contenido de Sn de 0.74 %.

En la Figura 5 (0.37 % Sn) se observa que la conversión inicial para el catalizador preparado por RSC es de 25 % mientras que el preparado en forma convencional tiene una conversión inicial superior al 30 %. También puede observarse que el primero presenta una caída de conversión mucho mayor que el segundo. En esta Figura también se ve que la selectividad inicial de ambos catalizadores es similar, alrededor del 93 %, pero el catalizador convencional mantiene el nivel de selectividad, mientras que el preparado por RSC muestra una pequeña caída de la selectividad a lo largo del tiempo. La Figura 6 (0.12 % Sn) muestra una marcada diferencia en cuanto a la actividad de los dos catalizadores, el impregnado convencionalmente tiene una conversión inicial de 32 %, en tanto que es del 25 % para el catalizador preparado por RSC. La desactivación también es mucho mayor para este último catalizador. En cuanto a la selectividad a butenos ambos catalizadores presentan valores muy similares, de alrededor del 94 %.

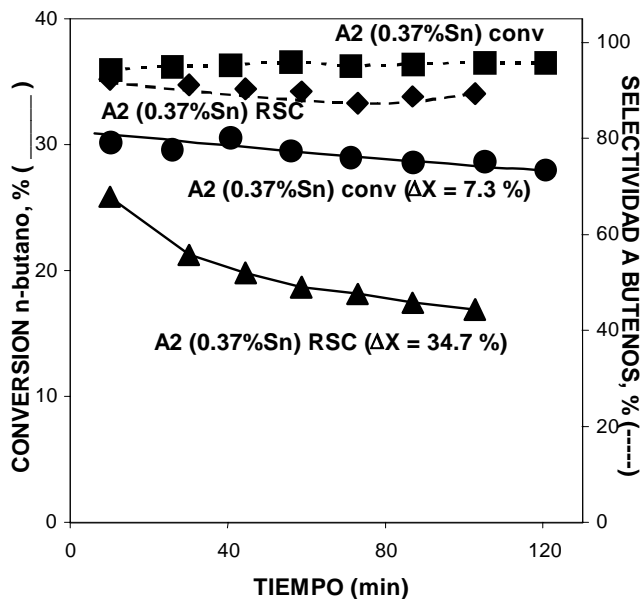


Figura 5: Gráfico comparativo para la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados por impregnación convencional y por RCS con contenido de Sn de 0.37 %.

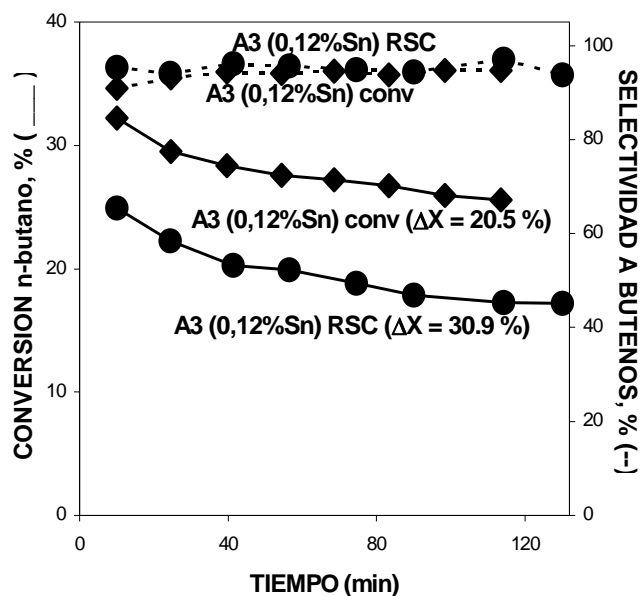


Figura 6: Gráfico comparativo para la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados por impregnación convencional y por RCS con contenido de Sn de 0.12 %.

Dado que los catalizadores convencionales de contenidos de Sn: 0,37, 0,74 y 1,08 % presentan los mejores comportamientos catalíticos, se decidió seleccionar el de menor carga de Sn (0,37 %), a fin de compararlo con catalizadores preparados por otros métodos de impregnación convencional. De esta manera se prepararon catalizadores por impregnación de un complejo bimetálico PtSn, y por impregnación sucesiva (primero Pt, segundo Sn).

La Figura 7 muestra que ambos catalizadores (el preparado con el complejo y el de impregnación sucesiva) tienen comportamientos similares en cuanto a conversión de n-butano y selectividad a butenos que el catalizador preparado por coimpregnación convencional (Figura 5).

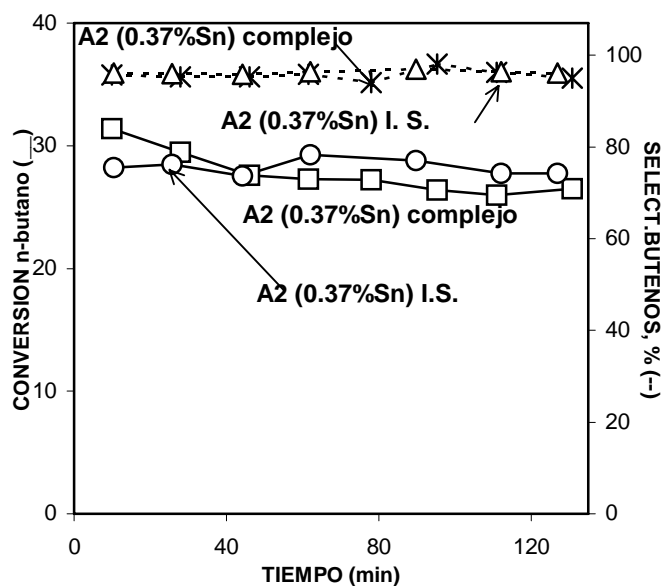


Figura 7: Gráfico comparativo para la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva (I.S.) y por impregnación con complejo PtSn, ambos con contenidos de Sn de 0.37 %.

Conclusiones

El Sn agregado a los catalizadores de Pt soportados en $ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$ interacciona fuertemente con el Pt y produce una disminución muy importante de los ensambles metálicos necesarios para la hidrogenólisis. También se debe destacar el efecto de los soportes que son neutros y por ende no favorecen reacciones laterales indeseables como craqueo y polimerización, conduciendo a catalizadores bimetalicos con una elevada actividad y selectividad deshidrogenante y una menor retención de carbón.

Los resultados de las experiencias de los catalizadores trimetalicos reflejan por un lado las excelentes propiedades del $MgAl_2O_4$ como soporte de catalizadores de deshidrogenación de parafinas livianas como ya se mencionó en el párrafo anterior, y por otro, que la utilización de diferentes formas de impregnación convencionales (coimpregnación, impregnación sucesiva e impregnación con complejo bimetalico) conduciría a catalizadores con comportamientos catalíticos similares en deshidrogenación. Esto podría indicar similitudes en las fases metálicas formadas durante la reducción de los mismos. Por otra parte la técnica de RSC utilizada para la preparación de estos catalizadores trimetalicos no sería la más adecuada.

Bibliografía

[1] G.Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, D.R. Acostra and I.Schifter, Proc. 10th International Congress on Catalysis, Budapest, (Hungría), 1992, p.1851.

[2] N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J.L. Fierro, J. Sales and P. Ramírez de la Piscina, J. Molec. Catal .A , 200 (2003) 251

[3] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, Applied Catal. A: General, 275 (2004) 25.