

Los catalizadores y su horizonte de desarrollo

Los catalizadores tienen, sin duda, un rol protagónico en la refinación y podemos decir, sin equivocarnos, que representan el “corazón” de todo el proceso.

La permanente aceleración de los conocimientos va trazando un horizonte de cambio sobre el cual debemos estar muy atentos.

¿Hacia dónde van los catalizadores? fue la pregunta que nos hicimos y que nos llevó a averiguar en los principales centros de investigación sobre cuáles son los nuevos desarrollos que se están produciendo. Nuestra inquietud fue respondida por el Dr. Horacio Thomas, Director del Centro de Investigación y Desarrollo de Catalizadores (CINDECA) de La Plata y por el Ing. Alberto Antonio Castro, Vicedirector del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) de Santa Fe.

1) ¿Cuáles son los nuevos desarrollos en catalizadores para la refinación?

2) ¿Qué investigaciones están haciendo Uds. relacionadas con catalizadores utilizados en la refinación?

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE CATALIZADORES (CINDECA)

Dr. Horacio Thomas,
Director

1 Dentro del proceso de refinación el CINDECA ha estudiado dos etapas de reacción:

- a) el reformado de gas natural con vapor de agua (*steam reforming*) para la producción de hidrógeno,
- b) el hidrotratamiento de los cortes de petróleo.

Los nuevos desarrollos mundiales con respecto al punto a) consisten en llevar adelante procesos alternativos

que sean menos contaminantes y que consuman menos energía que el “*steam reforming*”. En este sentido la oxidación parcial de metano y el reformado con CO₂ están en la etapa de estudio con el objetivo de lograr un desarrollo del proceso a nivel industrial.

También se han realizado desarrollos con el objeto de obtener catalizadores que inhiban la formación de carbón. En este aspecto se han ensayado catalizadores constituidos por metales nobles soportados. Sin embargo, el alto costo y la baja disponibilidad de los mismos hacen necesario continuar mejorando los catalizadores de Ni usados actualmente.

En cuanto al proceso b), es de destacar que la industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas que se comienzan a imponer a los carburantes: disminución de un factor de 10 o más del contenido de azufre, y una disminución importante del contenido de aromáticos. Por otra parte, se observa un deterioro en la calidad de los petróleos crudos que alimentan dicha industria. Por eso, los procesos de hidrotratamiento (HDS, HDN, hidrodemetalización, hidrogenación e hidrocrackeo) tendrán una importancia aun mayor en los procesos de refinación. Actualmente las investigaciones están orien-

tadas a la preparación de nuevos catalizadores, empleando nuevos soportes (titania, circonia, carbón), nuevos modificadores (B, P) y nuevos elementos activos (Pd, Ru). Además, se estudia el diseño de nuevos procesos capaces de modificar de manera drástica el balance de las diferentes reacciones en un solo proceso así como la necesidad de ahorrar hidrógeno.

2 En el proceso de reformado con vapor de agua, el CINDECA ha comenzado a trabajar hace más de 20 años. Las investigaciones fundamentalmente se han orientado al diseño de catalizadores y al estudio del proceso. Con respecto a los catalizadores, se ha tendido a que los mismos sean resistentes a la desactivación por sinterizado de la fase metálica, a la formación de carbón, al envenenamiento por compuestos de azufre provenientes de la alimentación y/o a la destrucción del soporte.

En todos los casos se tendió al mejoramiento del catalizador del tipo Ni/a-Al₂O₃ usado industrialmente. Se operó sobre el soporte mejorando su resistencia mecánica a través del

agregado de diferentes ligantes y sobre la fase metálica por el agregado de promotores o el uso de distintos precursores (inorgánicos u organometálicos). Para evitar la sinterización de la fase metálica se han preparados catalizadores coimpregnando Ni y Al sobre a- alúmina. La presencia de Al favorece la dispersión de la fase metálica e impide que se sinterice en las condiciones de la reacción (alta temperatura y presencia de vapor de agua). Para inhibir la formación de carbón se trabajó sobre el catalizador analizando el efecto del agregado de promotores a la fase metálica, tales como Mo, W, Cr, Cu, metales alcalinos (K,Na) y alcalinos térreos (Ca, Mg) y la influencia del precursor metálico obtenido por vía organometálica o inorgánica. Otro aspecto para tener en cuenta en el proceso de "Steam Reforming" es la desactivación del catalizador por la presencia de impurezas de compuestos sulfurados existentes en los cortes de petróleo empleados como alimentación al reactor. En este caso, los estudios estuvieron orientados al diseño de catalizadores resistentes al envenenamiento por agregado de promotores,

especialmente metálicos que actúan como modificadores de la fase metálica formando aleaciones o cumpliendo el papel de trampas para eliminar los compuestos de azufre.

Con el objeto de obtener una nueva generación de catalizadores de HDS y HDN, en el CINDECA se ha estudiado el empleo de nuevos precursores de los componentes activos, de solventes no acuosos y también de nuevos soportes.

En una primera etapa, el objetivo de estas investigaciones fue la incorporación simultánea de P y Mo, es decir integrando la misma estructura. Esto se llevó a cabo usando heteropolíácidos con estructura tipo Fase de Keggin, [PMo(W)₁₂O₄₀]³⁻. Por otra parte, se emplearon dimetilformamida y una mezcla de agua y etanol (50%) como solventes para preparar las soluciones impregnantes de los ácidos molibdofosfórico y tungstofosfórico. Se probó el comportamiento de la sílica, la titania y el carbón como soportes. Otro objetivo fue el empleo de estructuras tipo Fases de Anderson, [Co(Ni)Mo₆O₂₄H₆]ⁿ⁻, como sal precursora de los componentes activos.



**Eficiencia en Exploración y Producción de Hidrocarburos
y en Comercialización de Gas y Electricidad**

La Rioja 301 (1214) Buenos Aires - Argentina. Tel.: 956-1444 Fax: 956-1441

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS Y PETROQUIMICA (INCAPE)

Ing. Alberto Antonio Castro,
Vice-Director

1 En estos últimos cincuenta años, la catálisis ha crecido de tal manera que ha llegado a convertirse en un pilar tecnológico fundamental de las industrias de procesos, entre ellas las de la refinación de petróleo.

Hoy en día la catálisis y los catalizadores juegan un rol tan importante en las tecnologías actuales que su desarrollo es uno de los principales desafíos para futuros progresos en las tecnologías de las industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas y de la refinación del petróleo.

El mercado mundial de catalizadores fue de 450 mil toneladas en el año 1989 y se prevé en 580.000 toneladas para el año 2000, de los cuales 310 mil y 381 mil toneladas respectivamente son utilizadas en el procesamiento del petróleo. Este mercado representó unos 5000 millones de dólares en 1989. Si bien según esta cifra la industria de los catalizadores es "pequeña", la ventaja o beneficio está en el uso de los catalizadores. La incidencia del costo del catalizador se estima en 0,1% del valor de los combustibles y de alrededor de 0,22% en el caso de productos petroquímicos. Consecuentemente se puede afirmar que los catalizadores inducen o mueven un mercado de $2,4 \cdot 10^{12}$ dólares/año en productos químicos y combustibles. Claramente el impacto de la catálisis debe ser medido por el valor de los productos a que da lugar y no por el costo de los catalizadores utilizados.

A partir de los años 80, la catálisis, además de su rol en las industrias de procesos, se ha convertido en participante decisivo de tecnologías para la protección del medio ambiente, tanto para reducir o eliminar los polutantes

generados en esos procesos como para ayudar a producir combustibles y productos químicos con tecnologías limpias.

La importancia de los catalizadores se puede apreciar también en que entre los años 1970 a 1980, de los 63 principales productos y de los 34 procesos de innovación en la industria química y petrolera, más del 60% de los productos y más del 90% de los procesos estuvieron basados en la catálisis.

Algunos desafíos que se están presentando actualmente para el procesamiento de combustibles están originados en el cambio de disponibilidad de materia prima exigiendo procesar alimentaciones más pesadas y con más alto contenido de azufre y metales en la utilización de alimentaciones alternativas como gas natural y "syngas", y en el cambio de preferencia de combustibles usándose más "motor oil" y menos fuel oil.

También ejercen fuertes desafíos los aspectos medioambientales y los cambios de las especificaciones de los combustibles que exigen la reformulación de gasolinas, desulfurización de combustibles, reducción o eliminación de emisiones de SO_x y NO_x y el uso de catalizadores no corrosivos, fundamentalmente sustituyendo el uso de ácidos líquidos por catalizadores sólidos ácidos.

Los campos temáticos sobre investigación y desarrollo de catalizadores y tecnologías catalíticas de mayor gravitación en la actualidad están fuertemente influenciados por la situación descrita de la industria de refinación del petróleo.

2 En el año 1969 se creó en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, el Instituto de Catálisis, el que dio lugar en el año 1978 al actual



Alberto Antonio Castro

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en función de un convenio entre la Universidad Nacional del Litoral y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

En el transcurso de los años el INCAPE fue creciendo y consolidándose en

recursos humanos, equipamiento e infraestructura y fortaleciéndose en investigación y desarrollo y acciones de asistencia y transferencia de tecnología en el área de catálisis.

En la actualidad, su personal constituido por investigadores, profesionales, técnicos y becarios es de 80 personas. Por la calidad y nivel de sus trabajos goza de un reconocido prestigio nacional e internacional.

El número de proyectos de investigación en curso es de más de 20, abarcando áreas correspondientes a procesos químicos, petroquímicos, química fina, de refinación de petróleo y también de catálisis medioambiental.

Generalmente el campo de investigación de un proyecto se integra con la obtención y desarrollo de catalizadores, su caracterización y su evaluación y comportamiento en el proceso específico para el cual está destinado.

En el área de la refinación de petróleo un grupo de proyectos están orientados a la obtención de mejores combustibles y la reformulación de gasolinas. Entre ellos es de remarcar la reformación y craqueo catalítico de naftas, isomerización de n-hexano, deshidrogenación e isomerización de hidrocarburos intermediarios para MTBE, alquilación de C_4 con catalizadores sólidos, conversión de gas natural a gas de síntesis e isoalcoholes.

En cuanto al área medioambiental se están investigando tecnologías catalíticas para el control de la contaminación en efluentes gaseosos.