

PREPARACIÓN DE CIRCONIA SULFATADA PROMOVIDA CON ALUMINIO CON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA ISOMERIZACIÓN DEL BUTANO Y HEPTANO

Almir F. Segura¹, Natalia Suárez¹ Pedro Nel Alvarado¹, Rafael Molina² y Andrés Moreno¹

¹ Universidad de Antioquia, Instituto de Química,

² Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, Bogotá D.C.

almirsecura@gmail.com

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 25 de Noviembre de 2007

Resumen

En esta investigación se ha implementado un método simple para la preparación de catalizadores circonia sulfatada promovida con Al^{3+} , por impregnación de un hidrato de circonia comercial con soluciones acuosas de sulfato de aluminio, además de catalizadores sin promotor, a partir de sulfato de amonio. Consistente con el método de síntesis propuesto, los resultados de caracterización sugieren que las especies Al^{3+} y SO_4^{2-} aportadas por el precursor se encuentran principalmente sobre la superficie del óxido de circonio, donde el Al^{3+} contribuye a la estabilidad estructural al óxido de circonio, mientras que el SO_4^{2-} es responsable de la formación de las especies activas asociadas a la activación del hidrocarburo.

Palabras Clave: Circonia sulfatada, Isomerización de n-butano, hidro-conversión de n-heptano.

Abstract

In this research project a simple method have been proposed for the synthesis of Al-promoted sulfated zirconia catalysts, by impregnation of commercial hydrous zirconia whit aqueous solutions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, furthermore of catalysts without promoter, obtained from ammonium sulfate. In agreement with the proposed synthesis method, the characterization results suggest that Al^{3+} and SO_4^{2-} species supplied by the precursor are mainly located on the surface of the zirconium oxide, where Al^{3+} provides structural stability to the zirconium oxide, whereas the sulfate groups are responsible for the formation of the active sites for the hydrocarbon activation.

Keywords: sulfated zirconia, butane isomerization, n-heptane hydro-conversion.

1. INTRODUCCIÓN

Las regulaciones medioambientales relacionadas con el contenido de azufre, compuestos aromáticos y compuestos volátiles en la gasolina cada día son más exigentes, lo que podría generar en el futuro una escasez de gasolina y la pérdida de octanaje (Kimura, 2003). La estrategia para mantener un índice de octano aceptable y cumplir las normas ambientales consiste en la modificación de la composición de la gasolina por adición de hidrocarburos ramificados provenientes de procesos de isomerización (C_5 - C_8) y alquilación ($i-C_4$ - C_4^-). Por lo anterior existe la necesidad de desarrollar catalizadores sólidos ácidos fuertes e inoocuos para el medio ambiente, con alta actividad catalítica y estabilidad para la conversión de hidrocarburos livianos. Un grupo de catalizadores ácidos con potencial para isomerizar hidrocarburos ligeros son los llamados óxidos de metal sulfatado, entre ellos está la circonia sulfatada (SZ) que junto con otros óxidos ha sido estudiada por más de dos décadas sin alcanzar un consenso general sobre sus propiedades químicas superficiales.

Se ha encontrado que la adición de Al^{3+} incrementa la acidez y la actividad catalítica de SZ sobre la reacción de isomerización de n-butano (Gao et al, 1998; Arata et al, 1990), sin embargo no es claro cuál es el papel de este catión en dicho sistema catalítico.

La actividad catalítica de SZ promovido con Al^{3+} (ASZ), en la isomerización del n-butano, está aparentemente relacionada a cuatro propiedades importantes de los catalizadores: el contenido de azufre, área superficial, cristalinidad y acidez. Es así como el estudio de las variables que afectan la actividad catalítica es crucial para comprender el fenómeno catalítico y establecer los parámetros óptimos de futuras investigaciones y aplicaciones.

En esta investigación se plantea la preparación en un solo paso, de la circonia sulfatada promovida con Al^{3+} . Se estudia el efecto del contenido de Al^{3+} , SO_4^{2-} y algunos parámetros de preparación en propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. La actividad de los catalizadores impregnados con platino y sin impregnar, se evaluó en la isomerización del n-butano y n-heptano.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

Una determinada cantidad de $ZrO_2 \cdot xH_2O$ comercial (MEL Chemicals), secado a $100^\circ C$ por 24h, se adicionó lentamente a una solución acuosa de $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($x = 16-18 H_2O$, EM Science) bajo agitación, de tal forma que el contenido nominal de $Al_2(SO_4)_3$ fuera de 2.5, 5, 10, 15 y 20 (% p/p), seguido evaporación y secado a $100^\circ C$ durante 24h, con posterior calcinación en aire estático por 3h entre 500 y $800^\circ C$; los catalizadores así preparados son denominados ASZ-X-C-Y, donde : X e Y corresponden al contenido de $Al_2(SO_4)_3$ y la temperatura de calcinación, respectivamente. Una serie homóloga de catalizadores, pero sin Al^{3+} , fue preparada por el procedimiento antes descrito, partiendo de $(NH_4)_2SO_4$ (AppliChem), con contenidos de sulfato equivalentes a los existentes en ASZ-XCY; dicha serie de sólidos es denominada NSZ-XCY. Los sólidos fueron impregnados con una solución de $[(Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, de tal forma que el contenido nominal de Pt fuera de 0.3 %p/p, seguido por secado a $60^\circ C$ por 12h. Estos sólidos son nombrados ASZ-X-Pt.

Caracterización de los catalizadores

Los análisis XRD fueron realizados en un difractómetro de polvo Rigaku, miniflex con $K\alpha$ del Cu (1.5418Å), velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ y en el rango 2θ de $4-80^\circ$. Las áreas superficiales BET fueron obtenidas en un equipo ASAP 2000 Micrometrics. La acidez de los sólidos se determinó por desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) en un equipo Chembet 3000 equipado con un detector de conductividad térmica. La cuantificación del NH_3 se realizó por recolección de los gases desorbidos en una solución de H_3BO_3 al 4% y posterior valoración pH-métrica con HCl. Los análisis termogravimétricos (TGA) son realizados en una termobalanza TG 2950 de TA-Instrument con porta muestras de cuarzo, en aire a $5^\circ C/\text{min}$ de $25^\circ C$ hasta $900^\circ C$ seguido de isoterma por 30min. El análisis por microscopía electrónica de barrido, SEM, fue llevado a cabo en un equipo FEI QUANTA 200 equipado con un analizador EDAX.

Isomerización de n-Butano

La isomerización de n-C₄ fue llevada a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo (5mm d.i.) a presión atmosférica y 250°C. Antes de introducir la mezcla de reacción (H₂/n-C₄ = 4, 10mL/min), el catalizador granulado (0.5g, 215-500 μm) es tratado a 450°C en flujo de O₂ (50mL/min) por 1.5h, luego es enfriado en He (50mL/min) hasta 250°C (pretratamiento1); los catalizadores impregnados con Pt son sometidos adicionalmente, a un proceso de reducción con H₂ (30mL/min) por 1.5h antes de la reacción (pretratamiento 2). El análisis del gas efluente se realizó por medio de un cromatógrafo de gases GC-Agilent 6890, detector FID, columna HP-Al/KCl 30m x 0.25mm x 2μm.

Isomerización de n-heptano

La hidroconversión de n-heptano fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo (0.5mm d.i.) a presión atmosférica. El catalizador (200mg, 125-250μm) fue tratado a 450°C en flujo de O₂ (50mL/min) por 1.5h y posteriormente reducido con H₂ (30mL/min) por 1.5h a 250°C. El gas de reacción es H₂ saturado con n-C₇ (saturador a 27.8°C) y a 10mL/min (0.268g C7/h). El análisis del gas efluente se realizó por medio de un cromatógrafo de gases GC-17A Shimatzu, detector FID, columna ZB-1 Zebron GC 60m x 0.53mm x 3.0μm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del Al en la cristalización

La circonia es esencialmente amorfa y cristaliza a 410°C, exhibiendo una fase cristalina monoclinica que aumenta con la temperatura de calcinación (Arata, 1990). Al adicionar una pequeña cantidad de SA (Al₂(SO₄)₃ = 2.5%) sobre el soporte de circonia, se observa primero la formación de la fase tetragonal y a medida que la temperatura de calcinación aumenta se desarrolla la fase monoclinica. A contenidos de SA entre 10 y 30% y a temperaturas entre 600 y 900°C, se logra estabilizar la fase tetragonal siendo la única fase observable, con intensidades que aumentan con el contenido de SA, Figura 1. Estos resultados muestran que la cristalización del ZrO₂ amorfo es sensible al contenido de Al³⁺ y la adición de pequeñas cantidades

de SA estabiliza la fase tetragonal. Es de notar que el SA sufre una transformación progresiva entre 500° y 900°C del hidrato en la sal anhidra y posteriormente en una alúmina (α-Al₂O₃). Dado que para la serie ASZ no existen señales características del Al₂O₃, esto sugiere que el SA o bien se encuentra altamente disperso o que las especies Al³⁺ y SO₄²⁻ del precursor se encuentran separadas sobre la superficie del sólido.

Los catalizadores NSZ (sin Al³⁺) muestran la existencia única de la fase tetragonal a 600°C que es máxima a 650°C y progresivamente se transforma a la fase monoclinica a partir de 700°C. La existencia de la fase monoclinica a 700°C en las muestras sin Al³⁺ es evidencia de un efecto estabilizante por parte de dicho catión, efecto también observado por otros autores (Kim et al, 2006).

Se ha reportado que existe una relación entre la fase cristalina de ZrO₂, la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores (Hua et al, 1996). En general, muestras sulfatadas con mayor cristalinidad de la fase tetragonal poseen sitios más ácidos y de mayor actividad para la isomerización de n-butano (orterra et al, 1994).

Análisis DTG

Los análisis termogravimétricos para muestras ASZ sin calcinar muestran la existencia de tres eventos de desorción: desorción de agua (75-110°C), deshidroxilación (400-450°C) y descomposición de sulfatos a temperaturas mayores de 650°C; resultados corroborados por espectroscopía de masas. A contenidos de sulfato mayores al 5% se distinguen distintos máximos de descomposición en los sólidos ASZ y NSZ, mostrando la existencia de especies sulfato con diferente estabilidad térmica, Figura 2. De este resultado se pueden sugerir distintos tipos de interacciones de los grupos sulfato con el soporte de circonia al incrementar el contenido de sulfato; también, la temperatura de calcinación está ejerciendo un control sobre las especies presentes, eliminando a las especies térmicamente menos estables de la superficie, las cuales pueden tener un impacto negativo sobre la reactividad del catalizador, Figura 2.

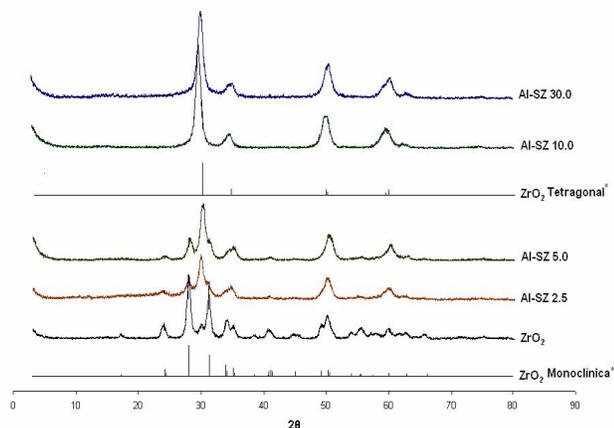


Figura 1. Difractogramas de catalizadores calcinados a 700°C.

Adicionalmente se observa un desplazamiento de la señal de pérdida de peso a mayor temperatura, con el aumento en la temperatura de calcinación, Figura 2, acompañado de una reducción en el contenido de sulfato; sin embargo, el contenido final de sulfato aumenta con el contenido de Al³⁺ presente para una misma temperatura de calcinación. Esto indica un posible efecto estabilizante, por parte del Al³⁺, de dichas especies. La actividad catalítica de los catalizadores SZ, promovidos y sin promover, está estrechamente relacionada con la cantidad de sulfato que se retenga después de la calcinación, pues es en ellos en donde se ha sugerido que se localizan los sitios activos (Li et al, 2004; Laizet et al, 2000; Yaluris et al, 1996)

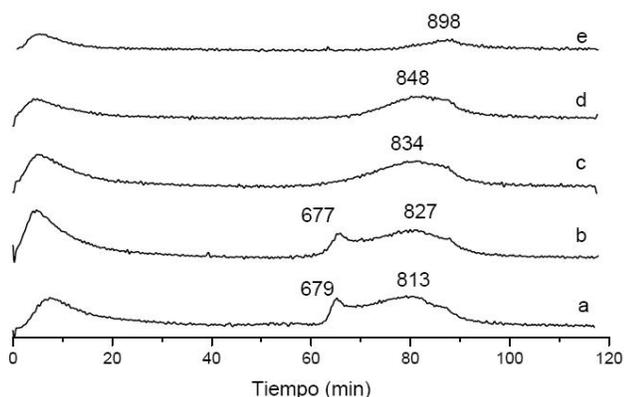


Figura 2. Curvas DTG de ASZ-10 calcinada a diferentes temperaturas. a. 500, b. 600, c. 650, d. 700, e. 800°C.

Área Superficial

En general, el área superficial al igual que el contenido de sulfato aumenta con el aumento del contenido nominal de SA y disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación. La densidad de especies sulfato, asumiendo una densidad teórica de 4 grupos sulfato por nm² (Chen et al, 1993), aumenta con el contenido nominal de AS, pero parece estabilizarse en el 50% de la monocapa para los catalizadores ASZ-5, ASZ-10, Tabla 1.

Tabla 1. Densidad de grupos sulfato experimental para ASZ

| Catalizador. | % p/p SO ₄ | Area m ² /g | Dens. (SO ₄ /nm ²) |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|---|
| ASZ 10C500 | 8.2 | 270 | 1.9 |
| ASZ 10C600 | 7.8 | 169 | 2.9 |
| ASZ 10C700 | 4.5 | 140 | 2.0 |
| ASZ 10C800 | 1.7 | 76 | 1.4 |
| ASZ 2.5C700 | 1.6 | 89 | 1.2 |
| ASZ 5C700 | 3.3 | 104 | 2.0 |
| ASZ 15C700 | 4.8 | 164 | 1.8 |
| ASZ 20C700 | 5.9 | 156 | 2.4 |
| ASZ 30C700 | 7.0 | 134 | 3.3 |
| ZrO ₂ C700 | - | 38 | - |
| AS-700 | - | 21 | - |

Se ha reportado que catalizadores con altas densidades de sulfato presentan pequeñas cantidades de fase monoclinica inactiva, baja acidez y alta fracción de material amorfo (Moreno et al, 2001).

Resultados por SEM-EDX muestran que la relación atómica Al/Zr superficial es superior a la esperada de acuerdo al procedimiento de síntesis, lo que estaría indicando una mayor concentración de Al³⁺ en la superficie, resultados que coinciden con análisis por XPS.

TPD de Amoniaco

Los perfiles de desorción de NH₃ de los catalizadores se caracterizan por una banda amplia y compleja entre 150 y 550°C, lo que evidencia de la presencia de múltiples sitios ácidos en el catalizador. Los resultados obtenidos son similares a los reportados previamente usando circonia impregnada con ácido sulfúrico (Chen et al, 2006); sin embargo estos autores reportan una señal de desorción a 527°C atribuida erróneamente a sitios superácidos. El análisis por espectrometría de masas evidenció que dicha señal corresponde a

descomposición de los grupos sulfato. La cantidad de amoníaco desorbido es un indicativo de la cantidad de sitios ácidos en el catalizador, mientras que la temperatura de desorción está relacionada con la con la fuerza ácida. Para los catalizadores más activos se encontraron temperaturas de desorción mayores, lo que es evidencia de que en el catalizador existe una mayor proporción de sitios de mayor acidez; sin embargo no se observa una correlación entre la cantidad de sitios ácidos y la actividad como también han puesto de manifiesto otros autores.

Catálisis

Isomerización de n-Butano

Las curvas de conversión vs tiempo obtenidas a 250°C sobre los catalizadores ASZ evidencian un efecto de la temperatura de calcinación así como del contenido de Al^{3+} en la actividad catalítica sobre la isomerización del n-C₄. Bajo las condiciones de reacción tanto el SA como la circonia son inactivos. Las mayores actividades fueron alcanzadas por los catalizadores promovidos con Al^{3+} calcinados a 700°C, siendo máxima para un contenido de SA del 10% (45% a 5min y 21% a 60min, régimen estacionario, ver Fig. 3). Además, se observa una rápida desactivación en la primera hora de reacción que supera el 60% exceptuando a ASZ-5C700 y ASZ-10C700. Para NSZ, la temperatura de calcinación óptima se encuentra entre 600 y 650°C, la actividad catalítica es inferior y la desactivación mayor a sus homólogos con Al^{3+} , lo que evidencia un efecto promotor de dicho catión.

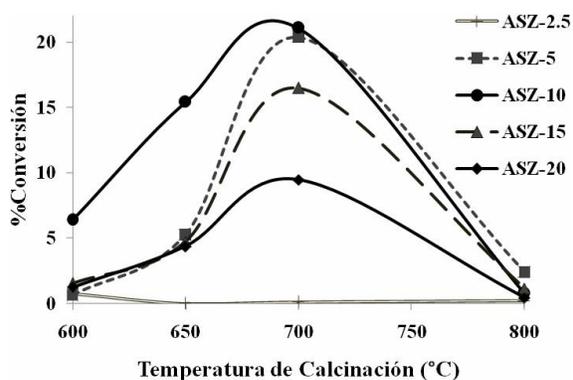


Figura 3. Efecto de la temperatura de calcinación en la isomerización de n-C₄ sobre ASZ-X a 60 min de reacción.

La disminución de la actividad catalítica durante la primera hora de reacción podría ser atribuida a la pérdida de los sitios activos por deposición de material carbonoso como se ha reportado (Lei, 2000.); algunos autores han propuesto la existencia de diferentes sitios activos en la circonia sulfatada que intervendrían en la reacción (Kim et al, 2000) y la posible desactivación primero de los sitios más activos y posteriormente, y en forma gradual, de los sitios menos activos.

La selectividad hacia isobutano exhibida por los catalizadores ASZ y NSZ fue superior al 90%, los otros productos corresponden a propano y pentano. Solamente a 5 min de reacción la selectividad es menor, lo que sugiere que la formación de estas especies requiere de los sitios más activos, que favorecerían reacciones de craqueo.

La impregnación de los catalizadores con 0.3% de Pt incrementó la conversión (25% en régimen estable para ASZ-5C700) y la estabilidad. La selectividad hacia isobutano es alta cuando el contenido de SO_4^{2-} fue mayor a 3.5%, pero a bajos contenidos dicha selectividad es solo del 5%, formando etano y propano, lo que probablemente evidencie el predominio de sitios metálicos sobre la superficie de la circonia, favoreciendo la reacción de hidrogenólisis.

Isomerización de n-Heptano

El catalizador más activo en la isomerización de n-C₄ (ASZ-10C700) presenta, en el caso del heptano, actividades iniciales menores al 25% y una rápida desactivación en el tiempo con desactivaciones superiores al 80% en la primera hora de reacción; desactivación que aumenta con el aumento de la temperatura de reacción, (150 a 250°C), al igual que la selectividad a productos de craqueo, pues estos son favorecidos a altas temperaturas.

La impregnación con 0.3% Pt, metal que tiene propiedades catalíticas hidrogenantes, incrementa notoriamente la actividad catalítica y estabilidad en el tiempo, Figura 5. La distribución de productos parece estar determinada por el contenido de SO_4^{2-} puesto que a altos contenidos (mayor a 3.5%), los productos fueron mayoritariamente de craqueo, mientras que a contenidos inferiores los productos son mayoritariamente isómeros, Tabla 2.

Estos resultados son consistentes con los obtenidos en la isomerización de n-C₄; las altas conversiones son consecuencia de la mayor reactividad del C_n y la

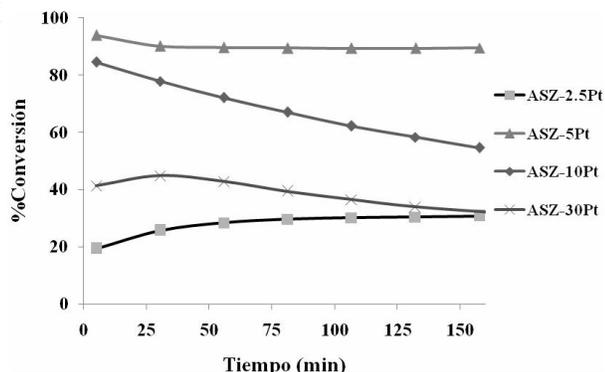


Figura 5. Hidroconversión de n-C₇ sobre ASZ-XC700 impregnados con 0.3% de Pt.

Tabla 2. Resultados catalíticos de la reacción de n-C₇ a 250°C y 30 min sobre diferentes catalizadores ASZ.

| Catalizador | % Conv. | % Craq. | % Isom. | % Cicl. |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| ASZ-2.5C700 | 25.66 | 0.95 | 24.67 | 0.03 |
| ASZ-5C700 | 90.20 | 85.92 | 4.13 | 0.16 |
| ASZ-10C500 | 16.17 | 1.75 | 14.37 | 0.06 |
| ASZ-10C600 | 63.56 | 62.89 | 0.63 | 0.04 |
| ASZ-10C700 | 77.90 | 77.47 | 0.44 | 0.00 |
| ASZ-10C800 | 73.62 | 12.21 | 60.72 | 0.69 |
| ASZ-30C700 | 44.9 | 43.84 | 1.02 | 0.03 |

Craq.= craqueo, Isom.= isomerización, Cicl.= ciclización, Conv.= Conversión

4. CONCLUSIONES

El método de preparación de los catalizadores utilizado, en el cual se adiciona simultáneamente el Al³⁺ y SO₄²⁻, fue exitosamente utilizado para generar catalizadores activos en la isomerización de n-C₄ y n-C₇. Se observó un efecto promotor del sulfato de aluminio en favorecer la formación de la fase tetragonal de la circonia, incrementar el área superficial de la misma, estabilizar térmicamente las especies sulfato, resultando en un incremento de la reactividad. El número de sitios ácidos determinado por TPD-NH₃ no mostró correlación con la actividad catalítica. Los resultados sugieren que la actividad catalítica depende principalmente de la naturaleza de las especies activas superficiales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias y la Universidad de Antioquia (proyecto 1115-05-13701), y al programa de Sostenibilidad de la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] Arata K. 1990. Solid Superacids, Adv. Catal., 37. pp 165-211.
- [2] Chen F., Coudurier G., Joly J., Vedrine J. 1993. Superacid and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia. J. Catal. 143. pp 616-626.
- [3] Chen W., Ko H., Sakthivel A., Huang S., An-Ya S., T. Tsai; S. Liu. 2006. A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. Catal. Today 116 pp. 111-120.
- [4] Gao Z., Xia Y., Hua W., and Miao C. 1998. New Catalyst of SO₄²⁻/Al₂O₃-ZrO₂ for n-butane isomerization. Topics Catal. 6. pp 101-106.
- [5] Hua W. M., Miao C.X, Chen J.M., Gao Z. 1996. Temperature programmed desorption of pyridine on solid superacids. Materials Chemistry and Physics, 45. pp. 220-222.
- [6] Kim S.Y, Goodwin J., Galloway D., 2000. n-Butane isomerization on sulfated zirconia: active site heterogeneity and deactivation. Catal. Today, 63. pp. 21-32.
- [7] Kimura T. 2003. Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha. Catal. Today 81 pp 57-63.
- [8] Laizet J. B., Soiland A. K., Leglise J., and Duchet J. C. 2000. Influence of sulfation and structure of zirconia on catalytic isomerization of n-hexane. Topics in Catalysis. 10, 89-97. Lei T., Xu J. S., Tang Y., Hua W. M. and Gao Z., 2000. New solid superacid catalysts for n-butane isomerization: γ -Al₂O₃ or SiO₂ supported sulfated zirconia. Applied Catalysis A: General 192, 181-188.
- [9] Li X., Nagaoka K., Lercher J.A. 2004. Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures. J. Catal. 227. pp 130-137.
- [10] Moreno J. A. and Poncelet G. 2001. Isomerization of n-Butane over Sulfated Al- and Ga-Promoted Zirconium Oxide Catalysts. Influence of Promoter and

Preparation Method. J. Catal. 203. pp 453-465.

[11] Monterra C., Cerrato G., Pinna F., Signoretto M., Strukul G. 1994. On the Acid-Catalyzed Isomerization of Light Paraffins over a ZrO_2/SO_4 System: The Effect of Hydration. J. Catal. 149. pp 181-188.

[12] Yaluris G., Larson R.B., Kobe J.M., Gonzalez M. R., Fogash K. B. and Dumesic J. A. 1996. Selective Poisoning and Deactivation of Acid Sites on Sulfated Zirconia Catalysts for n-Butane Isomerization J. Catal. 158. 336 P.

