



DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS LIVIANAS EN CATALIZADORES DE Pt Y Sn SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO

Ramos, Gustavo¹

¹Instituto de Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL

Directora: Zgolicz, Patricia

Codirectora: Stassi, Julieta

Área: Ingeniería

Palabras claves: Deshidrogenación de n-butano, Catalizadores soportados, nanotubos de carbono.

INTRODUCCION

La deshidrogenación selectiva de n-butanos a butenos es un proceso importante debido a que produce hidrocarburos insaturados lo cuales forman parte de las materias primas para la producción de polibutenos, óxido de buteno, metiletilcetona, ácido acético, anhídrido maleico, butadieno, alcoholes, ácido adípico, etc. Los butenos se pueden obtener en plantas de deshidrogenación catalítica de n-butano, como productos secundarios en unidades de craqueo a vapor y craqueo catalítico, entre otros procesos. Sin embargo, la conversión de parafinas en las correspondientes olefinas está limitada por restricciones termodinámicas debido al fuerte carácter endotérmico de la reacción (Bocanegra, 2009)

Las altas temperaturas de reacción traen como principal inconveniente la aparición de reacciones, como craqueo, hidrogenólisis, isomerización, polimerización y también formación de coque y con ello productos indeseables. Para minimizar estas reacciones se utilizan catalizadores metálicos soportados que aumenten la selectividad hacia los productos deseados, para esto es necesario la selección de un soporte y fase metálica adecuados. Los catalizadores basados en platino y soportados sobre materiales oxídicos se han utilizado ampliamente en las industrias química y petroquímica para la deshidrogenación de alcanos. La mayoría de los catalizadores se caracterizan por la presencia simultánea Pt y algún promotor tal como el estaño debido a que alteran la distribución de los productos en la conversión de hidrocarburos mediante la inhibición de la hidrogenólisis, la isomerización y la formación de coque, y así mejorar la selectividad y estabilidad en los procesos de deshidrogenación (Ballarini, 2010).

Título del proyecto: Desarrollo de nuevos catalizadores soportados sobre materiales carbonosos para producción de olefinas mediante deshidrogenación selectiva de n-parafinas

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2017

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Zgolicz, Patricia

Con respecto al soporte, la selección de materiales está basado en sus características de baja acidez y estabilidad térmica. En un trabajo anterior se evaluaron catalizadores monometálicos de Pt soportados en la reacción de deshidrogenación selectiva de n-butano a butenos comparando diferentes soportes, los catalizadores monometálicos de Pt soportados en materiales carbonosos mostraron mejores comportamientos catalíticos y baja desactivación en comparación a otros catalizadores soportados sobre materiales oxídicos. Esto fue atribuido a las propiedades físicoquímicas de estos materiales que permiten la formación de una fase metálica adecuada para la reacción e inhibir reacciones colaterales, y con buena dispersión y accesibilidad a los reactivos (Ballarini, 2019). Cabe mencionar que las propiedades intrínsecas de los materiales de carbono pueden modificarse mediante tratamientos térmicos y/o químicos adecuados. Los grupos superficiales creados durante la oxidación del soporte podrían modificar los centros de anclaje para el precursor metálico. Por otro lado, la eliminación de los grupos superficiales dejaría expuestos otros sitios de anclaje y podría conducir a una dispersión de la fase metálica diferente.

OBJETIVOS

Determinar el efecto de los tratamientos térmicos y químicos del soporte en el comportamiento catalítico de los catalizadores

Evaluar el efecto de la adición de estaño en los catalizadores soportados en nanotubos de carbono

METODOLOGIA

En la preparación de los catalizadores se utilizaron nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCN de Sunnano, pureza >90%), denominado CN. Para eliminar las impurezas, el CN fue purificado con tratamientos sucesivos con soluciones (10% p/p) de HCl, HNO₃ y HF a temperatura ambiente, denominado CNP. El soporte purificado fue sometido a: i) tratamiento químico con una solución de HNO₃ 6,93 N a 110 °C durante 3 h. Posteriormente, se filtraron y lavaron con agua desionizada hasta pH≅6,5. Luego, se secaron a 110 °C (24 h) y se trituraron, denominados CNP-N y, ii) tratamiento térmico en flujo de H₂ a 700 °C por 4 h en un reactor de cuarzo, denominados CNP-H. Para la preparación de los catalizadores monometálicos de Pt con una carga de 0,5 % p/p se utilizó el método de impregnación convencional de los soportes usando una solución de HClPt₆ a temperatura ambiente por 6 h. Luego de la impregnación las muestras fueron secadas en estufa por 12 h. Los catalizadores bimetalicos se prepararon mediante la impregnación de los catalizadores monometálicos de Pt con una solución de SnCl₂, con una carga del 0.3% p/p.

Las propiedades texturales de los soportes se obtuvieron por adsorción de N₂ a 196 °C, en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los puntos isoeléctricos (PI) se determinaron por titulación a pH constante con soluciones de HNO₃ o KOH. La caracterización de la fase metálica se realizó mediante diferentes técnicas. Reacciones test de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (DCH) a 250 °C e hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) a 500 °C, ambas realizadas en un reactor diferencial. En ambas reacciones los catalizadores se redujeron previamente "in situ" en H₂ durante 2 h, a 500 °C. La reacción se llevó a cabo utilizando un flujo volumétrico de 6 cm³/h (relaciones molares H₂/CH=29 y H₂/CP=26). Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa. Asimismo, se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada (RTP). Las muestras se calentaron a 6 °C/min en flujo (9 cm³/min) de una mezcla gaseosa de H₂ (5% v/v)/N₂ y desde temperatura ambiente hasta 800 °C. La evaluación de la performance catalítica fue realizada mediante la deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo a 530°C, con una mezcla en proporción 1.25:1 de H₂/C₄H₁₀. Previo a la reacción cada catalizador fue reducido en flujo de H₂ por 2 h a 530 °C. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo gaseoso provisto de un detector FID.

RESULTADOS

Tabla 1. Propiedades físicas: superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y punto isoeléctrico (PI).

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	PI
CN-P	179	0,39	4,7
CN-N	171	0,34	3,5
CN-P-H ₂	177	0,37	9,7

En la Tabla 1 se observa un área adecuada para depositar metales. Los CN son carbones nanoestructurados cuya mesoporosidad se debe principalmente al agrupamiento de los nanotubos. Un parámetro para caracterizar la superficie química es el PI, en el caso de los carbones, la acidez depende de la cantidad y tipo de grupos superficiales. Se observa que el tratamiento químico con HNO₃

provoca un incremento en la acidez debido a la formación de grupos oxigenados, mientras que el tratamiento térmico con H₂ aumenta el PI, debido a la reducción de estos grupos en la superficie del soporte. La Tabla 2 muestra los resultados de caracterización según las reacciones de DCH e HCP. Teniendo en cuenta que la DCH es una reacción insensible a la estructura la cual puede ser considerada como una medida indirecta del grado de dispersión y que la HCP es sensible a la estructura, se lleva a cabo sobre un grupo de cierto número de átomos de Pt, esto indica que la velocidad de reacción disminuirá cuando la adición de un segundo metal diluya los átomos de Pt. Los sitios oxigenados superficiales sirven como puntos de anclaje en el soporte para el metal impregnado, por lo tanto los soportes CNP y CNP-N presentan altas velocidades de reacción de DCH en los catalizadores monometálicos indicando una buena dispersión de la fase metálica, sin embargo, el catalizador Pt/CNP-H₂ exhibe una disminución drástica posiblemente debido a una diferente distribución de las partículas de Pt. Así como es evidenciado según el PI, π -sitios básicos existirían sobre el soporte tratado con H₂ y podrían también actuar así como sitios de anclaje (Stassi, 2013). El tratamiento químico con HNO₃ del soporte aumenta la velocidad de HCP debido a la formación de grupos oxigenados que podrían favorecer reacciones de hidrogenólisis, caso contrario ocurre en los catalizadores soportados en CNP-H₂. El efecto del Sn podría deberse tanto a un efecto de bloqueo y/o dilución como a una modificación electrónica de Pt, lo que podría estar asociado a una posible formación de aleación de Pt-Sn. En este sentido resultados de XPS confirman que el Sn estaría principalmente reducido (Ballarini, 2019)

Tabla 2. Velocidades de reacciones iniciales de DCH y HCP y energía de activación (E_a) en el CHD. Reacción de deshidrogenación de n-butano. Conversión inicial (C_i) Selectividad inicial (S_i) y selectividad final (S_f) a butenos. Parámetro de desactivación (ΔX : (conversión inicial (C_i) - conversión final (C_f)) / C_i)

Catalizador	R^o_{DCH} (mol/h.g.cat)	E_a (kcal/mol)	R^o_{HCP} (mol/h.g.cat)	Deshidrogenación de n-butano				
				C_i	C_f	S_i	S_f	$\Delta X(\%)$
Pt/CNP	8,15	33,29	5,65	46,63	36,01	54,57	70,38	22,77
PtSn/CNP	0,97	43,03	2,44	30,14	27,47	91,56	92,42	8,87
Pt/CNP-N	6,58	37,8	13,85	38,38	25,70	67,28	84,01	33,06
PtSn/CNP-N	1,4	42,3	5,70	30,70	26,28	89,97	94,97	14,40
Pt/CNP-H ₂	0,99	n.m.	0,55	20,06	14,53	93,09	96,63	27,56
PtSn/CNP-H ₂	n.m.	n.m.	0,60	28,43	26,13	96,32	98,61	8,12

n.m.: no medible

En la Figura 1 se muestran los perfiles de RTP, al comparar los soportes se observa que el tratamiento térmico con H₂ disminuye la señal a altas temperaturas mientras que el tratamiento químico con HNO₃ causa un incremento de esta señal, asociada a la descomposición de grupo funcionales superficiales. Se aprecia también una interacción entre el Pt y el Sn en los catalizadores bimetálicos evidenciado en un desplazamiento a mayores temperaturas del pico de reducción del Pt en las muestras soportadas en CNP y CNP-N con respecto a los monometálicos.

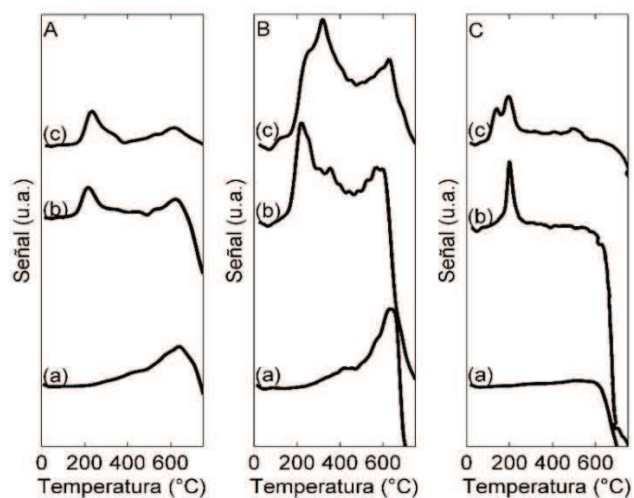


Figura 1. Perfiles de RTP. A: (a) CNP, (b) Pt/CNP, (c) PtSn/CNP, B: (a) CNP-N, (b) Pt/CNP-N, (c) PtSn/CNP-N, C: (a) CNP-H₂, (b) Pt/CNP-H₂ y (c) PtSn/CNP-H₂

Además, la zona intermedia de reducción es más significativa en las muestras bimetalicas. También hay una disminución de la zona de reducción a altas temperaturas con la adición del Sn. Esto indicaría una posible coreducción entre los metales y/o grupos superficiales y una formación de aleaciones. Por otro lado, el catalizador Pt/CNP-H₂ muestra un pico de reducción definido y la adición de Sn causa la aparición de un pico de reducción a menores temperaturas, esto podría indicar una diferente interacción entre los metales y el soporte y la aparición de diferentes especies de Pt. La Tabla 2 muestra los resultados de la deshidrogenación de n-butano. Se puede observar que los catalizadores monometálicos poseen una alta conversión inicial pero presentan una

caída de la actividad con el tiempo, esto podría deberse a los sitios oxigenados del soporte ya que estos favorecen reacciones indeseables y a la formación de coque. El Sn reduce la actividad inicial y mejora la estabilidad catalítica y la selectividad. El Sn podría formar especies oxídicas en el soporte que envenenan los sitios ácidos restantes minimizando su intervención en reacciones secundarias indeseables (Ballarini, 2019). Además, ya que el Sn modifica electrónicamente al Pt probablemente formando aleaciones, la fase bimetalica formada podría minimizar la formación de coque. A pesar de mostrar la menor conversión, los catalizadores soportados en CNP-H₂ presentan la mayor selectividad y estabilidad.

CONCLUSIONES

El tratamiento químico con HNO₃ produce un aumento de los grupos oxigenados superficiales disminuyendo la estabilidad catalítica. Mientras que el tratamiento térmico de reducción con H₂ mejora la estabilidad catalítica y los catalizadores con estos soportes presentan la mayor selectividad a butenos. El agregado de Sn reduce la actividad inicial y mejora tanto la estabilidad catalítica como la selectividad de los catalizadores estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

- Ballarini A, Bocanegra S, Mendez J, de Miguel S, Zgolicz P.** 2019. “Aplicación de catalizadores de Pt soportados sobre carbón en la deshidrogenación de parafinas livianas” XXI Congreso Argentino de Catálisis.
- Ballarini A, Zgolicz P, Vilella I, de Miguel S, Castro A, Scelza O.** 2010. n-Butane dehydrogenation on Pt, PtSn and PtGe supported on γ -Al₂O₃ deposited on spheres of α -Al₂O₃ by washcoating. *Appl. Catal. A Gen.*, 381, 83–91.
- Bocanegra S, Ballarini A, Zgolicz P, Scelza O, de Miguel S.** 2009. Highly selective and stable bimetallic catalysts supported on different materials for n-butane dehydrogenation. *Catal. Today*, 143, 334–340, 2009.
- Stassi J, Zgolicz P, de Miguel S, Scelza O.** 2013. Formation of different promoted metallic phases in PtFe and PtSn catalysts supported on carbonaceous materials used for selective hydrogenation. *J. Catal.*, 306, 11–29.