



PLANTILLA MODELO PARA PRESENTACIÓN DE RESUMEN EXTENDIDO

USO DE MATERIALES ESTRUCTURADOS OBTENIDOS POR RECUBRIMIENTO CON PELÍCULAS DELGADAS DE $MgAl_2O_4$ Y $ZnAl_2O_4$ EN CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

Cassan, Valentina¹

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

²Facultad de Ingeniería Química UNL

Director/a: Bocanegra, Sonia

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales estructurados como soportes en catalizadores metálicos en un área de reciente desarrollo. Estos materiales presentan ventajas en los intercambios de masa y energía tal como fue enunciado por Meille, 2006, ya que exhiben buenos coeficientes de transporte de masa y energía, lo cual es importante en reacciones llevadas a cabo a altas temperaturas como la deshidrogenación de n-alcanos para producir n-alquenos. Los alquenos como etileno, propileno y butenos son valiosos intermediarios en la industria petroquímica para producir polímeros, alcoholes, ácidos, y otros productos. La reacción de deshidrogenación directa de n-alcanos necesita catalizadores metálicos de alta resistencia térmica, muy buena selectividad y estabilidad de la fase metálica, ya que a alta temperatura se producen reacciones secundarias indeseables como craqueo de alcanos y formación de carbón, que desactiva los catalizadores. Los mismos entonces son sometidos a procesos de regeneración que pueden afectar la fase metálica activa. El uso de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ como soportes en catalizadores metálicos para deshidrogenación ha producido buenos resultados en cuanto a estabilidad térmica, capacidad para dispersar los metales y estabilizar la fase metálica en ciclos de reacción-regeneración como fue estudiado por Bocanegra et al, 2004. Por ello en este trabajo se estudiaron distintos métodos de síntesis de $MgAl_2O_4$ (coprecipitación con bicarbonato de amonio) y $ZnAl_2O_4$ (combustión de nitratos con ácido cítrico) y su uso en el desarrollo de soportes estructurados por recubrimiento de esferas de alúmina compactas con capas delgadas de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$. Éstos soportes se usaron para depositar Pt y Sn y producir catalizadores metálicos estructurados ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-butano a butenos.

OBJETIVOS

El objetivo es el desarrollo de materiales estructurados, para ser usados como soportes en la preparación de catalizadores multimetálicos para deshidrogenación de n-alcanos a n-alquenos. Para ello se eligió un material compacto, esferas de $\alpha-Al_2O_3$, a las cuales se le depositó una capa de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$. Se estudiaron y aplicaron dos métodos para la síntesis de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ con el objetivo de analizar la influencia de los métodos en las propiedades como película de

recubrimiento de ambos materiales. Se estudiaron las técnicas de recubrimiento más apropiadas para cada material, tales como “dip-coating” de las esferas en geles precursores de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ y en suspensiones de polvos de los mismos, y técnicas combinadas para lograr una capa porosa, estable y uniforme sobre las esferas. Sobre la capa formada se depositaron los metales Pt y Sn para obtener los catalizadores.

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

Preparación de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ por distintos métodos:

Método de combustión citrato-nitrato ($ZnAl_2O_4 - C$):

Se preparó una solución con ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), nitrato de magnesio, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 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 $(NH_4)HCO_3$ ($MgAl_2O_4 - BNH$):

Se preparó una solución con nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en relación molar Al/Mg igual a 2, también se preparó una solución de $(NH_4)HCO_3$, 1,5 M con una relación de volumen respecto a la de los nitratos de 2:3 (400 mL nitratos y 600 mL bicarbonato). La solución de $(NH_4)HCO_3$ se sometió a agitación vigorosa y se le ajustó el pH a 11,5 con solución de NH_3 . Con un baño termostático se llevó la solución de bicarbonato a $50^\circ C$ bajo agitación vigorosa y se le fue adicionando la solución de nitratos de Al y Mg con un caudal de 300 mL/h con auxilio de una bomba peristáltica. Se forma un gel que se deja madurar durante 12 h y luego se filtra. El gel precipitado se somete a 4 lavados sobre el papel de filtro con agua destilada con pH ajustado a 11 (con solución de NH_3). El gel se seca en estufa a $100^\circ C$ durante 12 h 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 |
|-------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| $ZnAl_2O_4 - C$ | 10 m^2/g | 0,035 cm^3/g | 15 Å |
| $MgAl_2O_4 - BNH$ | 248 m^2/g | 0,711 cm^3/g | 115 Å |

Tabla 1: Propiedades físicas del $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ sintetizados

Análisis de la formación del MAl_2O_4 (M: Mg o Zn) por difracción de rayos-X (DRX):

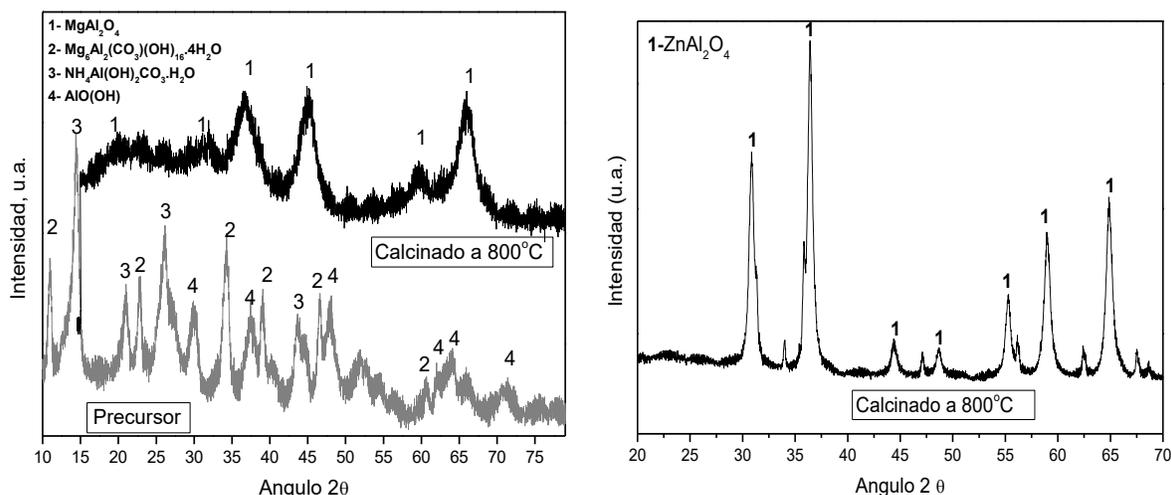


Figura 1: Análisis por DRX del precursor (gel seco) **Figura 2:** Análisis por DRX del precursor calcinado del método $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ y del precursor calcinado del método $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-BNH}$.

Métodos de recubrimiento de esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con MAl_2O_4 (M: Mg o Zn)

Método de recubrimiento con $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-C}$: método Zn-CN

En la etapa de síntesis de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ cuando se mezclan las soluciones de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-C}$. Éste proceso se repitió para aumentar el espesor de la capa formada sobre las esferas.

Método de recubrimiento con $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-BNH}$: método Mg-GBS:

Al gel lavado y filtrado, precursor de MgAl_2O_4 , se lo coloca 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°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 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-BNH}$.

| Material | % Aumento de peso (una capa) | % Aumento de peso (dos capas) |
|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ | 11,1 | 15,9 |
| $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-BNH}$ | 0,36 | 1,02 |

Tabla 2: Aumento de peso de las esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubiertas con los distintos métodos.

Caracterización de las esferas recubiertas con $ZnAl_2O_4$: Fotografías obtenidas por microscopía de barrido con electrones (SEM)

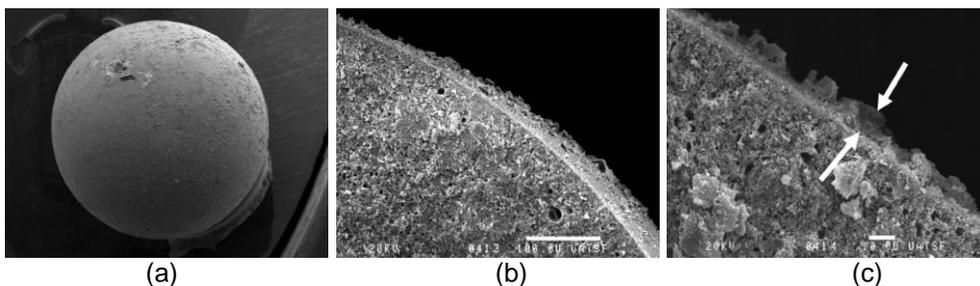


Figura 3: Microfotografías SEM de las esferas recubiertas con dos capas de $ZnAl_2O_4-C$: esfera completa (a), esfera cortada a la mitad (b) y acercamiento a la esfera cortada (c).

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 de $\alpha-Al_2O_3$ recubiertas con $ZnAl_2O_4-C$. 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- $ZnAl_2O_4 - C$ | 14,7 | 10,0 | 98,0 | 98,3 |

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 el método Mg-GBS y el $ZnAl_2O_4$ por el método Zn-CN como puede observarse en los resultados de DRX. El $MgAl_2O_4-BNH$ tiene una excelente superficie específica y buen volumen de poros comparado con el $ZnAl_2O_4-C$. Sin embargo, en el proceso de recubrimiento el método Zn-CN muestra un aumento importante del peso de la esfera, y las fotografías SEM confirman la formación de una capa uniforme y de buen espesor sobre las esferas. 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 Zn-CN para preparar los catalizadores. El catalizador de Pt preparado muestra niveles de conversión de n-butano aceptables y una muy buena selectividad a butenos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Meille V., 2006. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. Appl. Catal. A: Gen., 315, 1–17.

Bocanegra S., de Miguel, S., Castro A., Scelza, O., 2004. n-Butane dehydrogenation on PtSn supported on MA_2O_4 (M: Mg or Zn) catalysts. Catal. Lett., 96, 129-140.