



PLANTILLA MODELO PARA PRESENTACIÓN DE RESUMEN EXTENDIDO

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS POR TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO CON PELÍCULAS DELGADAS DE ESPINELA DE Mg Y SU USO EN REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN DE N-ALCANOS

Bonino, Leandro¹

¹*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica Ing. M. Parera INCAPE-UNL-CONICET*

²*Facultad de Ingeniería Química UNL*

Director/a: Bocanegra, Sonia

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

Los n-alquenos de C₂ a C₄ como propileno y butenos son intermediarios muy importantes en la industria química y petroquímica para la fabricación de alcoholes, ácidos, polímeros, etc. La producción de éstos por deshidrogenación directa de n-alcanos es una de las vías más eficientes. Pero necesita de catalizadores de alta selectividad y estabilidad, ya que las reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas y se producen reacciones indeseables como el craqueo de alcanos y la producción de residuos carbonosos que desactivan el catalizador y requieren procesos de regeneración que afectan la estabilidad de la fase catalítica activa (metales). Los catalizadores estructurados presentan buenos coeficientes de transporte de masa y energía, que resulta conveniente en estos procesos como estudió Groppi et al., 2001. Las espinelas de Mg y Zn como soportes de metales han demostrado ser inertes químicamente, estables térmicamente y con buena capacidad dispersante de la fase metálica de los catalizadores como fue estudiado por Bocanegra et al., 2004. Estas características son adecuadas para minimizar reacciones indeseables, dar una estructura apropiada a la fase metálica y estabilizarla a altas temperaturas y en ciclos de reacción-regeneración. Por ello se estudia la síntesis de espinela de Mg (MgAl₂O₄) por distintos métodos como coprecipitación y combustión con ácido cítrico y su uso en el recubrimiento de un núcleo esférico inerte para formar un soporte estructurado sobre el que se depositan los metales como Pt y Sn para formar catalizadores. Éstos se ensayarán en la reacción de deshidrogenación de n-butano a butenos.

Título del proyecto: Desarrollo de soportes estructurados por “washcoating” para catalizadores multimetálicos empleados en procesos de deshidrogenación de parafinas
Instrumento: Proyecto de Investigación Plurianual PIP N° 0075
Año convocatoria: 2012
Organismo financiador: CONICET
Director/a: Sonia Bocanegra

OBJETIVOS

El objetivo es el desarrollo de soportes estructurados para la preparación de catalizadores multimetálicos soportados para deshidrogenación de n-alcanos a n-alquenos. Para lograr este objetivo se usaron esferas compactas (alfa alúmina) a las cuales se recubrió de una capa de espinela $MgAl_2O_4$. La misma fue sintetizada por dos métodos, a fin de analizar la influencia de los mismos en las características del material y sus propiedades como capa de recubrimiento. Para el mismo se estudiaron distintas técnicas, tales como “dip-coating” de las esferas en geles precursores de la espinela, en suspensiones de polvos de $MgAl_2O_4$, y técnicas combinadas para lograr una capa porosa, estable y uniforme sobre el material compacto. En la película formada sobre las esferas de alúmina se depositaron los metales para obtener el catalizador. La fase metálica estuvo constituida por un metal activo, Pt, con un promotor, Sn.

Preparación de $MgAl_2O_4$ por distintos métodos:

Método de combustión citrato-nitrato ($MgAl_2O_4 - C$):

Se preparó una solución con ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ y nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en relación molar ácido cítrico/iones NO_3^- igual a 0,5. Ésta se llevó a ebullición durante 30 min con agitación suave, se forma un gel amarillento. Luego se secó el gel durante 24 h en estufa de vacío, una hora a $75^\circ C$ y 23 h a $100^\circ C$. Posteriormente el gel seco se colocó en un reactor de cuarzo, se llevó lentamente a $500^\circ C$ en N_2 y permaneció así durante 2 h, después se subió la temperatura a $700^\circ C$ y se mantuvo 2 h en una mezcla $N_2(95\%)/O_2(5\%)$ y finalmente se llevó a $800^\circ C$ en aire y se mantuvo en esa temperatura durante 3 h. El caudal de los gases fue de 100 mL/min. Éstos tratamientos térmicos tienen por objeto formar la espinela $MgAl_2O_4$ por combustión.

Método de coprecipitación con $(NH_4)_2CO_3$ ($MgAl_2O_4 - CNH$):

Se preparó una solución con nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ y nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en relación molar Al/Mg igual a 2, y también se preparó una solución de carbonato de amonio, $(NH_4)_2CO_3$ 1 M con el doble de volumen que la solución de nitratos de Al y Mg. La solución de carbonato de amonio se puso bajo agitación vigorosa y se le fue agregando la solución de nitratos de Al y Mg con un caudal de 120 mL/h con auxilio de una bomba peristáltica a temperatura ambiente. Se forma un gel que se deja madurar durante 12 h y luego se filtra en embudo buchner con trompa de vacío. El gel precipitado se somete a lavado con agua destilada de la siguiente forma: se coloca el gel en un vaso de precipitado y se aumenta 6 veces su volumen con agua, se deja en agitación vigorosa durante 20 minutos y se vuelve a filtrar, luego se realizan dos lavados más del gel con agua sobre el papel de filtro. El gel se seca en estufa a $100^\circ C$ durante doce horas y se muele en mortero de cerámica formando un polvo fino. Se coloca en un reactor de cuarzo y se calcina en flujo de aire de 100 mL/min durante 3 h a $800^\circ C$ para formar la espinela $MgAl_2O_4$.

Caracterización de $MgAl_2O_4$ preparadas:

Material	Superficie específica	Volumen de poros	Diámetro promedio de poros
$MgAl_2O_4 - C$	129 m^2/g	0,089 cm^3/g	28 Å
$MgAl_2O_4 - CNH$	191 m^2/g	0,801 cm^3/g	168 Å

Tabla 1: Propiedades físicas de los $MgAl_2O_4$ sintetizados

Determinación de formación del $MgAl_2O_4$ por técnica de difracción de rayos-X (DRX):

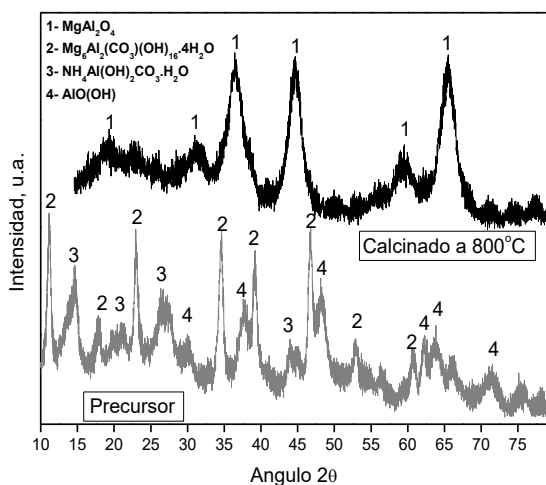


Figura 1: Análisis por DRX del precursor (gel seco) y del precursor calcinado del método $MgAl_2O_4$ -CNH.

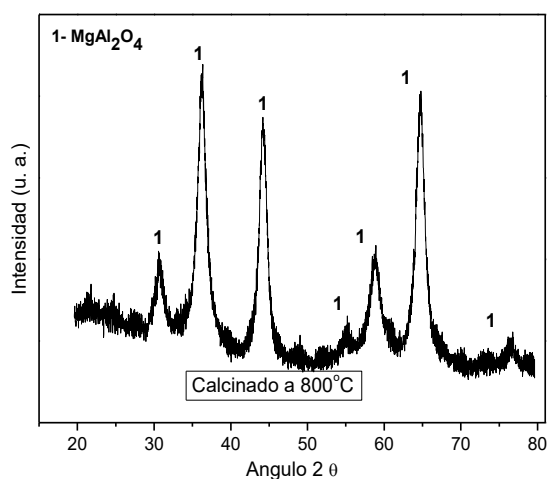


Figura 2: Análisis por DRX del precursor calcinado del método $MgAl_2O_4$ -C.

Métodos de recubrimiento o “coating” de esferas de $\alpha-Al_2O_3$

Método de recubrimiento con $MgAl_2O_4$ -C: método Mg-CN

En la etapa de síntesis de $MgAl_2O_4$ -C cuando se mezclan las soluciones de $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ se sumergieron las esferas en la solución. Ésta se llevó a ebullición durante 30 min con agitación suave y se formó el gel. Luego se secó el gel más las esferas y se calcinó según lo descrito en el ítem de preparación de $MgAl_2O_4$ -C. Éste proceso se repitió para aumentar el espesor de la capa formada sobre las esferas.

Método de recubrimiento con $MgAl_2O_4$ -CNH: método Mg-GCS:

Al gel lavado y filtrado, precursor de $MgAl_2O_4$, se lo colocan en un vaso de precipitados de 150 mL, se le adiciona agua destilada hasta alcanzar un volumen de 100 mL y se somete a agitación para uniformar la suspensión de gel. Las esferas se colocan en una canasta cilíndrica de alambre de acero inoxidable con un eje soldado para acoplar a un agitador rotatorio. La canasta con las esferas se sumerge en la suspensión y se hace girar dentro del gel durante 20 min, se extrae, se escurre el gel en exceso y se seca con una corriente de aire caliente durante 10 minutos. Este proceso de inmersión en gel y secado se repite dos veces más. Por último las esferas recubiertas con el gel se secan en estufa a $100^\circ C$ durante 24 h. El método completo se repite para aumentar el espesor de la capa formada sobre las esferas. Finalmente las esferas recubiertas se someten a un proceso de calcinación en las condiciones descritas en la preparación de $MgAl_2O_4$ -CNH.

Material	% Aumento de peso (una capa)	% Aumento de peso (dos capas)
$MgAl_2O_4$ - C	2	5
$MgAl_2O_4$ - CNH	0,65	1

Tabla 2: Aumento de peso de las esferas de $\alpha-Al_2O_3$ recubiertas con los distintos métodos.

Caracterización de las esferas recubiertas con $MgAl_2O_4$: Fotografías obtenidas por microscopía de barrido con electrones (SEM)

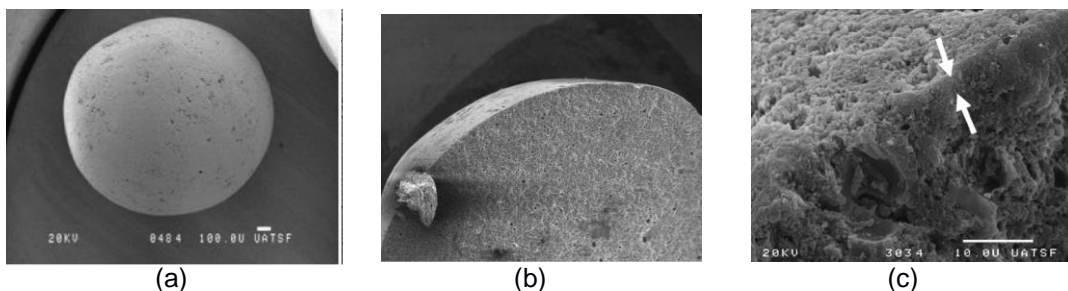


Figura 3: Microfotografías SEM de las esferas recubiertas con dos capas de $MgAl_2O_4$ -C: esfera completa (a), esfera cortada a la mitad (b) y acercamiento a la esfera cortada (c).

Preparación de catalizadores de Pt y ensayo en la reacción de deshidrogenación de n-butano:

Usando una solución de ácido cloroplatínico se preparó un catalizador con 0,3 % de contenido de Pt por impregnación de las esferas recubiertas con $MgAl_2O_4$ -C. Éste catalizador se usó en la reacción de deshidrogenación de n-butano que se llevó a cabo a $530^\circ C$ en flujo continuo con una alimentación de n-butano e hidrógeno en relación 1,25:1 y los productos se analizaron por cromatografía de gases.

Catalizador	% C (10 min)	%C (120 min)	%S (10 min)	%S (120 min)
Pt/Esf- $MgAl_2O_4$ - C	30,0	21,4	55,0	67,4

Tabla 3: Resultados de la reacción de deshidrogenación de n-butano: porcentaje de conversión de n-butano (%C) y porcentaje de selectividad a butenos (%S).

RESULTADOS/CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el $MgAl_2O_4$ por los dos métodos propuestos como puede observarse en los resultados de DRX. Ambos materiales presentan buena superficie específica, aunque el $MgAl_2O_4$ -CNH tiene mayor volumen de poros, lo cual es conveniente para la impregnación de los metales. El método de recubrimiento Mg-CN logra la formación de una capa uniforme y de espesor adecuado sobre las esferas como se observa en el aumento de peso y fotografías SEM. En cambio en el método Mg-GCS el aumento de peso luego del proceso de recubrimiento es muy bajo. Por ello se eligen las esferas recubiertas por el método Mg-CN para preparar los catalizadores. El catalizador de Pt preparado muestra buenos niveles de conversión de n-butano y una selectividad a butenos aceptable.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Groppi G., Ibais W., Tronconi, E., Forzatti, P.,** 2001. Structured reactors for kinetic measurements in catalytic combustion. Chem. Eng. J., 82, 57-71.
- Bocanegra S., Guerrero-Ruiz, A., de Miguel, S., Scelza, O.,** 2004. Performance of PtSn catalysts supported on MAI_2O_4 (M: Mg or Zn) in n-butane dehydrogenation. Appl. Catal. A: Gen, 277, 11-22.