

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

I N C A P E



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del grado académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de la Catálisis Heterogénea

Título:

**“Catalizadores estructurados aplicados al control de
contaminantes gaseosos y a reacciones de deshidrogenación
oxidativa de hidrocarburos”**

Autor: **Ing. Juan Pablo Bortolozzi**

Directora: **Dra. María Alicia Ulla**

Co-Directora: **Dra. Laura Beatriz Gutierrez**

Jurado: Dr. Luis Gambaro

Dra. Bibiana Barbero

Dr. Sergio de Miguel

2013

*“En el campo de la investigación el azar
no favorece más que a los espíritus preparados”.*

Louis Pasteur

Agradecimientos

A Dios

A Papá, Mamá, Lala, Silva, Guille

A toda mi familia, especialmente a Nona, tía Anna, tío Chiquito y Pedro

A Rodrigo, Martín, Carlos, Guillermo

A mis directoras, María Alicia y Laura

A mis amigos en Fisicoquímica, especialmente a Eze, Sole, Beti, Juan, Nando, Leti, Hernie, Caro, Ramiro, Nadia, Lea, Juampi, Nico

A todos los que comparten conmigo los días de trabajo, especialmente a Vivi, Cabe, Ana, John, Fernanda, Paula

A Tamara Weiss

A Elsa Grimaldi

A Claudio Maitre

Al SECEGRIN: A Lalo y especialmente a Nora

A los que trabajan en el taller de vidrio, especialmente a José Sampietro

Al personal del taller mecánico, Claudio Perezlindo y Daniel Coria

Al CONICET

A la Universidad Nacional del Litoral y la Facultad de Ingeniería Química

...y a todos aquellos que de una u otra manera me acompañaron en este camino.

Juan Pablo

ÍNDICE

1. Introducción	1
1. Introducción	2
1.1. Catalizadores estructurados: monolitos, espumas y papeles	3
1.1.1. <i>Fabricación de espumas metálicas</i>	5
1.1.2. <i>Fabricación de espumas cerámicas</i>	12
1.1.3. <i>Fabricación de papeles cerámicos</i>	15
1.2. Producción de olefinas livianas	16
1.2.1. <i>Craqueo con vapor, el gran consumidor de energía</i>	17
1.2.2. <i>Otras tecnologías de producción de olefinas livianas</i>	20
1.3. Pero... ¿Por qué producir olefinas livianas?: el rol clave del etileno	24
1.4. Una alternativa potencialmente interesante: deshidrogenación oxidativa	25
2. Objetivos generales	32
2.1. Objetivos específicos	32
3. Referencias	34
2. Actividades experimentales	40
1. Introducción	41
2. Materiales utilizados	41
2.1. Reactivos	41
2.2. Sustratos estructurados	42
3. Preparación de catalizadores	43
3.1. Catalizadores en polvo	43
3.1.1. <i>Impregnación</i>	43
3.1.2. <i>Secado</i>	43
3.1.3. <i>Calcinación</i>	44
3.2. Catalizadores estructurados: Espumas.....	44
3.2.1. <i>Acondicionamiento de los sustratos originales</i>	45
3.2.2. <i>Obtención de la capa de soporte</i>	45
3.2.3. <i>Soplado</i>	45
3.2.4. <i>Secado</i>	46
3.2.5. <i>Calcinación</i>	46
3.2.6. <i>Incorporación de los metales activos</i>	46
3.3. Catalizadores estructurados: Papeles catalíticos	47
3.3.1. <i>Preparación del papel cerámico</i>	47

3.3.2. <i>Secado</i>	47
3.3.3. <i>Calcinación</i>	48
3.3.4. <i>Incorporación de los metales activos</i>	48
4. Caracterización fisicoquímica, textural y morfológica de los catalizadores	48
4.1. Sortometría: Adsorción de N ₂	48
4.2. Difracción de Rayos X (XRD)	51
4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	54
4.4. Espectroscopía Láser Raman (LRS)	56
4.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	58
4.6. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.7. Ensayos de estabilidad mecánica: Ultrasonido	61
4.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico Elemental	62
4.9. Cromatografía Gaseosa (GC)	64
5. Evaluación catalítica	65
5.1. Condiciones experimentales	65
5.2. Equipos utilizados	67
6. Resumen de actividades	68
7. Referencias	70
3. Catalizadores en polvo	71
1. Introducción	72
2. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano	74
2.1. Catalizadores monometálicos: Níquel – 15, 25 y 40%p	75
2.2. Catalizadores bimetálicos: Incorporación de promotores	76
2.2.1. <i>Níquel-Cobalto: 40%p</i>	76
2.2.2. <i>Níquel-Cobalto y Níquel-Vanadio: 25%p</i>	77
2.2.3. <i>Níquel-Cobalto y Níquel-Cerio: 15%p</i>	78
3. Productividad de etileno	80
3.1. Catalizadores monometálicos: Níquel – 15, 25 y 40%p	80
3.2. Catalizadores bimetálicos: Incorporación de promotores	81
3.2.1. <i>Níquel-Cobalto: 40%p</i>	81
3.2.2. <i>Níquel-Cobalto y Níquel-Vanadio: 25%p</i>	81
3.2.3. <i>Níquel-Cobalto y Níquel-Cerio: 15%p</i>	82
4. Conclusiones	83
5. Referencias	85

4. Sustratos estructurados y obtención del cubrimiento de γ-Al₂O₃	87
1. Introducción	88
2. Resumen de actividades experimentales	89
2.1. Tratamiento del sustrato	89
2.2. Deposición del soporte e incorporación del metal activo	89
3. Caracterización fisicoquímica y morfológica	90
3.1. Efecto de la temperatura de tratamiento en espumas de 60 ppi	90
3.2. Efecto del tiempo de calcinación a 900°C en espumas de 50 y 60 ppi	100
4. Desarrollo de un catalizador estructurado para oxidación de CO	110
4.1. Incorporación del soporte	110
4.2. Incorporación del metal activo	112
4.3. Estabilidad mecánica	112
4.4. Evaluación catalítica	112
5. Conclusiones	113
6. Referencias	115
5. Ni y Ni-Co/Al₂O₃ – Espuma Acero AISI 314	117
1. Introducción	118
2. Resumen de actividades experimentales	119
2.1. Catalizadores en polvo	119
2.2. Catalizadores estructurados	119
2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica	120
2.4. Evaluación catalítica	120
3. Resultados	121
3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados	121
3.1.1. <i>Catalizadores en polvo</i>	122
3.1.2. <i>Catalizadores estructurados</i>	122
3.2. Caracterización: Catalizadores en polvo	123
3.2.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	123
3.2.2. <i>Reducción a Temperatura Programada</i>	125
3.2.3. <i>Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X</i>	126
3.2.4. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	129
3.3. Caracterización: Catalizadores estructurados	130
3.3.1. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	130
3.3.2. <i>Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X</i>	131
3.4. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano	134

4. Conclusiones	140
5. Referencias	142
6. Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Espuma Acero AISI 314	144
1. Introducción	145
2. Resumen de actividades experimentales	146
2.1. Catalizadores en polvo	146
2.2. Catalizadores estructurados	146
2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica	146
2.4. Evaluación catalítica	147
3. Resultados	147
3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados	147
3.1.1. <i>Catalizadores en polvo</i>	148
3.1.2. <i>Catalizadores estructurados</i>	148
3.2. Caracterización: Catalizadores en polvo	150
3.2.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	150
3.2.2. <i>Reducción a Temperatura Programada</i>	151
3.2.3. <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X</i>	152
3.2.4. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	154
3.3. Caracterización: Catalizadores estructurados	156
3.3.1. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	156
3.3.2. <i>Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X</i>	157
3.4. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano	158
4. Conclusiones	163
5. Referencias	165
7. Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Papel cerámico / Espuma α-Al₂O₃	168
1. Introducción	169
2. Resumen de actividades experimentales	170
2.1. Catalizadores soportados en papel cerámico	170
2.2. Catalizadores soportados en espumas de α-alúmina	170
2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica	170
2.4. Evaluación catalítica	171
3. Resultados	171
3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados	171

3.2. Caracterización: Ni y Ni-Ce/Al ₂ O ₃ – Papel cerámico	172
3.2.1. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	172
3.2.2. <i>Difracción de Rayos X</i>	173
3.2.3. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	174
3.3. Caracterización: Ni y Ni-Ce/Al ₂ O ₃ – Espumas de α-Al ₂ O ₃	175
3.3.1. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	176
3.3.2. <i>Estabilidad Mecánica</i>	177
3.3.3. <i>Difracción de Rayos X</i>	178
3.3.4. <i>Espectroscopía Láser Raman</i>	179
3.3.5. <i>Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X</i>	180
3.4. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano	181
4. Conclusiones	186
5. Referencias	188
8. Conclusiones	189
1. Conclusiones	189
2. Futuras líneas de acción	193
Anexo	196
I. Principales formulaciones catalíticas reportadas para deshidrogenación oxidativa	197
II. Tarjetas de Difracción de Rayos X	200
III. Espumas de Acero Inoxidable	210
IV. Espumas de α-Alúmina	212

Resumen

Los reactores catalíticos de lecho fijo convencionales presentan desventajas operativas como distribución de flujo deficiente (lo que ocasiona que los reactivos no accedan al catalizador en forma uniforme), perfiles de temperatura no homogéneos y tendencia al ensuciamiento. Si se tiene en cuenta que el catalizador requiere un tamaño de partícula pequeño para operar adecuadamente, la caída de presión en estas condiciones se vuelve considerable o, en ocasiones, inaceptable. Debido a estos inconvenientes el diseño y escalado de estos reactores es complejo por lo que la comunidad científica ha invertido esfuerzos en el desarrollo de catalizadores estructurados.

En este contexto, se planteó como objetivo general el desarrollo de catalizadores estructurados sobre diferentes sustratos, aplicándolos a dos reacciones tests: oxidación de monóxido de carbono y deshidrogenación oxidativa de etano. La primera es una reacción sencilla y representativa de la eliminación de contaminantes de corrientes gaseosas. La segunda constituye una alternativa a las tecnologías actuales de producción de etileno y emerge como prometedora para reemplazarlas, por la simplicidad del proceso y el carácter exotérmico de las reacciones que permite obtener un balance energético global más adecuado. Entre otras ventajas, se evitan problemas asociados a las rutas tradicionales, como la formación de coque y de productos indeseables y no están presentes las limitaciones en la conversión de la parafina.

Previamente a la deposición de una formulación catalítica sobre un sustrato, es necesario optimizar las condiciones superficiales del sustrato y encontrar un catalizador en polvo activo y selectivo. Para ello, se prepararon y evaluaron sólidos basados en óxido de níquel con cargas metálicas de 15, 25 y 40%p soportados sobre alúmina y con agregado de distintos promotores: cobalto, vanadio y cerio.

El níquel resultó un componente promisorio para producir etileno a partir de etano. Los catalizadores con carga metálica de 15%p presentaron los mejores valores de producción por unidad de masa de metal activo. La presencia de cobalto aumentó la productividad cuando se agregó en baja cantidad mientras que la adición de vanadio resultó perjudicial. Asimismo, el cerio favoreció la actividad a expensas de una caída leve en la selectividad a bajas temperaturas mientras que, a elevadas temperaturas, la selectividad disminuyó en forma pronunciada. Sin embargo, la incorporación de este

elemento condujo a una disminución en la temperatura de operación e incrementó significativamente la producción de etileno.

Paralelamente, se modificaron las condiciones superficiales de sustratos metálicos, realizándose un estudio detallado sobre tratamientos térmicos aplicados a espumas de acero para obtener un medio estable para la conformación de un catalizador estructurado. La aplicación de dichos tratamientos, en un rango de temperaturas entre 850 y 1050°C, a un sustrato de acero inoxidable AISI 314 permitió generar un sistema adecuado para la deposición de un cubrimiento catalítico, consiguiéndose un correcto balance entre adherencia y rugosidad de la superficie. Luego se depositó por inmersión una película de alúmina que se distribuyó uniformemente sobre el sustrato metálico. Con el agregado de platino a este sistema se logró un catalizador activo para la oxidación de monóxido de carbono.

Posteriormente se desarrollaron y evaluaron catalizadores estructurados mediante la deposición de las mejores formulaciones en tres sustratos diferentes: espumas de acero inoxidable y de α -alúmina y papeles cerámicos.

El rendimiento global de los sistemas aplicados a la deshidrogenación oxidativa de etano se vio afectado por: (i) el nivel de conversión (ii) la distribución de la fase activa (concentración de las soluciones de precursores, número de ciclos de impregnación) y (iii) la presencia de otros componentes en el cubrimiento.

Los catalizadores estructurados exhibieron un rendimiento superior a los correspondientes sólidos en polvo, demostrando que la deposición de una formulación catalítica como una película delgada sobre un sustrato conduce a un sistema con un desempeño catalítico superior.

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

1. Introducción

En estos últimos años, muchos científicos y diferentes grupos de Investigación y Desarrollo (I&D) han estado trabajando en el desarrollo de nuevos procesos y en la optimización de los actuales priorizando la “química verde”. Se busca lograr producciones más eficientes y la eliminación o, al menos, la reducción drástica de la contaminación asociada a los mismos. Este concepto está relacionado con la búsqueda y el diseño de transformaciones químicas que tengan requerimientos energéticos mínimos y utilicen, en lo posible, reactivos con menor impacto sobre el ambiente.

En este contexto es destacable el rol que juega la catálisis heterogénea debido a que un diseño adecuado de un arreglo atómico de sitios activos y selectivos para una determinada reacción puede conducir a la conversión de los reactivos en productos, evitándose la formación de compuestos secundarios, los cuales resultarían al final del proceso en productos no deseados y/o efluentes contaminantes [1].

Los reactores catalíticos de lecho fijo convencionales presentan una serie de desventajas operativas inherentes a su naturaleza: distribución de flujo deficiente (lo que ocasiona que los reactivos no accedan al catalizador en forma uniforme), perfiles de temperatura no homogéneos (formación de puntos calientes o “*hot spots*”), tendencia al ensuciamiento, entre otras. Además, si se tiene en cuenta que el catalizador utilizado generalmente requiere un tamaño de partícula pequeño para operar adecuadamente, la caída de presión en estas condiciones se vuelve considerable o, en ocasiones, inaceptable. Debido a estas desventajas el diseño y escalado de este tipo de reactores es complejo por lo cuál la comunidad científica ha incrementado su atención e invertido esfuerzos en el estudio y desarrollo de reactores estructurados.

Por otro lado, entre las reacciones químicas importantes con aplicación ambiental e industrial se destacan la oxidación de monóxido de carbono (CO) y la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos (DOH), respectivamente. La primera es una reacción sencilla y representativa de la eliminación de contaminantes de corrientes gaseosas de muchos procesos industriales. La segunda, constituye actualmente una ruta alternativa para la producción de olefinas livianas.

1.1. Catalizadores estructurados: monolitos, espumas y papeles

Existe un número creciente de publicaciones relacionadas a la utilización de reactores de tipo monolítico. Luego de una primera fase de estudios donde se plasmaron sólo algunos resultados, se han identificado y racionalizado nuevas áreas de aplicación en las cuales estos sistemas pueden aportar rendimientos comparables o superiores a los alcanzados con reactores tradicionales.

Las primeras aplicaciones de un reactor estructurado se desarrollaron para la purificación de gases en el proceso de producción de ácido nítrico y para la eliminación de contaminantes provenientes de los gases de escape de los automóviles (catalizadores de tres vías –TWC–). A finales de la década del '60, los fabricantes de autos y las industrias responsables de la emisión de grandes caudales de efluentes gaseosos ampliaron las investigaciones. En el año 1975 ya estaba disponible comercialmente el primer automotor con convertidor catalítico. Diez años después se habían vendido 100 millones de unidades [2]. En la actualidad, se utilizan en numerosas reacciones químicas debido a que se han logrado avances significativos en la eficiencia global de diversos procesos.

Estos sistemas pueden estar constituidos por un sustrato que a su vez actúa como catalizador o por una formulación catalítica depositada como una delgada película sobre un sustrato inerte [3].

Los sustratos más investigados son de tipo monolito (“*honeycomb*”) donde el número de canales (de geometría lineal), el diámetro y espesor de las paredes de los mismos definen la superficie donde se deposita la fase activa. De acuerdo al material con que están fabricados pueden encontrarse monolitos cerámicos (Figura 1.1.a) y metálicos (Figura 1.1.b).

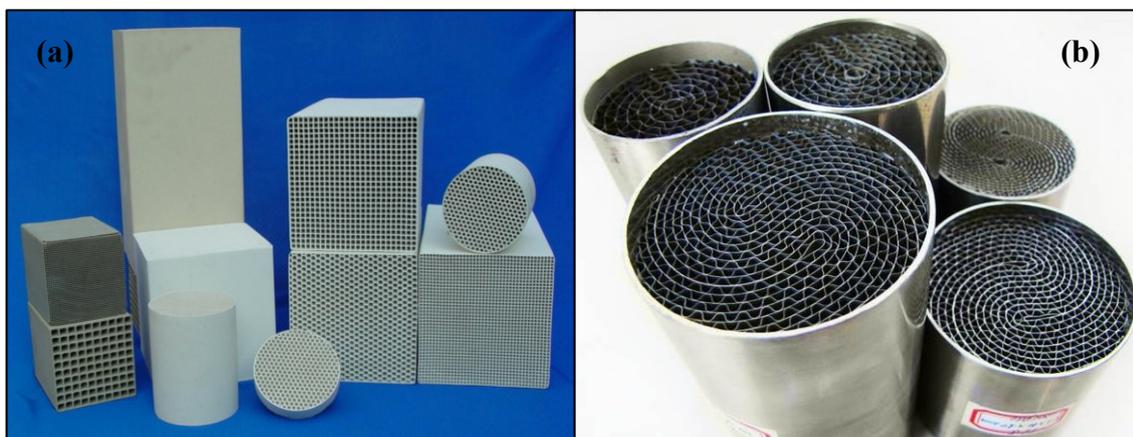


Figura 1.1. Monolitos: cerámicos (a) y metálicos (b).

Los monolitos cerámicos ofrecen ventajas tales como alta proporción superficie-volumen, muy bajo coeficiente de expansión térmica, elevada resistencia a la oxidación y a altas temperaturas de uso, baja caída de presión, buena resistencia a choques térmicos y excelente durabilidad. Además, las propiedades geométricas y físicas pueden adecuarse a diferentes formas mediante el control de las variables del proceso de fabricación por extrusión. La composición de la cerámica puede modificarse de manera de compatibilizarla con los catalizadores depositados para lograr que todo el conjunto tenga una estabilidad adecuada.

Entre sus aplicaciones principales se encuentra el tratamiento de efluentes gaseosos, en especial la eliminación de contaminantes (hidrocarburos – HC's, compuestos orgánicos volátiles – COV's, monóxido de carbono – CO y óxidos de nitrógeno – NO_x) provenientes de fuentes móviles (medios de transporte) o fijas (centrales térmicas, industrias químicas), tema que ha sido extensamente estudiado [4-10].

Los monolitos metálicos, en su forma clásica, están formados por láminas corrugadas y lisas dispuestas en forma alternada y enrolladas sobre sí mismas. También existen formas menos convencionales que buscan reducir la cantidad de material utilizado, con la consecuente ventaja económica y de reducción del peso final. Otros diseños buscan mejorar el contacto de la fase gaseosa con el catalizador mediante la ampliación de la superficie o la introducción de turbulencia local en las cavidades [3].

Las espumas, también denominadas *esponjas*, son un ejemplo interesante de sustratos para catalizadores estructurados. Su baja densidad, alta porosidad y elevados coeficientes asociados a los fenómenos de transporte las hacen atractivas para muchas aplicaciones [11].

Pueden fabricarse con diferentes materiales y dentro de un amplio rango de porosidades. Entre los materiales de fabricación más comunes se encuentran los metales y sus aleaciones y los cerámicos. Las metálicas pueden estar construidas en aluminio [12], níquel [13], cobre [14], bronce [15], Fecralloy [16] o acero inoxidable [17], entre otros. Las cerámicas pueden fabricarse de cordierita [18], alúmina [19], carburo de silicio [20], sílice [21] o titania [22], etc.

Las espumas pueden clasificarse principalmente en dos tipos: de poros abiertos (Figura 1.2.a) y cerrados (Figura 1.2.b). Las primeras poseen una estructura tridimensional de celdas con canales interconectados de alta porosidad y tortuosidad que

permite el paso de un fluido a través de la misma. Debido a estas características se convierten en una opción para emplearlas como sustratos de catalizadores en reacciones de interés industrial y/o ambiental. Las segundas no son apropiadas para aplicaciones catalíticas porque no existe conexión entre sus poros. Asimismo, son ampliamente utilizadas en el sector automotriz y aeroespacial, en dispositivos de absorción de energía e impactos, reducción del nivel de ruidos y en la construcción (principalmente en disminución de pesos), entre otros.

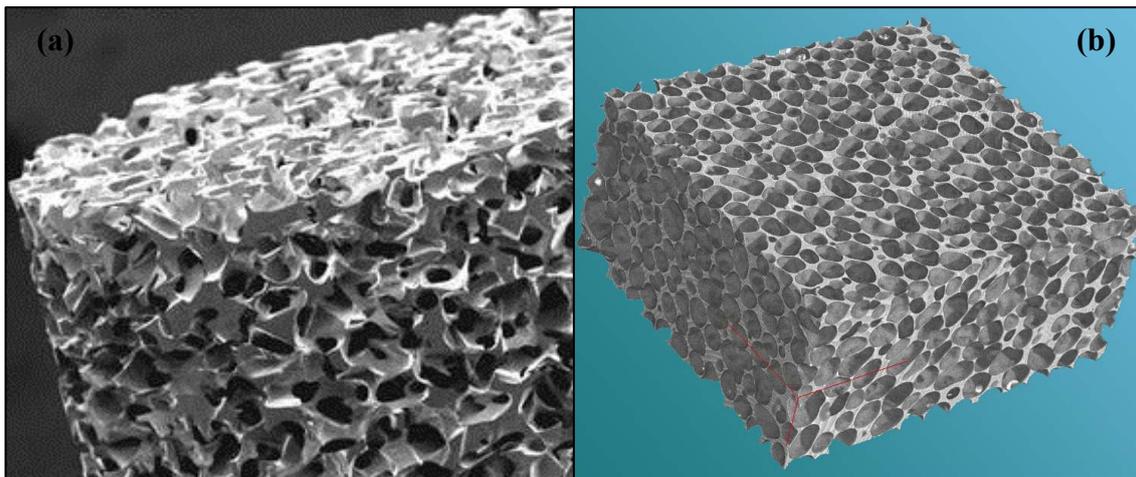


Figura 1.2. Espumas de poros abiertos (a) y de poros cerrados (b).

Otros materiales alternativos con posibles aplicaciones como sustrato en catalizadores estructurados son los papeles cerámicos. Presentan una estructura porosa, flexible y fácil de manipular y están en incipiente desarrollo.

1.1.1. Fabricación de espumas metálicas

Para la fabricación de estas estructuras se emplean diferentes métodos dependiendo de la morfología final deseada. Entre los más importantes se pueden mencionar [23]:

(i) *Burbujeo de un gas a través de metal fundido (“air bubbling”)*: se aplica generalmente para producir espumas de aluminio o sus aleaciones, debido a su baja densidad y a la resistencia a la oxidación en aire u otras mezclas gaseosas (oxígeno, dióxido de carbono, inertes, etc.). Durante el proceso, las burbujas formadas por la inyección del gas se dirigen hacia la superficie de la mezcla fundida ubicada en un recipiente calefaccionado y comienzan a producir la espuma (Figura 1.3).

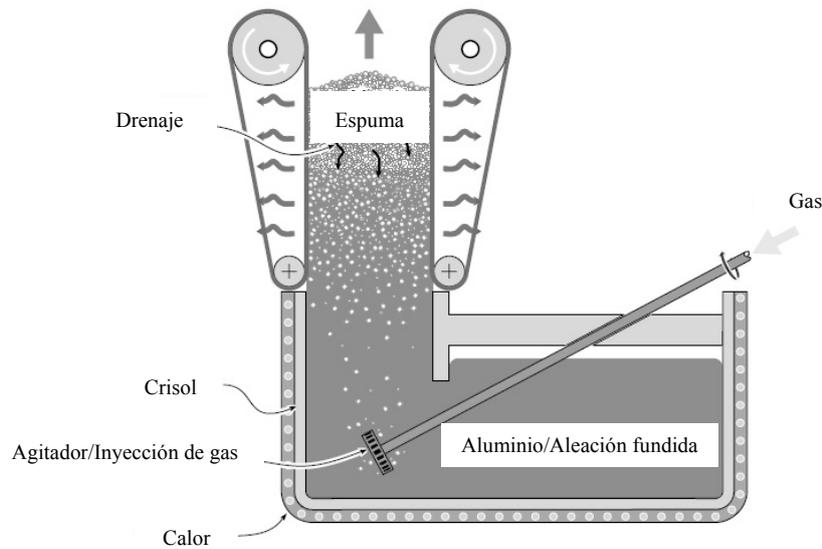


Figura 1.3. Esquema de producción de una espuma por el método de inyección de gas.

(ii) *Descomposición de un agente espumante en un metal o aleación fundida:* el agente generador de espuma comúnmente utilizado es hidruro de titanio (TiH_2), que comienza a descomponer luego de su incorporación a una mezcla de metal fundido (generalmente aluminio o sus aleaciones) a una temperatura entre 670 y 690°C. La descomposición del hidruro se realiza luego del agregado de aditivos (calcio) que aumentan la viscosidad de la mezcla y bajo intensa agitación. Las burbujas de hidrógeno generadas forman los huecos en la estructura. Cuando la descomposición del TiH_2 se completa, la mezcla se enfría a presión controlada (Figura 1.4).

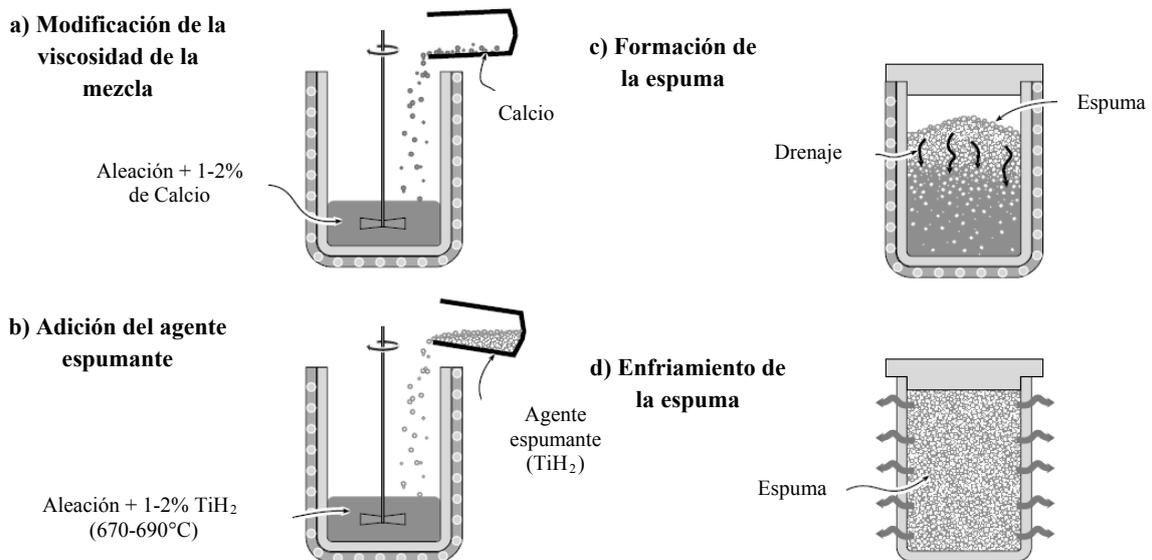


Figura 1.4. Esquema de producción de una espuma por el método de descomposición de un agente espumante.

(iii) *Descomposición de un compuesto formador de espuma en una mezcla semisólida*: el proceso comienza con el mezclado del agente espumante (hidruro de titanio) y un polvo metálico en estado sólido. Después de algunas operaciones de acondicionamiento se procede al calentamiento de la mezcla compactada. De esta manera se produce la descomposición del precursor formando los poros correspondientes (Figura 1.5).

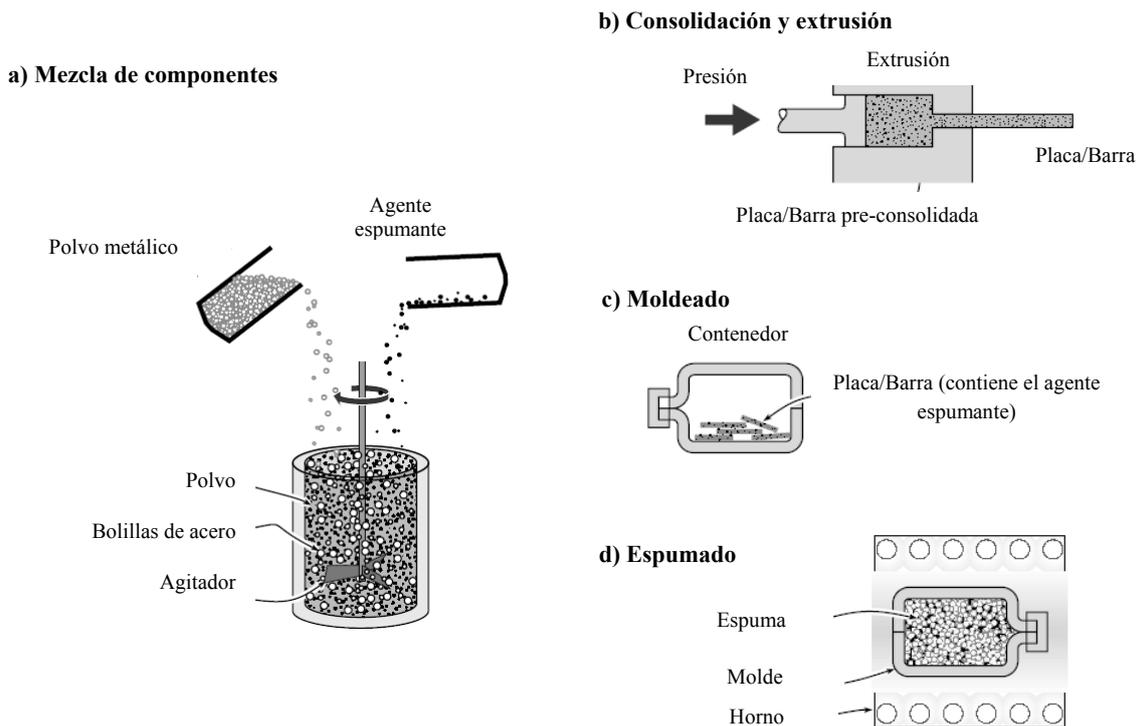


Figura 1.5. Esquema de producción de una espuma por el método de descomposición de un agente espumante en una mezcla semisólida.

(iv) *Solidificación en un molde cerámico*: se parte de una espuma original polimérica de poros abiertos con el valor de porosidad y tamaño de celdas deseado. Luego, esta espuma se llena con un “slurry” que contiene un polvo cerámico. Seguidamente se procede al secado y calentamiento de la mezcla, donde se endurece la estructura formada por el polvo cerámico y se descompone la estructura polimérica, dejando una imagen “en negativo” de la espuma final. A continuación se incorpora por presión el material de fabricación (metal en estado fundido) que se distribuye en los huecos presentes. Finalmente se remueve el material cerámico (por rotura o ataque químico). De esta manera la espuma formada posee la misma forma que la estructura polimérica original (Figura 1.6).

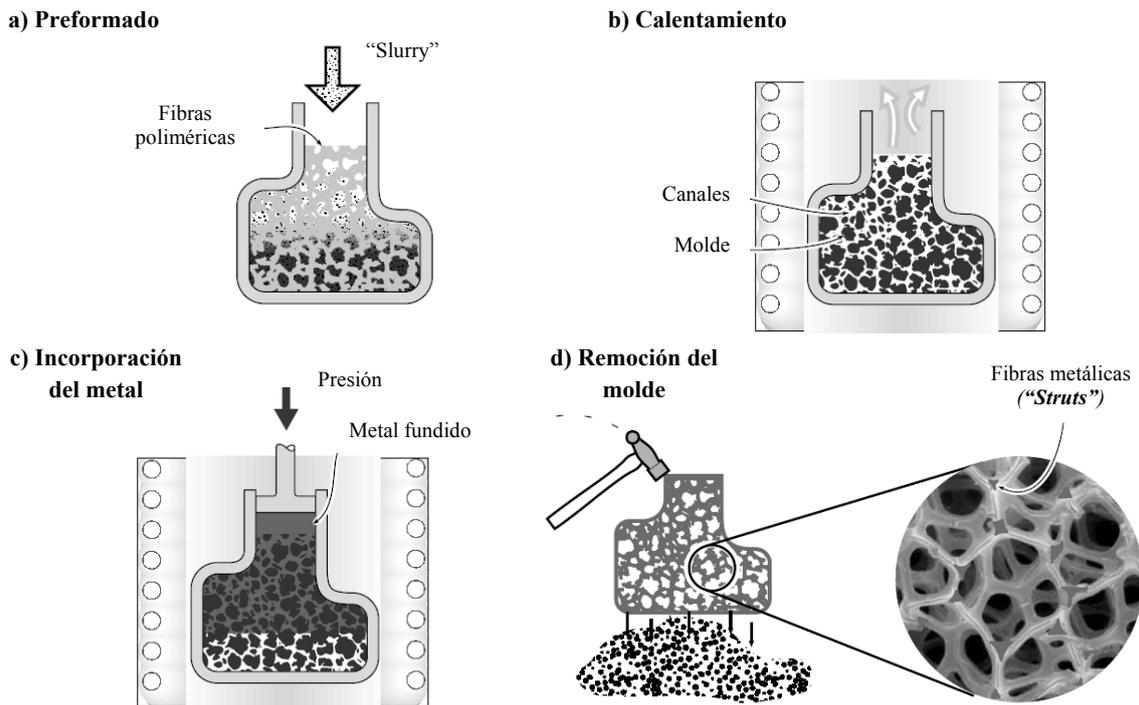


Figura 1.6. Esquema de producción de una espuma por el método de solidificación en un molde cerámico.

(v) *Deposición química de un metal en una estructura base*: se utiliza generalmente una espuma polimérica como “*template*” sobre la cual se deposita un metal mediante la técnica “*chemical vapour deposition*” (CVD).

La estructura polimérica se ubica dentro de un reactor para deposición química por el cual circula un gas precursor que contiene el material de la espuma (usualmente un carbonilo metálico) y que se descompone en el metal y en monóxido de carbono. De esta manera el metal se deposita en la estructura base, que se encuentra a alta temperatura. Una vez alcanzado el espesor metálico deseado, la mezcla se retira del reactor y se calcina en aire con el objetivo de eliminar la espuma polimérica. Finalmente se calienta la estructura formada para lograr la sinterización parcial de las fibras y obtener una mayor densidad del material.

La aplicación de este método se reduce a la fabricación de espumas de elementos puros (por ejemplo titanio) debido a la dificultad de utilizar la deposición química con aleaciones (Figura 1.7).

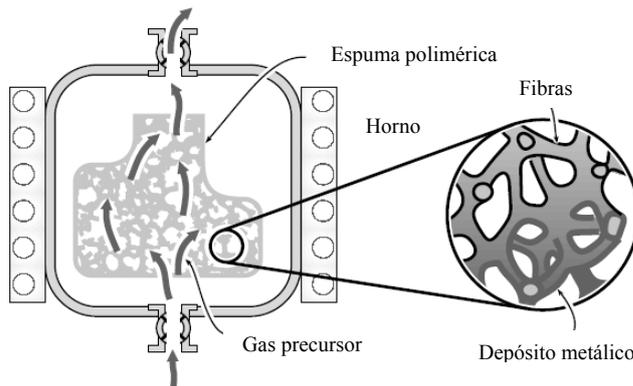
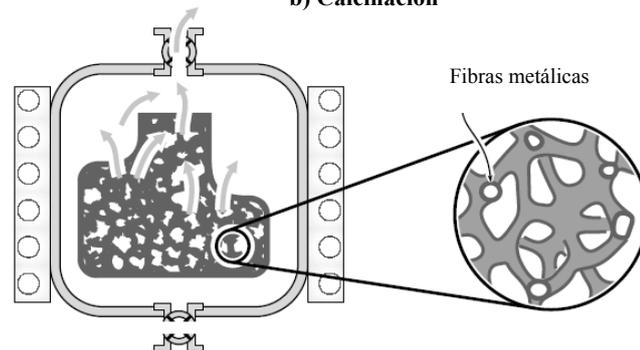
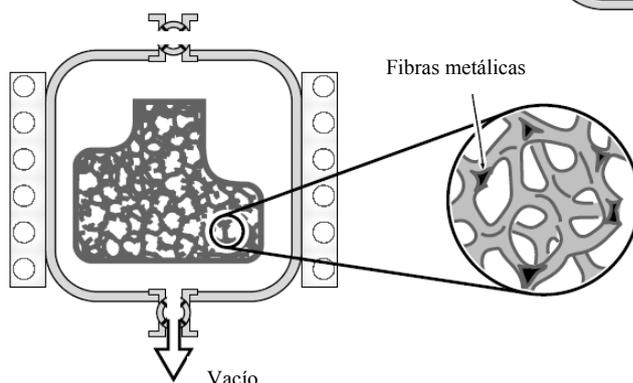
a) Deposición metálica**b) Calcinación****c) Sinterización**

Figura 1.7. Esquema de producción de una espuma por el método de deposición química.

(vi) *Expansión de un gas en un metal o aleación*: este proceso se utiliza generalmente para producir espumas de titanio o sus aleaciones. Se coloca el metal o aleación base en forma de polvo dentro de un recipiente del mismo material. Luego se evacua el aire presente, se llena con un gas inerte (generalmente argón) y se aplica presión y temperatura. Esto causa un incremento en la presión interna de los poros del material. El número de poros en esta muestra consolidada es comparable al número de partículas de polvo originales. El pasaje por un tren de laminación permite uniformar la estructura de poros y su distribución. Finalmente, un calentamiento a alta temperatura (900°C) produce un incremento notable en la presión interna de los poros y provoca la expansión súbita del material (Figura 1.8).

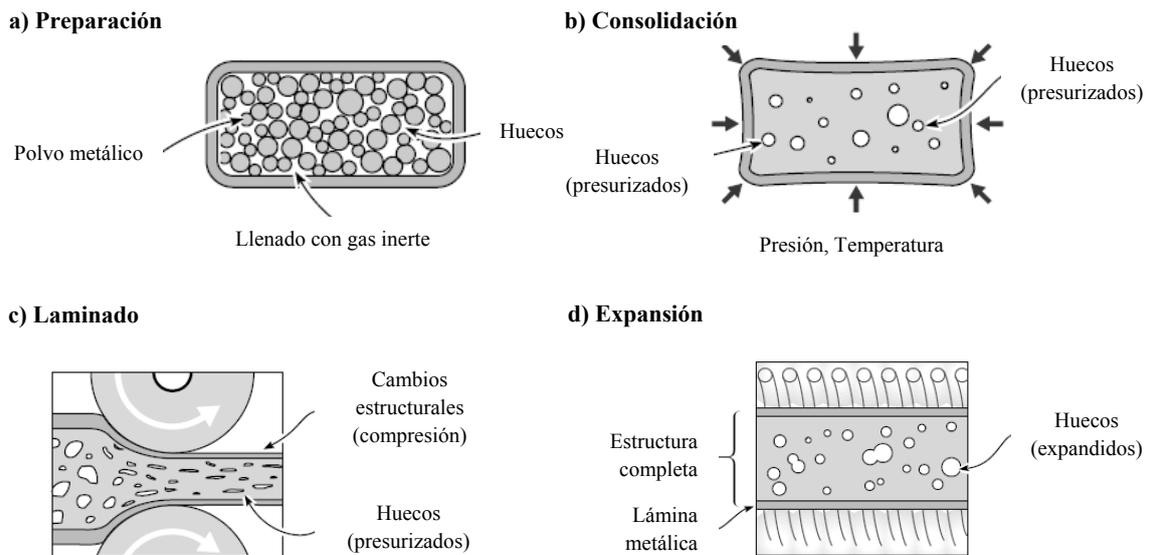


Figura 1.8. Esquema de producción de una espuma por el método de expansión de gas.

(vii) *Síntesis de esferas huecas*: entre las diversas opciones que incluye este método, la más utilizada es la descomposición de un hidruro metálico que se encuentra mezclado con un solvente y un agente ligante dentro de un recipiente, formando un “slurry”. La mezcla desciende por una pequeña abertura que rodea a un capilar por el cual se inyecta un gas y de esta manera se sintetizan esferas huecas. Un tratamiento posterior a alta temperatura produce la evaporación del solvente y del aglutinante. Esto provoca la descomposición del hidruro metálico dejando una estructura mixta que presenta poros abiertos y cerrados (Figura 1.9).

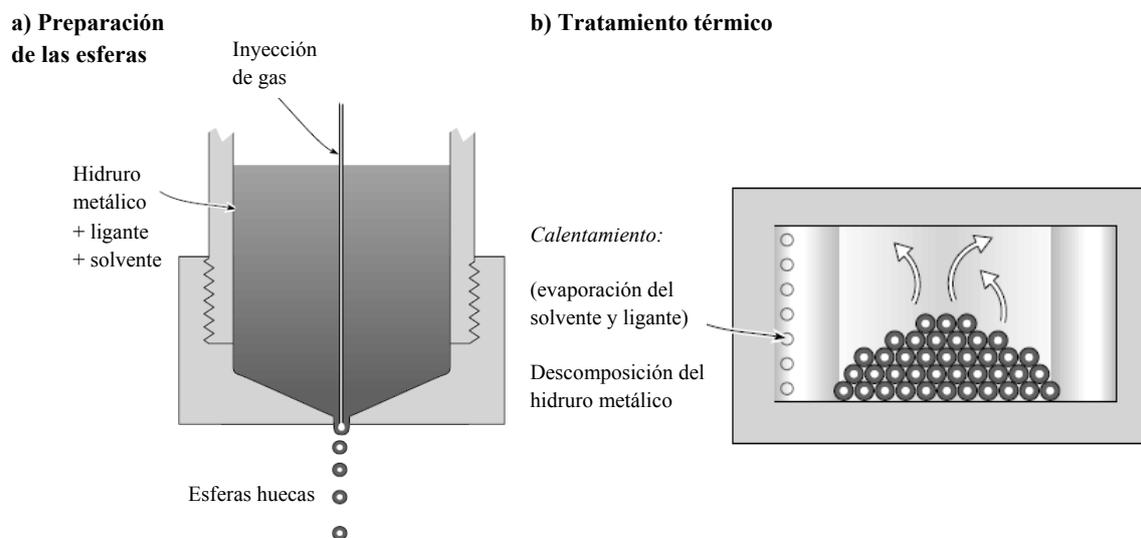
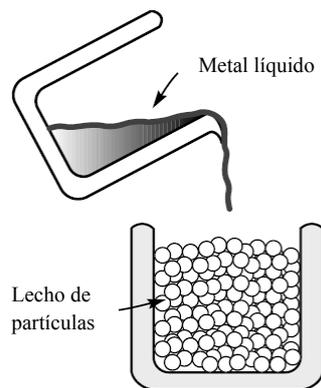


Figura 1.9. Esquema de producción de una espuma a partir de esferas huecas.

(viii) *Prensado de un material lixiviable*: un lecho compacto de partículas solubles en un solvente determinado se llena a alta presión con un metal en estado líquido. Después de una etapa de enfriamiento se agrega el solvente que provoca la disolución del material soluble y deja como resultado una espuma de poros abiertos (Figura 1.10). Una variante de este proceso implica comenzar con la mezcla de los dos materiales en estado sólido, uno metálico (que formará la espuma final) y el otro el material soluble.

a) Preparación de los materiales



b) Agregado del solvente

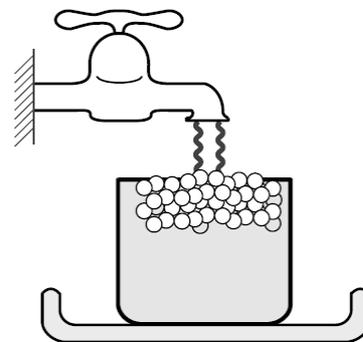


Figura 1.10. Esquema de producción de una espuma por el método de prensado.

(ix) *Solidificación de una mezcla gas-aleación*: numerosas mezclas metal-hidrógeno presentan un eutéctico (Al, Cr, Cu, Fe, etc.). La aleación se funde y se satura con hidrógeno a alta presión y luego se reducen progresivamente. Durante la solidificación controlada el metal y el hidrógeno forman una mezcla eutéctica, resultando un material con poros llenos de hidrógeno. La estructura y orientación de los huecos dependen de diversos factores como la naturaleza de la aleación, velocidad de solidificación, presión y temperatura del gas, entre otros (Figura 1.11).

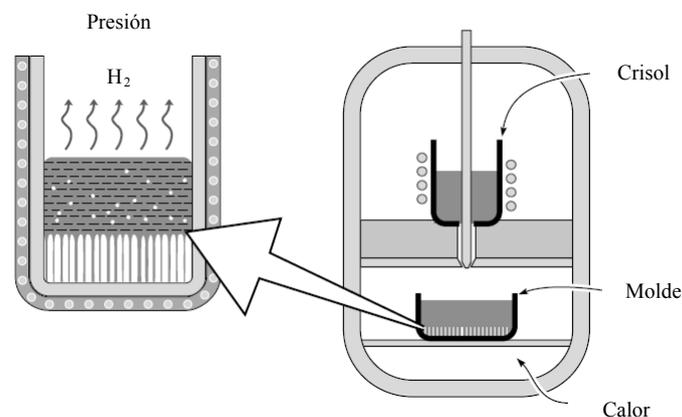


Figura 1.11. Esquema de producción de una espuma por solidificación de una mezcla gas-aleación.

1.1.2. Fabricación de espumas cerámicas

Las espumas de materiales cerámicos pueden fabricarse principalmente por los siguientes procedimientos:

(i) *Replicación de espumas poliméricas*: se recubre una espuma polimérica (generalmente de poliuretano) con un “slurry” que contiene los materiales de la esponja final. Después de una etapa de secado se calienta a alta temperatura para eliminar el molde y los aditivos y lograr la sinterización de las partículas cerámicas. Este método es el más utilizado comercialmente (Figura 1.12) [24, 25].

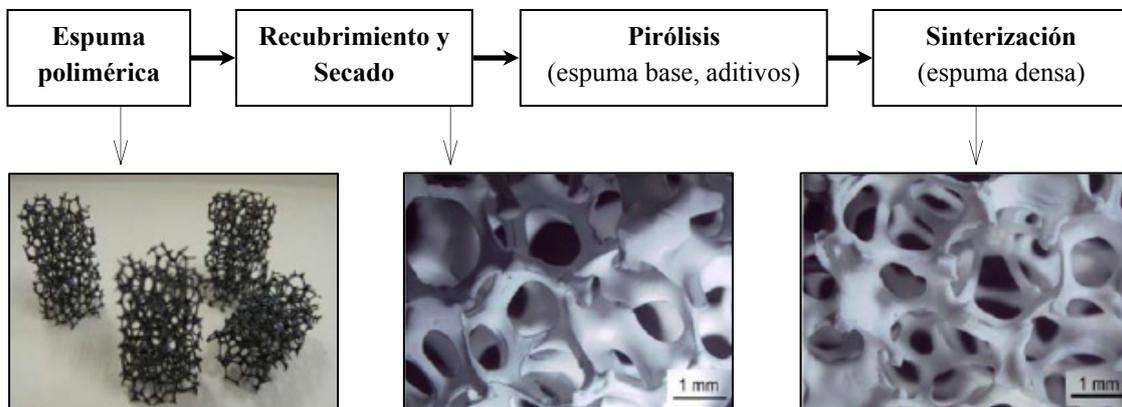


Figura 1.12. Esquema de producción de una espuma por el método de replicación y un ejemplo de espuma de alúmina obtenida por este método.

(ii) *Espumado de un gel precursor*: la espuma se produce por medio de agitación energética de un gel precursor que contiene una suspensión del polvo cerámico, un compuesto gelificante y un agente espumante. Las espumas producidas de esta forma poseen una estructura más densa y su porosidad puede ser variada dentro de un rango pequeño (Figura 1.13) [26].

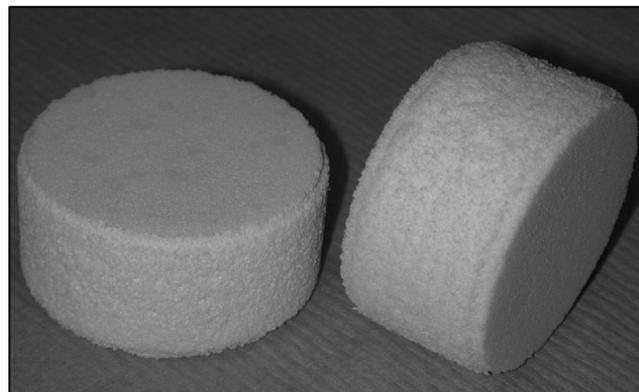


Figura 1.13. Espuma de alúmina producida por el método de espumado de un gel precursor.

(iii) *Síntesis sobre esferas o formas huecas*: consiste en agrupar en un molde esferas huecas o diferentes formas de un material que se descompone a alta temperatura. Posteriormente se llena un molde con un “slurry” cerámico que recubre toda la superficie expuesta. Finalmente se seca y se calcina el conjunto, posibilitando la destrucción del material de “sacrificio”.

El método es muy versátil y adecuado cuando el producto final requiere geometrías especiales (Figura 1.14) [26].

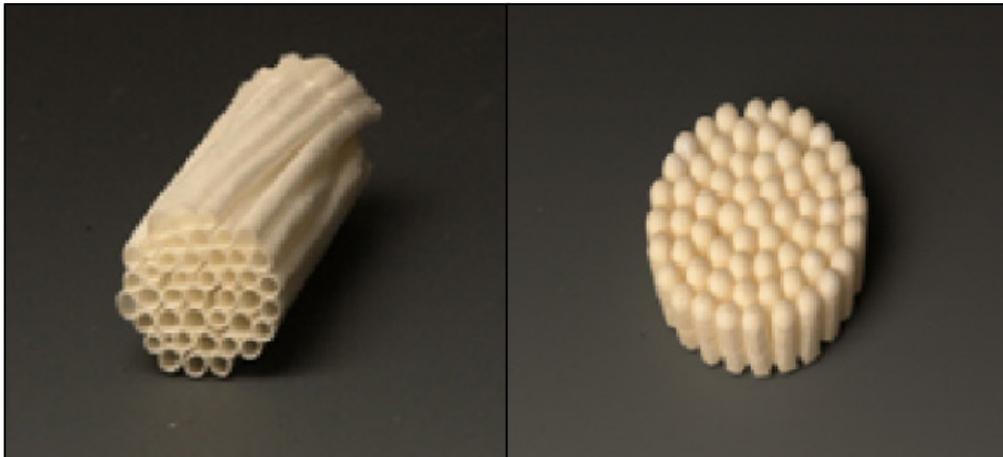


Figura 1.14: Espumas cerámicas producidas por el método de síntesis sobre formas huecas.

Espumas de poros abiertos

Las espumas de poros abiertos, se caracterizan por una estructura macroporosa (0,04-1,5 mm) con canales interconectados y de alta porosidad (70-95%). Los canales tortuosos se forman mediante la conexión entre los huecos o poros (denominados también ventanas o “*windows*”) delimitados por las fibras o ligamentos (“*struts*”). El conjunto fibras-poro constituye una celda (Figura 1.15.a). La repetición de las celdas en el espacio compone la espuma propiamente dicha.

Dependiendo del proceso de fabricación, la celda tiene una forma particular. Gibson y Ashby estudiaron modelos de celdas con diferentes morfologías tales como prismas triangulares, rectangulares y hexagonales y distintos poliedros [27]. Otros modelos examinaron estructuras cúbicas [11], dodecaédricas [28] o poliedros regulares empaçados [29, 30]. La forma poliédrica de catorce caras (tetracaidecaedro) es la que presentó mayor consistencia con las propiedades de transporte medidas (Figura 1.15.b).

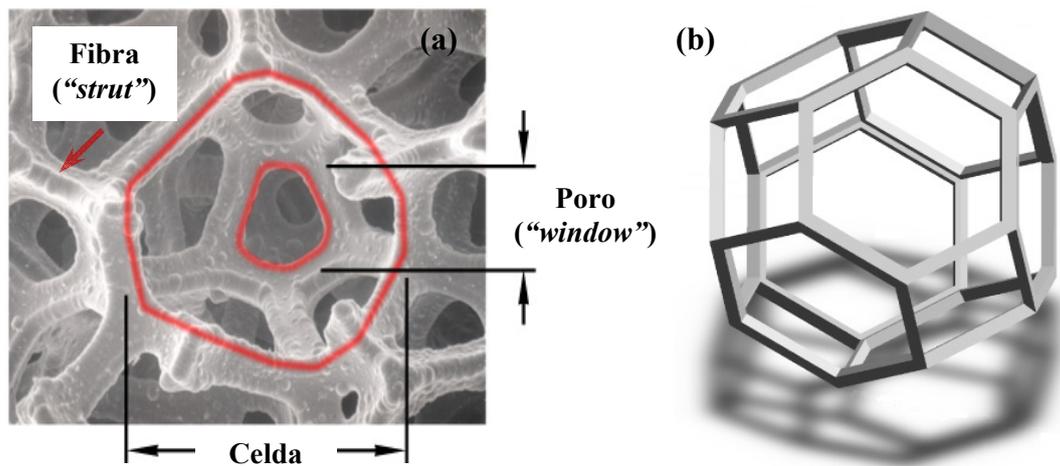


Figura 1.15. Partes constituyentes de una espuma (a) y representación de un tetracaidecaedro (b).

Este tipo de espuma se utiliza principalmente en procesos de filtración y separación, en la fabricación de intercambiadores de calor, purificadores de agua, electrodos especiales, etc. Sin embargo, en los últimos años el estudio de estas estructuras en el campo de la catálisis heterogénea ha adquirido significativa relevancia.

Entre las ventajas de las espumas metálicas se cuentan la resistencia mecánica y la alta conductividad térmica. Esta última adquiere singular importancia cuando las reacciones involucradas son fuertemente exotérmicas debido a que se logran perfiles de temperatura más uniformes a lo largo de toda la estructura. De esta manera se mejora la distribución y la disipación del calor generado y consecuentemente se minimiza la formación de puntos calientes, negativos para el desempeño de los catalizadores.

Por otro lado, las espumas cerámicas poseen bajos coeficientes de dilatación térmica y ofrecen también buena resistencia mecánica aunque es menor que en las metálicas.

Como beneficios adicionales, en ambas estructuras se encuentran altos coeficientes de transferencia de materia y energía, elevada área geométrica, la posibilidad de obtener regímenes de flujo turbulento y alta dispersión radial, características que favorecen un mezclado más eficiente de la corriente de reactivos.

Actualmente se utilizan como sustratos en numerosos procesos y reacciones: oxidación catalítica de metano [31], producción de hidrógeno [32], síntesis Fischer-Tropsch [33], reformado de dióxido de carbono [34] o tratamiento de efluentes de motores diesel [35, 36], entre otros.

1.1.3. Fabricación de papeles cerámicos

Los papeles cerámicos constituyen un novedoso material alternativo para utilizarse como sustratos en catalizadores estructurados (Figura 1.16). Están formados por fibras cerámicas entrecruzadas que conforman una red tridimensional. Si se introducen modificaciones durante la preparación pueden lograrse variaciones en el área superficial, la resistencia mecánica y la porosidad.

A su vez, las fibras pueden disponerse con diversas formas, que resultan difíciles de obtener con materiales en polvo o granulados. Estos papeles pueden estirarse, corrugarse, doblarse o empacarse con diferentes arreglos para adaptarlos a la geometría de la cámara de reacción. Esas cualidades les otorgan versatilidad y facilidad de manejo. Un aspecto poco explorado aún es la fluidodinámica y la baja resistencia al flujo de líquidos o gases, comparados con materiales tradicionales.

Uno de los métodos de producción más utilizados es el doble electrolito que consta esencialmente de tres etapas [37, 38]:

(i) *Mezcla de los componentes del papel*: se mezclan fibras cerámicas, fibras celulósicas, floculantes y/o agentes ligantes (“*binders*”) para incrementar la resistencia mecánica luego de la calcinación.

(ii) *Prensado*: luego de la eliminación del excedente de líquido se forma la hoja y se prensa según un procedimiento estándar.

(iii) *Secado y calcinación*: posteriormente se seca a una temperatura adecuada y se calcina para permitir la descomposición de las fibras celulósicas y provocar la sinterización del agente ligante.

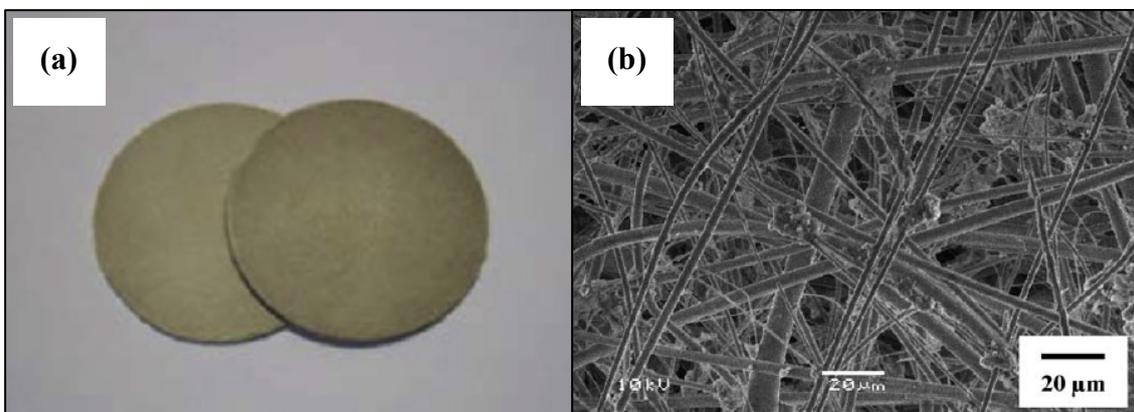


Figura 1.16. Papeles cerámicos: vista general (a) y una micrografía de su estructura (b).

Formulaciones catalíticas estructuradas

La aplicación de una formulación catalítica como una capa delgada o como una partícula de pequeñas dimensiones sobre diferentes sustratos constituye un enfoque que permite separar la función mecánica de la catalítica y se presenta como un desafío no resuelto. El desarrollo de rutas de síntesis novedosas y la preparación de estos sistemas catalíticos recibe mucha atención en vista de su potencial aplicación industrial.

Para que estos sistemas sean eficientes, en primer lugar es necesario contar con catalizadores que provean una apropiada conversión de reactivos para una reacción determinada, que sean selectivos a los productos de interés y que además presenten estabilidad durante largos tiempos de uso. Asimismo, la búsqueda de las mejores condiciones superficiales de los diferentes sustratos constituye un tema interesante que necesariamente debe ser investigado.

No menos importante es el estudio de los métodos y variables asociadas a la deposición de las formulaciones sobre el material base. Con ello se intenta lograr, entre otras cosas, buena adherencia y una perfecta compatibilidad entre ambos componentes para obtener así el rendimiento deseado del conjunto sustrato-catalizador.

1.2. Producción de olefinas livianas

Las olefinas livianas (C_2 , C_3) son compuestos de importancia estratégica para la industria química dado que son intermediarios en la obtención de muchos productos valiosos. Un resumen de las tecnologías de producción más importantes, así como sus características principales se encuentran enumeradas en la Tabla 1.1.

En la actualidad el craqueo de ciertos cortes de petróleo es la principal ruta de producción de olefinas livianas. En el caso del propileno, la deshidrogenación catalítica incide en la producción mundial pero posee limitaciones termodinámicas. Es una reacción endotérmica y, por lo tanto, necesita altas temperaturas para obtener una velocidad de reacción adecuada y rendimientos aceptables. A su vez, la reacción involucra un aumento en el número de moles por lo que debe operarse a presiones bajas, siendo el diseño del reactor un tema complejo. Otro problema asociado es la formación de coque, lo cual exige una regeneración cíclica del catalizador.

Este proceso no es económicamente viable para la producción de etileno a partir de etano, debido a que la temperatura de operación es más alta que para obtener

propileno y a que opera a baja presión. Sin embargo, la compañía Dow Chemical posee una patente sobre un catalizador metal-zeolita para esta reacción.

Actualmente el etileno es uno de los productos más importantes en el campo de la petroquímica. La capacidad de producción instalada mundial está cerca de los 150 millones de toneladas (anual) y su demanda global crece en promedio 4-5% por año.

Tabla 1.1. Principales tecnologías de producción de olefinas livianas.

Tecnología	Materia Prima	Catalizador	Temperatura (°C)	Consumo de energía	Estado
Craqueo	Nafta, etano	-	900-1100	++++	Comercial
Deshidrogenación	Propano	Metales nobles	> 600	++++	Comercial
“Gas stream”	Etano, otros gases	-	650-700	++++	Laboratorio
Hidropirólisis de nafta	Nafta	-	785-825	+++	Comercial
Craqueo catalítico	Nafta	Zeolitas	600-650	+++	Planta piloto
Procesos combinados	Propano y oxígeno	Pt/Aluminato de cinc o calcio	550-600	+++	Comercial
Deshidrogenación oxidativa a alta temperatura	Etano y oxígeno	Zeolitas - Metales nobles/alúmina	700-1100	+++	Laboratorio
Proceso MTO (<i>Methanol to Olefins</i>)	Metano	Mn, Ni, Co/ SAPO - Mn, Sb, Mg/ ZSM	< 600	+++++	Planta piloto ^a
Proceso OCM (<i>Oxidative coupling of methane</i>)	Gas natural, Metano	Óxidos de metales alcalinos	< 850	+++++	Laboratorio

^a Existen proyectos de plantas en escala comercial.

1.2.1. Craqueo con vapor, el gran consumidor de energía

El craqueo con vapor es la tecnología más utilizada hoy en día y aporta cerca del 85% del volumen producido de olefinas livianas. Sin embargo, es el proceso que consume más energía en toda la industria química. Se calcula que utiliza un 8% de la

energía total disponible para el sector, incluyendo las diferentes operaciones involucradas como pirólisis, separación, compresión, etc. y excluyendo la energía contenida en los productos.

Este proceso transforma diferentes hidrocarburos (comúnmente nafta o etano) en propileno, etileno y otros productos, originando gran cantidad de emisiones por la utilización de combustibles fósiles para la generación del calor necesario. La cantidad de dióxido de carbono emitida alcanzó los 200 millones de toneladas en el año 2000. Esto representa el 30% del total de CO₂ emitido por toda la industria química.

La nafta es hoy la materia prima más utilizada para craqueo, aunque se espera que el etano y otros gases que acompañan al gas natural vayan reemplazándola gradualmente, debido a que los mismos son más fáciles de obtener y a que su costo es menor (Figura 1.17) [39].

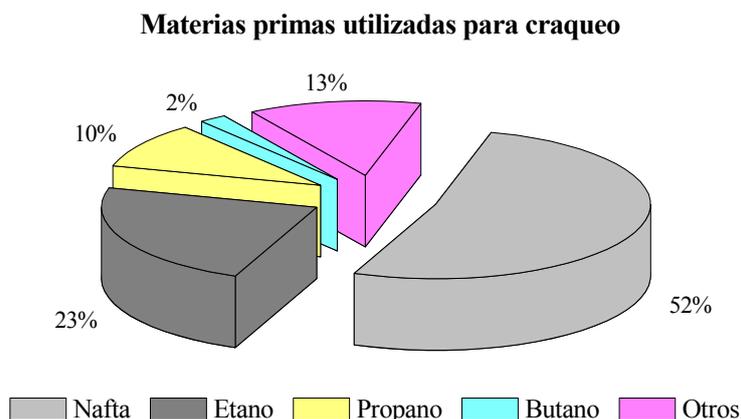


Figura 1.17. Proporción de las diferentes materias primas utilizadas en el craqueo con vapor. Adaptado de [39].

Las operaciones involucradas en la producción de olefinas a partir de nafta pueden dividirse en tres etapas: (i) pirólisis, (ii) fraccionamiento/compresión y (iii) separación/recuperación (Figura 1.18).

(i) En la primera etapa se produce el craqueo de la materia prima sin intervención de un catalizador. La alimentación se precalienta en un tren de intercambiadores de calor hasta 650°C. Luego una corriente de vapor sobrecalentado se une a la corriente de reactivos para ingresar a una serie de reactores tubulares muy largos y delgados construidos con aleaciones especiales de cromo-níquel y que se encuentran a temperaturas del orden de 900°C hasta 1100°C. De esta forma, la ruptura de las moléculas por un mecanismo de formación radicales libres produce olefinas livianas en estado gaseoso. La mezcla debe permanecer pocos milisegundos dentro del

reactor y requiere un rápido enfriamiento de los gases en intercambiadores de calor para detener las reacciones químicas. Normalmente se realiza en dos etapas, permitiendo que se enfríen primero hasta unos 600°C y luego hasta 300°C. Estos equipos son propensos al ensuciamiento y requieren detenciones periódicas y programadas para su limpieza.

(ii) En la segunda etapa se separan las fracciones líquidas ricas en compuestos aromáticos (por condensación y fraccionamiento) y la fracción gaseosa. Esta última es comprimida en cuatro o cinco pasos a temperaturas entre 15°C y 100°C, luego enfriada y separada de otros gases como dióxido de carbono. Los productos de esta sección son principalmente benceno, tolueno y xileno (BTX). También está presente el problema de ensuciamiento sobre todo en los compresores que obliga a un mantenimiento exhaustivo y a un riguroso control de las instalaciones.

(iii) Finalmente, el último paso es esencialmente un proceso de separación que utiliza operaciones de destilación, refrigeración y extracción. Los equipos incluyen compresores, torres de enfriamiento, de-metanizadores, de-etanizadores y “splitters”, entre otros. Algunos sectores operan a temperaturas muy bajas (-150°C) y presiones entre 15 y 30 atm. El etano y el propano pueden reciclarse e introducirse nuevamente en el circuito y el metano y el hidrógeno se separan en condiciones criogénicas.

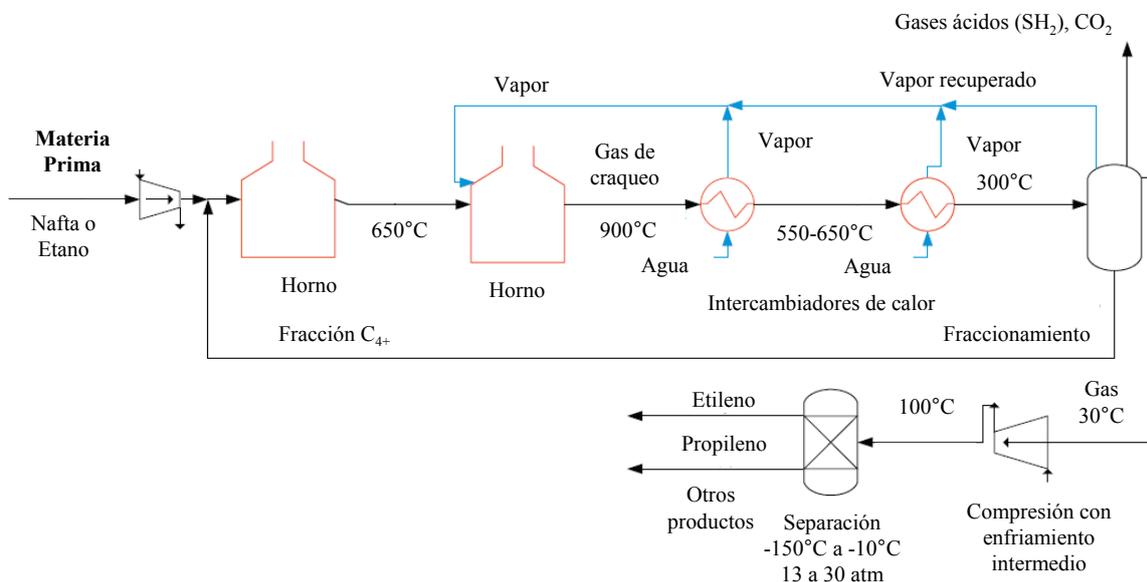


Figura 1.18. Diagrama de flujo simplificado del proceso de craqueo de nafta o etano con vapor. Adaptado de [40].

La producción de olefinas con este proceso es muy variable y depende de diversos factores como la composición de la fracción alimentada, del contenido de parafinas o aromáticos y de las condiciones de reacción. Si la alimentación se hace

exclusivamente con etano el proceso es similar y se realiza también en tres etapas. Sin embargo, la temperatura en los reactores de craqueo debe ser aún más elevada y se requiere mayor capacidad de los equipos de separación.

Un problema común es la formación de coque en todos los equipos pero especialmente en la etapa de pirólisis. Cuando la acumulación de material carbonoso es importante el proceso debe detenerse para eliminar los depósitos por medio del pasaje de una corriente de aire y/o vapor de agua sobrecalentado y, de esta manera, permitir el quemado y la limpieza. Asimismo, a veces es necesaria la remoción mecánica de los mismos. Normalmente estas operaciones se llevan a cabo a temperaturas entre 880°C y 1100°C y como máximo cada 15 a 40 días.

1.2.2. Otras tecnologías de producción de olefinas livianas

Existen otras alternativas de producción de estos compuestos (con ausencia o presencia de catalizador), entre las cuales se destacan:

1.2.2.1. Variantes del craqueo

(i) “*Gas stream technology*”: utiliza las corrientes gaseosas de reactivos como portadoras de calor necesario en la etapa de pirólisis [41].

(ii) “*Shockwave technology*”: se emplea vapor de agua a velocidad supersónica como portador de calor. En este caso, el proceso no tiene limitaciones por la transferencia de calor a través de las paredes de los tubos del reactor de pirólisis. Con el uso de esta tecnología puede reducirse el consumo energético neto. Sin embargo, las instalaciones necesarias son mucho más complejas debido a que es necesaria una mayor cantidad de vapor (entre cinco y diez veces) y equipos adicionales para recuperar calor del vapor que sale de los reactores. Las investigaciones y el desarrollo de esta tecnología cesaron en 1998 [42, 43].

(iii) *Hidropirólisis de nafta*: es un proceso no catalítico que utiliza hidrógeno como reactivo en la corriente de alimentación al reformador, que se traduce en un menor consumo de vapor. La temperatura de operación es menor que en el craqueo con vapor aunque se mantiene en valores elevados (> 780°C). En consecuencia el consumo energético no es considerablemente menor comparado con el proceso tradicional.

(iv) *Craqueo catalítico*: se utiliza un reactor de lecho fluidizado de menor tamaño que el de craqueo tradicional, con catalizadores de óxidos metálicos o zeolíticos para producir olefinas a partir de naftas o materias primas más pesadas. El coque formado durante la reacción es removido constantemente del sistema. La presencia de los depósitos carbonosos disminuye la transferencia de calor. Sin embargo, se puede obtener un ahorro energético respecto del craqueo convencional con temperaturas de operación por encima de 600°C. Esta vía de producción aparece por el momento como más adecuada para obtener propileno [44, 45].

1.2.2.2. Otras alternativas

(v) *Rutas basadas en C₁*: convierten gas natural en forma directa o indirecta. A su vez pueden dividirse en dos clases:

(v.a) *Indirectas (vía gas de síntesis o etano)*: principalmente constituidas por el proceso metanol a olefinas (*Methanol To Olefins – MTO*), una variante del mismo vía la reacción de Fischer-Tropsch (con formación de dimetil éter como intermediario) y la oxidación acoplada de metano (*Oxidative Coupling of Methane – OCM*).

En el proceso MTO se produce el metanol y luego éste se transforma en olefinas. En la primera etapa se obtiene el alcohol a partir de metano en un reactor de reformado. El metano no convertido se alimenta junto con oxígeno a otro reformador que opera a 1000°C y produce otra parte del metanol más agua como co-producto.

En un segundo paso se utiliza parte del calor generado en la primera etapa para convertir el alcohol en dimetil éter. Luego este intermediario se transforma en olefinas mediante un proceso catalítico. La severidad del proceso es intermedia porque utiliza temperaturas no mayores a 600°C y presiones del orden de 1 a 3 atmósferas. Los catalizadores más usados son zeolitas de la familia ZSM y silico-aluminofosfatos (SAPO).

Finalmente, la tercera etapa involucra operaciones de enfriamiento, separación y recuperación muy similares a las utilizadas en el craqueo con vapor. La composición de los productos depende de diversos factores como la configuración de los reactores, los catalizadores y las condiciones de operación. Generalmente se obtienen olefinas con un grado de pureza elevado.

La oxidación acoplada de metano (OCM) comienza con la separación del metano de los otros componentes más pesados del gas natural y su posterior

purificación. A su vez, se obtiene oxígeno del aire mediante separación criogénica a presiones moderadas (6 atm) y temperaturas muy bajas (-185°C). Seguidamente ambos reactivos ingresan a un reactor catalítico de lecho fluidizado para formar agua y radicales metilo. Estos radicales se combinan para producir principalmente etano, que luego es deshidrogenado a etileno.

La función del catalizador es controlar la actividad de los iones oxígeno y conducir la reacción hacia el producto deseado. Normalmente se agrega hidrógeno o vapor de agua para reducir la formación de coque. La conversión de oxígeno alcanza el 80% por paso, aunque es deseable que se consuma totalmente debido a la dificultad en la separación posterior y al riesgo de explosiones.

Finalmente se utilizan procesos de separación y recuperación similares a los empleados en el craqueo: se remueve el dióxido de carbono, se condensa el agua y se envía el resto de la corriente a un reactor donde el dióxido y monóxido de carbono y el hidrógeno se convierten nuevamente a metano para reciclarlo e ingresarlo nuevamente al inicio. Si bien se recircula parte de la corriente de productos para aumentar la producción, el proceso posee baja conversión de metano y baja selectividad a etileno.

(v.b) *Directas*: en este caso, se utiliza una variante del proceso Fischer-Tropsch. El proceso parte del gas de síntesis y utiliza un catalizador para obtener olefinas livianas (C₂-C₄). Las formulaciones más estudiadas son las que contienen hierro, cobalto, rutenio o rodio como metal activo y se han investigado diferentes promotores como litio, sodio, potasio, rubidio o cesio. También se han publicado resultados con metales sobre diferentes soportes que incluyen alúmina, silicalita, magnesia, titania, zirconia, aluminofosfatos o zeolitas. Aunque los catalizadores de hierro presentaron los mejores resultados, la alta producción de metano durante el proceso sumado a otras limitaciones técnicas constituyen los inconvenientes principales de este proceso [46].

En resumen, el gasto energético de las rutas de producción basadas en C₁ es aún mayor que en el craqueo convencional. No obstante y pese a esta gran desventaja, pueden ser una alternativa en regiones donde la abundancia de gas natural hace que el costo de esta materia prima sea muy bajo.

(vi) *Procesos oxidativos combinados*: utilizan oxígeno para oxidar el hidrógeno producido por deshidrogenación catalítica directa formando agua y de esta manera se evitan las limitaciones termodinámicas [47].

Grasselli et al. estudiaron en profundidad variantes de esta alternativa de obtención de olefinas livianas combinando catalizadores de deshidrogenación directa (Pt-Sn/ZSM-5) con sólidos activos para la oxidación selectiva de hidrógeno (Sb_2O_4 , In_2O_3 , WO_3 y Bi_2O_3 soportados sobre SiO_2). Las formulaciones evaluadas presentaron buenos rendimientos, pero la temperatura de operación relativamente alta (540°C) y la acelerada desactivación de los sólidos por la rápida pérdida de dispersión de la fase activa hicieron que los autores sugirieran el estudio de otros catalizadores más resistentes [48, 49].

Algunos de estos procesos combinados se utilizan comercialmente para la producción de estireno a partir de etilbenceno y existen sólo unos pocos disponibles en la industria para la producción de propileno (protegidos por derechos de propiedad intelectual). Uno de ellos, el proceso UHDE, utiliza un diseño diferente que involucra una primera etapa de deshidrogenación catalítica a temperaturas moderadas (500 - 600°C) y presiones relativamente bajas (6-9 atmósferas). La etapa posterior de deshidrogenación en presencia de oxígeno se realiza en un reactor catalítico diseñado especialmente (“*oxy-reactor*”). Los catalizadores utilizados en las dos etapas están basados en aluminatos de zinc o calcio impregnados con platino (Figura 1.19) [50].

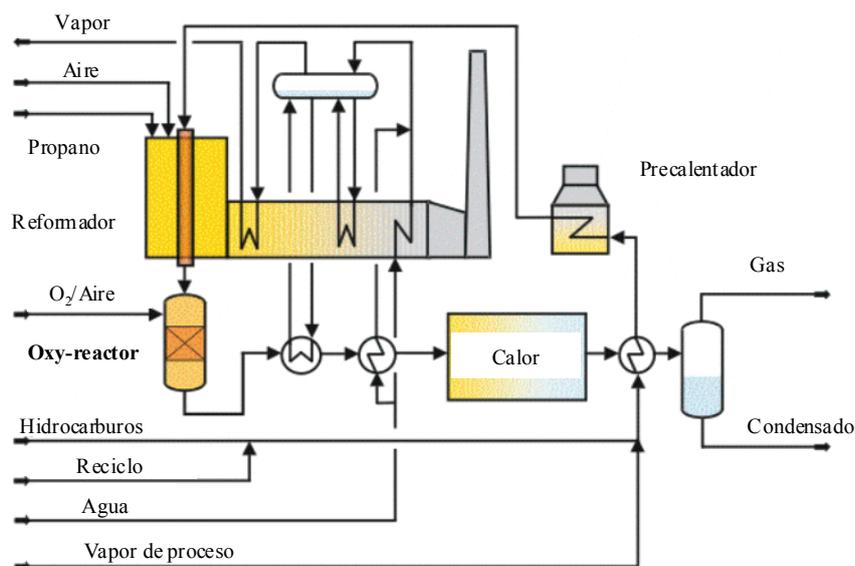


Figura 1.19. Diagrama de flujo del proceso combinado UHDE.

(vii) *Deshidrogenación oxidativa directa*: se utiliza un catalizador para deshidrogenar alcanos en condiciones oxidantes y producir directamente el alqueno correspondiente y agua como co-producto.

1.3. Pero... ¿Por qué producir olefinas livianas?: el rol clave del etileno

El mercado de etileno como tal es bastante reducido debido a que se procesa casi en su totalidad para producir derivados [51]. Existen dos especificaciones de referencia, el etileno más puro (“*high grade*”) también denominado grado polímero con muy bajo contenido de otros gases (etano, metano y acetileno) y el de menor pureza (“*low grade*”) también llamado grado químico.

La utilidad principal se encuentra en la fabricación de polímeros y fibras. El polietileno de alta y baja densidad consume aproximadamente la mitad de la producción total de etileno. Es el polímero de mayor consumo en el mundo. Se emplea para producir adhesivos, envases y recipientes en general, embalajes, films, fundas, tubos, piezas mecánicas, etc. La otra mitad se utiliza en la producción de cloruro de vinilo (monómero para fabricar PVC), polietilentereftalato (PET), óxido de etileno, etilenglicol, acetaldehído, etilbenceno (monómero para fabricar estireno), propionaldehído, etc. (Figura 1.20).

El incremento en los costos de la energía necesaria para alcanzar las severas condiciones que imponen los procesos de producción actuales y los problemas asociados, la menor disponibilidad de hidrocarburos económicos [52] y el crecimiento sostenido del mercado, son la fuerza impulsora para el estudio y desarrollo de nuevas vías de producción tendientes a lograr rendimientos adecuados con procesos más sencillos.

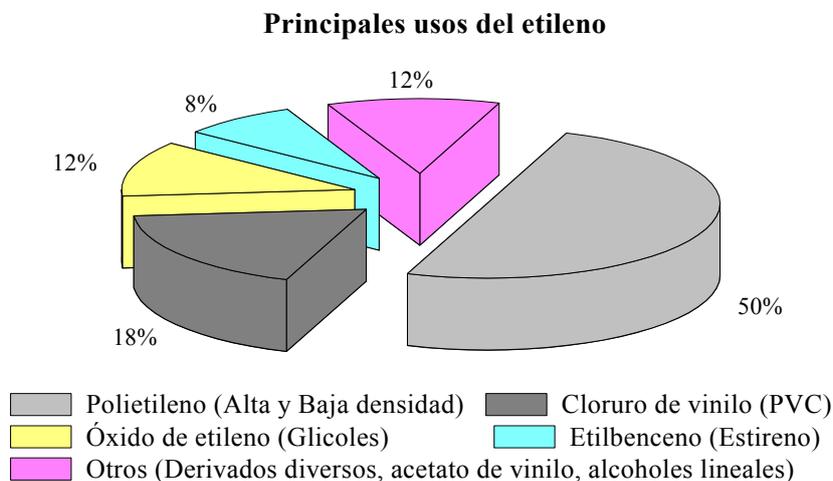


Figura 1.20. Principales usos del etileno.

1.4. Una alternativa potencialmente interesante: deshidrogenación oxidativa

Entre las alternativas de producción de olefinas livianas, la que presenta mayores posibilidades y emerge como la más prometedora para reemplazar las tecnologías existentes es la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos. La simplicidad del proceso y el carácter exotérmico de las reacciones involucradas permite obtener un mejor balance energético global.

Entre otras ventajas, no existen las limitaciones en la conversión de la parafina, típicas de los procesos no oxidativos y además se evitan otros problemas asociados a las rutas tradicionales de producción, como son la formación de coque (causante principal del ensuciamiento de los equipos y desactivación de catalizadores) y de productos indeseables (debido al craqueo térmico por las altas temperaturas de operación).

La principal desventaja que encuentra esta vía de producción de hidrocarburos livianos es que hasta hoy sólo se han obtenido moderadas producciones de alquenos a causa de las reacciones secundarias de combustión que disminuyen la selectividad.

Para deshidrogenar el etano en condiciones oxidantes se han hecho numerosos estudios a nivel de laboratorio. Sin embargo, para su escalado a nivel industrial es necesario progresar con las investigaciones y lograr rendimientos comparables con los procesos actuales. Además del diseño y la optimización del rendimiento de los catalizadores es necesario integrar otros aspectos tales como: costo de los mismos según la fase activa, carga metálica y su disposición; diseño de los reactores; condiciones de operación; manejo seguro de la corriente de reactivos; balance energético global; inversión necesaria; entre otros.

La reacción deseada es la deshidrogenación oxidativa de etano para obtener etileno como producto y agua como co-producto (reacción 1). También se producen otras reacciones indeseables como la oxidación de la parafina o de la olefina formada (reacciones 2 y 3 respectivamente). La molécula de etano posee enlaces C–H primarios que le confieren gran estabilidad, por lo cual la temperatura para deshidrogenarlo debería ser más elevada que en el caso de otros hidrocarburos.





Para el estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa existen, en general, dos enfoques diferentes:

(i) *Condiciones de temperatura mayores a 700°C*

Se han reportado resultados interesantes para catalizadores con distintos soportes con uno o más metales como fase activa logrando altas producciones de alquenos.

Los primeros estudios los realizaron Huff y Schmidt con catalizadores de platino, rodio y paladio sobre alúmina depositados en monolitos [53]. Posteriormente se encontró que el mecanismo de reacción involucra reacciones heterogéneas y homogéneas que se producen en dos etapas [54-57]. Las primeras serían las responsables de la producción de hidrógeno, agua y óxidos de carbono por la oxidación y/o craqueo de una parte de los reactivos (combustión). Las segundas conducirían a la formación del etileno, tomando el calor producido por la combustión catalítica para craquear el etano remanente mediante la reacción de deshidrogenación (homogénea y endotérmica). El rol del catalizador se limitaría sólo a comenzar las reacciones de oxidación y obtener un mejor aprovechamiento de la energía [58].

Yokoyama et al. estudiaron formulaciones depositadas en monolitos y encontraron que el agregado de estaño y cobre a los catalizadores de Pt/Al₂O₃ aumentan notablemente la producción de etileno. Sin embargo, la presencia de plata, cerio, níquel, cobalto o magnesio la desfavorecen [59].

Lødeng et al. depositaron Pt y Pt-Rh/Al₂O₃ sobre mallas metálicas operando con altos caudales para lograr bajos tiempos de residencia de los reactivos. Los autores concluyeron que la formación de la olefina se produce en la fase gas y que el catalizador sólo facilita la rápida combustión de los reactivos, suministrando el calor necesario para la reacción de deshidrogenación directa [60]. Otros autores reportaron que el agregado de hidrógeno en la alimentación conduce a obtener mejoras en la selectividad [61].

Beretta et al. demostraron que aún en presencia de un catalizador activo para oxidación total y no para reacciones de deshidrogenación se obtenían altas producciones de alquenos. Por lo tanto, en condiciones de altas temperaturas, las reacciones homogéneas tienen un papel preponderante y conducen a lograr rendimientos satisfactorios [62].

El principal atractivo de esta vía de producción está centrado en que el tamaño de los reactores sería más compacto, su diseño más sencillo y las condiciones de reacción permitirían la operación autotérmica, lo que contribuiría al mejor aprovechamiento de la energía con el calor de reacción. Aunque los rendimientos a alquenos alcanzados son adecuados, presentan como gran inconveniente la severidad en las condiciones de operación (temperaturas mayores a 700°C y hasta 1200°C) dependiendo de la naturaleza del alcano alimentado y de la relación de reactivos en la alimentación [63]. Asimismo, aún no está muy clara la estabilidad de los catalizadores estudiados durante largos períodos de reacción.

Lange et al. analizaron diferentes publicaciones que tratan esta alternativa de producción incluyendo en el análisis las variables económicas, para evaluar una posible aplicación comercial. Estos autores sugirieron que esta tecnología ofrecería sólo beneficios económicos marginales si se compara con el craqueo convencional. Esta aseveración está basada principalmente en que un reactor para deshidrogenar el alcano alimentado es notablemente más económico y compacto que un reactor de craqueo térmico (en similares condiciones de operación). Sin embargo, esta ganancia se compensa en gran parte por la producción in situ del oxígeno necesario para la reacción. Al considerar los mejores rendimientos logrados con los catalizadores estudiados, los autores propusieron que con pequeños cambios o variaciones en los valores de producción obtenidos en laboratorio puede reducirse aún más ese exiguuo beneficio y volverse una alternativa no rentable. Por último, concluyeron que el estudio no puede aplicarse a la deshidrogenación oxidativa directa a temperaturas más bajas [64].

No obstante, algunos trabajos publicados recientemente continúan en esta línea de investigación con el objetivo de encontrar catalizadores más económicos y sobre todo mucho más eficientes y estables. Las formulaciones están basadas en platino soportado sobre una perovskita de lantano y manganeso con agregado de promotores como galio o estaño [65, 66].

(ii) *Condiciones de temperaturas menores a 700°C*

En el caso de los procesos a temperaturas más bajas se ha estudiado una muy amplia variedad de catalizadores en polvo, principalmente utilizando oxígeno como agente oxidante.

Las formulaciones que contienen vanadio como metal activo depositado sobre distintos soportes y con diferentes promotores han sido las más estudiadas.

Martínez–Huerta et al. analizaron sólidos con diferentes cargas de vanadio soportados sobre alúmina. De acuerdo a los resultados, a medida que la carga de vanadio aumenta especies VO_x comienzan a cubrir la superficie del soporte. Si la monocapa no está cubierta totalmente (carga de $V < 9$ átomos/nm²) los sitios ácidos de Lewis de la alúmina quedan accesibles. Esos cambios en la acidez del soporte con el cubrimiento no afectan notablemente la activación de la molécula de etano (primera etapa de la reacción), aunque tienen efecto en la producción de óxidos de carbono. A medida que esos sitios son cubiertos por vanadio la selectividad del catalizador aumenta. Sin embargo, la máxima selectividad alcanzada se encuentra en cargas intermedias del metal activo. A mayores cubrimientos otros efectos como la acidez Brønsted y la presencia de especies poliméricas comienzan a tener preponderancia [67].

Klisińska reportó similares conclusiones respecto del efecto de la acidez del soporte. El agregado de aditivos básicos o metales de transición a catalizadores de vanadio sobre sílice o magnesia modifica la estructura química y/o la reactividad de los catalizadores, pero tiene un efecto menos pronunciado en la selectividad [68].

En el caso del molibdeno, si bien se obtuvieron rendimientos catalíticos aceptables, los catalizadores son generalmente menos activos y necesitan mayores temperaturas de operación que los que contienen vanadio, independientemente del soporte utilizado [69]. Este comportamiento podría explicarse por la mayor labilidad de las especies superficiales de vanadio (VO_x) con respecto a las especies de molibdeno (MoO_x) permitiendo una remoción más rápida del oxígeno de red, involucrado en el mecanismo de reacción [70].

Un grupo más reducido de catalizadores que también se ha estudiado comprende a metales en estructuras zeolíticas. Lin et al. examinaron diferentes metales sobre zeolita tipo Y, encontrando que el níquel resultó el elemento más activo y selectivo, comparándolo con hierro, cobre y cobalto a 600°C. A su vez, encontraron que una mayor relación O_2/C_2H_6 en la alimentación conduce a un aumento en la actividad y que la acidez del soporte influye positivamente en el rendimiento [71, 72].

También se han investigado formulaciones mixtas multimetálicas con resultados muy promisorios [73]. Posteriormente se han hecho esfuerzos para intentar simplificar

el complejo método de preparación de estos sólidos, así como el efecto del reemplazo de algunos de los cationes en la estructura [74].

Además se han desarrollado catalizadores con óxidos no reducibles de Li-Dy/MgO obteniéndose resultados interesantes, sobre todo cuando se agrega Cl que influye en la formación de los sitios activos [75]. Sin embargo, la reacción procede por un mecanismo distinto al propuesto para catalizadores con óxidos reducibles. La temperatura de trabajo es, en general, más alta que en estos últimos, por lo tanto la productividad de etileno se ve incrementada por la contribución de reacciones homogéneas. Por otra parte, el cloro presente en las formulaciones se impone como un problema serio si se piensa en una posible aplicación industrial, debido a las implicancias ambientales y sobre todo en lo referido a la corrosión de equipos.

Por otro lado, las preparaciones basadas en óxido de níquel presentan rendimientos catalíticos prometedores [76-79]. El NiO, cuando se encuentra en baja carga, soportado sobre alúmina interacciona fuertemente; mientras que cuando se supera el porcentaje correspondiente a la monocapa forma cristales del óxido que disminuyen la selectividad. El agregado de niobio como promotor del níquel conduce a mejorar notablemente la performance del catalizador [80]. Otras formulaciones que incluyen al tungsteno han mostrado actividad para esta reacción. Los mejores valores de selectividad se alcanzaron cuando los metales están soportados [81].

El uso de soportes con carácter ácido sería beneficioso para esta reacción [82-84], aunque también se ha explorado sílice [85], magnesia [86], zirconia [87] y algunos de tipo mesoporoso como MCM-41 ó SBA-15 [88], APO-18 [89], alúmina [90] o sílice [91], entre otros.

Según la bibliografía existente, la reactividad de los catalizadores con metales de transición (no nobles) podría ajustarse con un modelo tipo redox denominado Mars-van Krevelen, en el cual el oxígeno presente en la red del catalizador activa el enlace C-H y es una especie clave en la reacción. Durante la misma se consume ese oxígeno del sólido creándose una vacancia y reduciéndose el centro metálico activo. Este último luego es reoxidado por el oxígeno gaseoso (Figura 1.21). El oxígeno superficial, los grupos OH y especialmente el oxígeno de red son las especies intermediarias más reactivas sobre este tipo de catalizadores. La etapa más lenta sería la activación del enlace C-H [92, 93].

Un aumento en la temperatura de reacción hasta $\sim 600^\circ\text{C}$ implica el comienzo de reacciones homogéneas [92], aunque algunos autores sugieren que comienzan a ocurrir por encima de 500°C . Este efecto contribuiría a aumentar la producción de etileno [94].

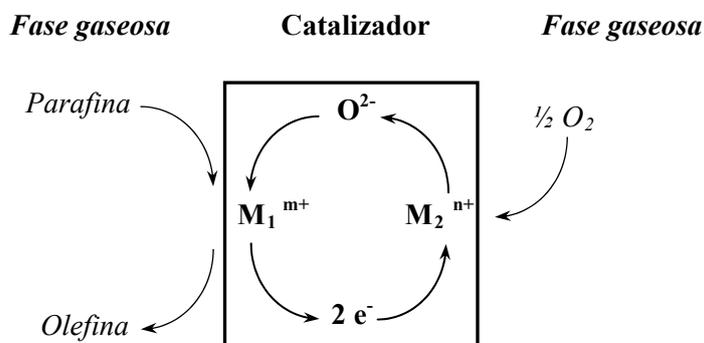


Figura 1.21. Esquema representativo del mecanismo redox Mars-van Krevelen.

Existen diferentes trabajos sobre los caminos de formación del etileno y los óxidos de carbono sobre distintas formulaciones catalíticas a bajas temperaturas [74, 95, 96]. En catalizadores de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ el etano puede seguir dos caminos de reacción paralelos para producir etileno u óxidos de carbono. A su vez, el etileno puede ser sobreoxidado a monóxido o dióxido de carbono o producir carbón si no hay oxígeno presente. Finalmente, el monóxido de carbono puede continuar con tres tipos de caminos posibles: oxidarse vía un mecanismo redox, por reacción en fase gaseosa o a través de oxígeno adsorbido y/o producir carbón a través de la reacción de Boudouard, según las condiciones operativas [97].

En cuanto a los reactivos, se han propuesto como agentes oxidantes diferentes alternativas al oxígeno (O_2), principalmente el dióxido de carbono (CO_2) y el óxido nitroso (N_2O). Este último se utilizó fundamentalmente en la deshidrogenación oxidativa de propano.

Dury et al. encontraron que la presencia de N_2O en pequeñas concentraciones en la corriente de reactivos modifica la reactividad de catalizadores NiMoO_4 . Los autores sugirieron que es posible modular el estado de oxidación de la superficie catalítica controlando la concentración de este gas en la alimentación, dado que induce un estado superficial más reducido e inhibe las reacciones de oxidación [98]. Kondrantenko et al. observaron un efecto negativo sobre la actividad del catalizador debido al menor poder

oxidante frente al oxígeno. Sin embargo, al impedir en parte las reacciones de oxidación a óxidos de carbono y la sobreoxidación de la olefina formada se observó un efecto benéfico en la selectividad [99].

Respecto al dióxido de carbono, entre los trabajos más relevantes se destacan los de Nakagawa et al. [100] y Xu et al. [101]. Los primeros estudiaron catalizadores de óxido de galio sobre titanía, alúmina y sílice, reportando que el mejor rendimiento corresponde al sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y que el aumento de la presión parcial de CO_2 en la alimentación mejora la actividad, al mismo tiempo que disminuye la deposición de carbón [100].

Los trabajos de Xu presentan resultados para sistemas de Fe y Fe-Mn sobre silicalita y concluyen que el sistema bimetálico exhibe los mejores valores de actividad y selectividad por la presencia de manganeso, que a su vez produce una mejora en la estabilidad porque inhibe la reacción de formación de coque [101].

Al emplear CO_2 como oxidante, la temperatura de operación de los catalizadores es, en general, más alta que si se utiliza oxígeno y el mecanismo de reacción es también más complejo. Las causas por las cuales se producen mejoras en la selectividad en algunos catalizadores no están muy claras y pueden deberse a varios efectos, que estarían ligados a una desorción más rápida de la olefina formada durante la reacción de deshidrogenación oxidativa. Son necesarios estudios más profundos sobre el mecanismo de producción de olefinas con este agente oxidante suave. No obstante, y pese a estas características el CO_2 se presenta como una alternativa interesante [102].

Como se describió someramente, los artículos sobre catalizadores en polvo propuestos para esta reacción son muchos y variados, así como las condiciones operativas empleadas (temperatura, relación de reactivos, agente oxidante, etc.). Todo ello redundaría en diferentes valores de actividad y selectividad, que a su vez conducen a obtener rendimientos muy dispares. En la Tabla I (Anexo I) se presentan algunas de las principales formulaciones catalíticas reportadas en bibliografía.

No obstante, existen muy pocas publicaciones sobre la factibilidad de su aplicación en sustratos estructurados para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa a temperaturas más bajas, mejorando al mismo tiempo los procesos de transferencia de materia y energía. Por lo tanto, las configuraciones de reactores no convencionales, que incrementen la eficiencia energética, optimicen el control de la temperatura de la

reacción y con los cuales puedan lograrse mayores valores de actividad y/o selectividad, manifiestan perspectivas interesantes.

Si bien estos sistemas ofrecen muchas ventajas inherentes a su naturaleza y características morfológicas, aún persisten aspectos sin resolver que impiden su utilización en algunos procesos de producción. En este sentido, se estudiaron catalizadores estructurados para la deshidrogenación oxidativa de propano, aunque la bibliografía sobre el tema es muy escasa [103].

2. Objetivos generales

En este marco general, se planteó como objetivo central de la Tesis el desarrollo de catalizadores estructurados sobre diferentes sustratos aplicándolos a dos tipos reacciones tests: oxidación de monóxido de carbono y especialmente a la deshidrogenación oxidativa de etano a bajas temperaturas.

La eliminación de contaminantes gaseosos como monóxido de carbono (CO), que provienen de fuentes fijas o móviles, mediante un catalizador estructurado se presenta como una alternativa sencilla para evaluar la calidad de los cubrimientos sobre distintos sustratos.

Por otro lado, la producción de olefinas livianas mediante la deshidrogenación oxidativa de etano a bajas temperaturas emerge como una ruta novedosa y promisoría frente a los procesos tradicionales como el craqueo o la deshidrogenación catalítica.

Teniendo en cuenta esto, es importante avanzar en el estudio y el desarrollo de sistemas estructurados para que sean activos, selectivos y estables y resulte posible su aplicación en reacciones de interés ambiental (oxidación de CO) e industrial (deshidrogenación oxidativa de etano –DOE–). Para esta última reacción, hasta el momento son muy escasos los reportes que refieren a la disposición de catalizadores en sustratos estructurados. Tampoco se ha estudiado exhaustivamente la estabilidad de los catalizadores durante largos períodos de tiempo.

2.1 Objetivos específicos

En este contexto, los objetivos específicos planteados para el trabajo de Tesis son los siguientes:

- Preparación y caracterización de catalizadores en polvo, análisis de las especies activas presentes y correlación entre la actividad catalítica y las propiedades fisicoquímicas y texturales de los mismos.

- Estudio del efecto del agregado de metales promotores con diferentes relaciones atómicas.

- Optimización de las condiciones y tratamientos de los sustratos metálicos que permitan obtener una superficie adecuada y estable, para lograr buena adherencia de los cubrimientos catalíticos.

- Deposición de las formulaciones sobre diferentes materiales como acero inoxidable o cerámica con microcanales tortuosos (espumas metálicas y cerámicas, papeles cerámicos). Análisis químicos, morfológicos, de adherencia y estabilidad mecánica.

- Evaluación de estos sistemas catalíticos para las reacciones tests propuestas. Análisis comparativo con el desempeño de los componentes activos en polvo.

Los resultados esperados para este trabajo contribuirán a alcanzar los objetivos propuestos y representarán un aporte al diseño de catalizadores eficientes para reacciones con alto impacto industrial y ambiental como son la producción de etileno y la eliminación de monóxido de carbono de corrientes gaseosas.

Los estudios propuestos tienden a mejorar el entendimiento de estos sistemas y a relacionar sus propiedades con variables de operación, con el objetivo final de aportar al diseño y perfeccionamiento de procesos catalíticos más económicos, eficientes y con menor impacto ambiental.

3. Referencias

- [1] N. Raveendran Shiju, V. V. Guliants; *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 1.
- [2] A. Cybulski y J. Moulijn; “Structured Catalysts and Reactors”, Second Edition, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.
- [3] J. A. Moulijn, M. T. Kreutzer, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn; *Advances in Catalysis* 54 (2011) 249.
- [4] S. F. Tikhov, G. V. Chernykh, V. A. Sadykov, A. N. Salanov, G. M. Alikina, S. V. Tsybulya, V. F. Lysov; *Catalysis Today* 53 (1999) 639.
- [5] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto; *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149.
- [6] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró; *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11.
- [7] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró; *Catalysis Today* 107–108 (2005) 86.
- [8] M. A. Ulla, R. Mallada, L. B. Gutierrez, L. Casado, J. P. Bortolozzi, E. E. Miró, J. Santamaría; *Catalysis Today* 133–135 (2008) 42.
- [9] L. Li, F. Zhang, N. Guan; *Catalysis Communications* 9 (2008) 409.
- [10] Q. Liua, Z. Liu, J. Su; *Catalysis Today* 158 (2010) 370.
- [11] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi; *Industrial Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4993.
- [12] O. Sanz, L. C. Almeida, J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, M. Montes; *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 166.
- [13] N. A. Jarrah, J. G. van Ommen, L. Lefferts; *Journal of Catalysis* 239 (2006) 460.
- [14] L. Bonacorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo; *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 7.
- [15] E. M. Castrodeza, C. Mapelli; *Journal of Materials Processing Technology* (2009) 4958.
- [16] N. Gokon, Y. Osawa, D. Nakazawa, T. Kodama; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1787.
- [17] M. I. Domínguez, M. Sánchez, M. A. Centeno, M. Montes; J. A. Odriozola; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007) 145.
- [18] F. J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, F. Ribeiro, E. Ribeiro Silva, A. F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, F. A. Costa Oliveira; *Langmuir* 24 (2008) 3267.
- [19] Y. Peng, J. T. Richardson; *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 235.
- [20] W. Wei, X. M. Cao, C. Tian, J. S. Zhang; *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 521.

- [21] G. A. Kovalenko, N. A. Rudina, T. V. Chuenko, D. Y. Ermakov, L. V. Perminova; *Carbon* 47 (2009) 428.
- [22] H. Haugen, J. Will, A. Köhler, U. Hopfner, J. Aigner, E. Wintermantel; *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 661.
- [23] M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson y H. N. G. Wadley; “*Metal Foams: A Design Guide*”, Butterworth–Heinemann, 2000.
- [24] M. V. Twigg, J. T. Richardson; *Industrial Engineering Chemical Research* 46 (2007) 4166.
- [25] R. Faure, F. Rossignol, T. Chartier, C. Bonhomme, A. Maître, G. Etchegoyen, P. Del Gallo, D. Gary; *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 303.
- [26] J. Luyten, S. Mullens, J. Cooymans, A. M. De Wilde, I. Thijs, R. Kemps; *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 829.
- [27] L. J. Gibson, M. F. Ashby; “*Cellular Solids: Structure and Properties*”, Second Edition; Cambridge, United Kingdom, 1999.
- [28] A. Bhattacharya, V. V. Calmide, R. L. Mahajan; *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002) 1017.
- [29] Y. W. Kwon, R. E. Cooke, C. Park; *Materials Science and Engineering: A* 343 (2003) 63.
- [30] A. H. Brothers, D. C. Dunand; *Scripta Materialia* 54 (2005) 513.
- [31] O. Y. Podyacheva, A. A. Ketov, Z. R. Ismagilov, V. A. Ushakov, A. Bos, H. J. Veringa; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 60 (1997) 243.
- [32] Y. Wang, A. L. Y. Tonkovich; US Patent 6,652,830 (2003).
- [33] A. L. Tonkovich, Y. Wang, Y. Gao; US Patent 6,440,895 (2002).
- [34] J. T. Richardson, M. Garrait, J. K. Hung; *Applied Catalysis A: General* 255 (2003) 69.
- [35] A. Setiabudi, M. Makkee, J. Moulijn; *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 35.
- [36] E. D. Banús, V. G. Milt, E. E. Miró, M. A. Ulla; *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 95.
- [37] H. Koga, Y. Umemura, H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi; *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 699.
- [38] H. Koga, Y. Umemura, T. Kitaoka; *Composites: Part B* 42 (2011) 1108.

- [39] X. Wang, C. Xie; “Catalytic Processes For Light Olefin Production”, London, World Petroleum Council, 2002.
- [40] R. O. Scarlat, A. T. Cisnerosa, T. Koutchesfahani, R. Hong, P. F. Peterson; *Nuclear Engineering and Design* 251 (2012) 53.
- [41] P. Pujado, D. Greer, J. Andersen, T. Foley, V. Bhirud; “The role of new technology in the light olefins industry”, Houston, Nueva York, 2002.
- [42] E. Knowlen; “Petrochemical pyrolysis with shock waves” (AIAA Paper 95–0402). Reston, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1995.
- [43] T. Mattick; “Personal communications on shockwave technology”, Seattle, Washington, 2003.
- [44] S. M. Jeong, J. H. Chae; *Catalysis Today* 257 (2002) 64.
- [45] L. Leveles; “Oxidative conversion of lower alkanes to olefins”, Ph. D. Thesis, Twente, Netherlands, University of Twente, 2002.
- [46] C. Wang, L. Xu, Q. Wang; *Journal of Natural Gas Chemistry* 12 (2003) 10.
- [47] J. G. Tsikoyiannis, D. L. Stern, R. K. Grasselli; *Journal of Catalysis* 184 (1999) 77.
- [48] R. K. Grasselli, D. L. Ster, J. G. Tsikoyiannis; *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 1.
- [49] R. K. Grasselli, D. L. Ster, J. G. Tsikoyiannis; *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 9.
- [50] Thyssenkrupp Uhde; “The Uhde STAR Process. Oxydehydrogenation of light paraffins to olefins” (2013). http://www.thyssenkruppuhde.de/fileadmin/documents/_brochures/uhde_brochures (10/06/2012).
- [51] M. Rodríguez, Grupo de Tecnología Química, Madrid; “Etileno, propileno y derivados” (2004). http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/cap5_etileno (23/06/2012).
- [52] M. Masih, I. Algahtani, L. De Mello; *Energy Economics* 32 (2010) 1435.
- [53] M. Huff, L. D. Schmidt; *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 11815.
- [54] D. I. Iordanoglou, A. S. Bodke, L. D. Schmidt; *Journal of Catalysis* 187 (1999) 400.
- [55] A. Beretta, E. Ranzi, P. Forzatti; *Catalysis Today* 64 (2001) 103.
- [56] D. A. Henning, L. D. Schmidt; *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2615.
- [57] B. Silberova, M. Fathi, A. Holmen; *Applied Catalysis A: General* 276 (2004) 17.

- [58] M. C. Huff, I. P. Androulakis, J. H. Sinfelt, S. C. Reyes; *Journal of Catalysis* 191 (2000) 46.
- [59] C. Yokoyama, S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt; *Catalysis Letters* 38 (1996) 181.
- [60] R. Lødeng, O. A. Lindvåg, S. Kvisle, H. Reier-Nielsen, A. Holmen; *Applied Catalysis A: General* 187 (1999) 25.
- [61] A. S. Bodke, D. Henning, L. D. Schmidt, S. S. Bharadwaj, J. J. Maj, J. Siddall; *Journal of Catalysis* 191 (2000) 62.
- [62] A. Beretta, P. Forzatti; *Journal of Catalysis* 200 (2001) 45.
- [63] A. Bodke, D. Henning, L. D. Schmidt; *Catalysis Today* 61 (2000) 65.
- [64] J. -P. Lange, R. J. Schoonebeek, P. D. L. Mercera, F. W. van Breukelen; *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 243.
- [65] F. Donsì, S. Cimino, R. Pirone, G. Russo, D. Sanfilippo; *Catalysis Today* 106 (2005) 72.
- [66] S. Cimino, F. Donsì, G. Russo, D. Sanfilippo; *Catalysis Today* 157 (2010) 310.
- [67] M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares; *Catalysis Today* 118 (2006) 279.
- [68] A. Klisińska, S. Loridant, B. Grzybowska, J. Stoch, I. Gressel; *Applied Catalysis A: General* 309 (2006) 17.
- [69] E. Heracleous, A. F. Lee, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou; *Catalysis Letters* 88 (2003) 47.
- [70] E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 232 (2005) 29.
- [71] X. Lin, C. A. Hoel, W. M. H. Sachtler, K. R. Poepelmeier, E. Weitz; *Journal of Catalysis* 265 (2009) 54.
- [72] X. Lin, K. R. Poepelmeier, E. Weitz; *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 114.
- [73] E. M. Thornsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasai; *Journal of Catalysis* 52 (1978) 116.
- [74] N. F. Chen, K. Oshihara, W. Ueda; *Catalysis Today* 64 (2001) 121.
- [75] S. Gaab, M. Machli, J. Find, R. K. Grasselli, J. A. Lercher; *Topics in Catalysis* 23 (2003) 151.
- [76] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180 (2002) 293.

- [77] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie; *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 143.
- [78] K. –I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 144.
- [79] L. Čapek, L. Vaněk, J. Adam, L. Smoláková; *Proceedings of 4th International FEZA Conference*, A. Gédéon, P. Massiani and F. Babonneau (Editors), 2008.
- [80] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou; *Journal of Catalysis* 231 (2005) 159.
- [81] B. Solsona, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, M. I. Vázquez, J. M. López Nieto; *Topics in Catalysis* 52 (2009) 751.
- [82] C. –Y. Kao, K. –T. Huang, B. –Z. Wan; *Industrial Engineering Chemical Research* 33 (1994) 2066.
- [83] P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, J. Pérez–Pariente; *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 17.
- [84] P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Mifsud, J. Pérez–Pariente; *Applied Catalysis A: General* 151 (1997) 373.
- [85] S. T. Oyama, A. M. Middlebrook, G. A. Somorjai; *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 5029.
- [86] P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo; *Catalysis Today* 61 (2000) 317.
- [87] K. Sakitani, K. –I. Nakamura, N. –O. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki; *Journal of the Japan Petroleum Institute* 53 (2010) 327.
- [88] L. Čapek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulánek, L. Vradman, G. Košová–Kuečrová, P. Čičmanec, P. Knotek; *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 99.
- [89] P. Concepción, T. Blasco, J. M. López Nieto, A. Vidal–Moya, A. Martínez–Arias; *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 215.
- [90] B. Solsona, T. Blasco, J. M. López Nieto, M. L. Peña, F. Rey, A. Vidal–Moya; *Journal of Catalysis* 203 (2001) 443.
- [91] L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smoláková, H. Sheng–Yang, P. Čičmanec; *Catalysis Today* 141 (2009) 282.
- [92] H. H. Kung; *Advances in Catalysis* 40 (1994) 1.
- [93] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi; *Catalysis Today* 49 (1999) 453.
- [94] M. Y. Sinev; *Journal of Catalysis* 216 (2003) 468.

- [95] K. Ruth, R. Burch, R. Kieffer; *Journal of Catalysis* 175 (1998) 27.
- [96] A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, L. M. Madeira, M. F. Portela; *Catalysis Today* 40 (1998) 201.
- [97] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel–Morgenstern; *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 101.
- [98] F. Dury, M. A. Centeno, E. M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 231.
- [99] E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. Su, R. Schlögl, X. Wang, I. E. Wachs; *Journal of Catalysis* 234 (2005) 131.
- [100] K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. Nishitani–Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, T. Suzuki; *Journal of Catalysis* 203 (2001) 87.
- [101] L. Xu, J. Liu, H. Yang, Y. Xu, Q. Wang, L. Lin; *Catalysis Letters* 62 (1999) 185.
- [102] S. Wang, Z. H. Zhu; *Energy & Fuels* 18 (2004) 1126.
- [103] A. Löfberg, A. Essakhi, S. Paul, Y. Swesi, M. –L. Zanota, V. Meille, I. Pitault , P. Supiot, B. Mutel, V. Le Courtois, E. Bordes–Richard; *Chemical Engineering Journal* 176–177 (2011) 49.

Capítulo 2

Actividades experimentales

Capítulo 2

1. Introducción

En este capítulo se detallan todas las actividades experimentales relacionadas con la preparación, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores en polvo y estructurados. También se explican los métodos de acondicionamiento y preparación de los sustratos metálicos y papeles cerámicos.

Se incluye información complementaria básica relacionada con las técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades fisicoquímicas y texturales de todas las formulaciones utilizadas en esta Tesis: Adsorción de Nitrógeno (Área BET), Difracción de Rayos X (XRD), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Láser Raman (LRS), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Óptica (OM) y Electrónica de Barrido (SEM), Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Cromatografía Gaseosa (GC).

2. Materiales utilizados

2.1. Reactivos

Las características de los precursores metálicos de las fases activas y del soporte utilizado se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de los reactivos utilizados.

Soporte/Metal	Precursor	Marca	Pureza
Alúmina (Al ₂ O ₃)	γ-Al ₂ O ₃	Condea SBA 230	98%
Platino (Pt)	H ₂ Cl ₆ Pt.6H ₂ O	Sigma Aldrich	99%
Níquel (Ni)	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Riedel de Häen	99%
Vanadio (V)	NH ₄ VO ₃	Sigma Aldrich	99%
Cobalto (Co)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	99%
Cerio (Ce)	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	99%

En la Tabla 2.2 se muestran las cargas metálicas y los porcentajes de los componentes utilizados.

Se prepararon catalizadores en polvo empleando níquel (Ni) como metal activo con el agregado de tres promotores: vanadio (V), cobalto (Co) y cerio (Ce). Las cargas metálicas máximas fueron de 15, 25 y 40%p. Los promotores se agregaron con dos relaciones atómicas diferentes respecto del níquel: 0,114 y 0,253.

Tabla 2.2. Catalizadores en polvo preparados.

Catalizador	Carga metálica máxima (%p)	Relación Me/Ni (Me = V, Co, Ce)	% Ni	% Me
Ni (15)	15,00	-	15,00	-
NiCo (15/0,114)	15,00	0,114	13,45	1,55
NiCo (15/0,253)	15,00	0,253	11,95	3,05
NiCe (15/0,114)	15,00	0,114	11,79	3,21
NiCe (15/0,253)	15,00	0,253	9,35	5,65
Ni (25)	25,00	-	25,00	-
NiV (25/0,114)	25,00	0,114	22,75	2,25
NiV (25/0,253)	25,00	0,253	20,50	4,50
NiCo (25/0,114)	25,00	0,114	22,45	2,55
NiCo (25/0,253)	25,00	0,253	19,95	5,05
Ni (40)	40,00	-	40,00	-
NiCo (40/0,114)	40,00	0,114	35,90	4,10
NiCo (40/0,253)	40,00	0,253	31,90	8,10

2.2. Sustratos estructurados

Se utilizaron diferentes sustratos (comerciales y obtenidos en el laboratorio) cuyas características principales se presentan a continuación:

Espumas metálicas

Marca: *Porvair*[®] *Advanced Materials*

Material: Acero inoxidable AISI 314

Poros por pulgada (ppi): 50 y 60

Dimensiones: Trozos cilíndricos de ~1 cm de diámetro

Espumas cerámicas

Marca: *Goodfellow*[®]

Material: α -Al₂O₃

Porosidad (%): 86

Poros por pulgada (ppi): 65

Dimensiones: Trozos en forma de prisma cuadrado de ~1 cm de lado

Papeles cerámicos

Los papeles cerámicos se obtuvieron utilizando el método de polielectrolito dual, adicionando en la preparación un polielectrolito catiónico y luego uno de carácter aniónico.

3. Preparación de catalizadores

3.1. Catalizadores en polvo

Los catalizadores en polvo se prepararon según la siguiente secuencia: impregnación, secado y calcinación.

3.1.1. Impregnación

Se empleó el método de impregnación húmeda (el volumen de solución que contiene la fase activa excede el volumen de poros del catalizador) para el caso de catalizadores con un único metal. Los catalizadores con más de un metal activo se prepararon por impregnación húmeda simultánea (los precursores metálicos se incorporan en un solo paso).

Se disolvió en agua una cantidad determinada de la sal precursora, en un vaso de precipitados de 50 ml bajo agitación magnética intensa durante 5 minutos. Luego se agregó el soporte y se calentó hasta una temperatura de 70°C permitiendo una lenta evaporación del solvente, hasta observar la formación de una pasta.

3.1.2. Secado

Luego de la etapa de impregnación, se colocó el vaso de precipitados en estufa (*Dalvo Instrumentos*) a 120°C durante 8 h.

3.1.3. Calcinación

Una vez transcurrido el tiempo de secado, se retiró el recipiente de la estufa y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Luego, el sólido seco y molido en un mortero de ágata se calcinó en flujo de aire.

La calcinación se realizó en un reactor tubular de cuarzo transparente (20 mm de diámetro interno) con el sólido sostenido por dos piezas de lana de cuarzo. Se llevó a cabo en un flujo de aire de 20 ml/min (*Linde, calidad industrial*).

Para todos los catalizadores utilizados en la deshidrogenación oxidativa de etano, el incremento de temperatura fue de 5°C/min hasta una temperatura final de 550°C, la cual se mantuvo durante 4 h.

El programa de calentamiento se controló en todos los casos con un controlador-programador de temperatura *Novus 1100*.

3.2. Catalizadores estructurados: Espumas

Se prepararon sistemas estructurados para oxidación de monóxido de carbono y para la deshidrogenación oxidativa de etano.

(i) Catalizador para oxidación de monóxido de carbono

Se obtuvo un catalizador estructurado con ~1%p de platino (Pt) como metal activo soportado sobre alúmina para la oxidación de monóxido de carbono (CO).

(ii) Catalizadores para deshidrogenación oxidativa de etano

Los catalizadores preparados para esta reacción respetaron una carga máxima de metales activos de ~15%p así como las relaciones atómicas entre los promotores (Co, Ce) y la fase activa detalladas en la Tabla 2.2.

El cubrimiento catalítico se realizó en dos etapas: deposición de la capa de alúmina e incorporación de los componentes activos.

Para la preparación de estos sistemas se siguió la siguiente secuencia: inmersión, soplado, secado y calcinación.

3.2.1. Acondicionamiento de los sustratos originales

Previo a la incorporación del soporte se realizaron operaciones de limpieza y acondicionamiento de los sustratos. Las espumas (metálicas y cerámicas) se sometieron a un baño ultrasónico (*Testlab TB04 – 40 kHz y 160 W*) durante 30 min en agua desionizada y 30 min en acetona (*Cicarelli P. A.*). Seguidamente se secaron en estufa (*Dalvo Instrumentos*) a 120°C durante 8 h.

Las espumas metálicas se expusieron a un proceso de acondicionamiento de la superficie. Las variables involucradas en este procedimiento y sus efectos sobre la estructura se estudiaron en detalle y se presentan en el *Capítulo 4* de esta Tesis. En general, el proceso consistió en un calentamiento en mufla en atmósfera de aire estático a alta temperatura durante un tiempo determinado, acorde a sus características geométricas y porosidad. El programa de calentamiento se controló con un controlador-programador de temperatura *Novus 1100*.

3.2.2. Obtención de la capa de soporte

El soporte utilizado en todos los casos consistió en una suspensión coloidal de γ -alúmina marca *Nyacol[®]* estabilizada con agua (*Nyacol[®] AL20DW*) [1].

Un esquema del equipo utilizado para incorporar el soporte a los sustratos seleccionados puede observarse en la Figura 2.1 [2]. Consiste en un vaso de vidrio (con dimensiones ligeramente mayores a las del sustrato) que se encuentra lleno con la suspensión del soporte, un dispositivo para sujetar el sustrato (boquilla), un recipiente que actúa como pulmón y una válvula de tres vías. Todo el equipo está conectado a un sistema de vacío controlado (400 mmHg absolutos) y de aire comprimido.

El sustrato, cubierto previamente en todo el exterior con cinta de *Teflon[®]*, se coloca en la boquilla de sujeción y se sumerge dentro del vaso que contiene el líquido. Seguidamente se coloca la válvula de tres vías en la posición adecuada para realizar vacío en todo el circuito (Figura 2.1.a). La disminución de presión dentro de la tubería permite el ascenso del líquido y el pasaje a través del sustrato, llenando todos los huecos de la estructura e impregnando la totalidad de la superficie. Finalmente se interrumpe el vacío y se deja reposar el sistema durante 1 min (Figura 2.1.b).

3.2.3. Soplado

Como último paso, girando la válvula de tres vías, se permite el ingreso de aire comprimido con un caudal prefijado (*Linde – calidad industrial, caudal = 250 ml/min*). De esta manera se elimina el exceso de líquido sobre las paredes de la estructura (Figura 2.1.c).

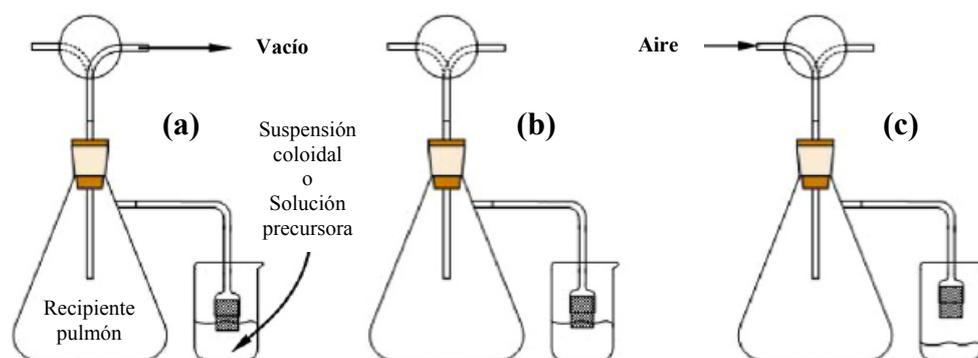


Figura 2.1. Esquema simplificado del equipo de impregnación para catalizadores estructurados.

3.2.4. Secado

Luego de la etapa de incorporación del soporte, los sustratos se colocaron en crisoles de cerámica y se llevaron a estufa (*Dalvo Instrumentos*) a 120°C durante 1 h.

3.2.5. Calcinación

Luego de cada ciclo de impregnación del soporte se realizó un calentamiento en aire. La calcinación de los sustratos (espumas metálicas y/o cerámicas) con el soporte incorporado se llevó a cabo en mufla (atmósfera de aire estático) a dos temperaturas distintas 550°C y 700°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min manteniendo la temperatura final durante 2 h.

Los programas de calentamiento se controlaron en todos los casos con un controlador-programador de temperatura *Novus 1100*.

3.2.6. Incorporación de los metales activos

Los metales activos se incorporaron utilizando el equipo descrito anteriormente y siguiendo la misma secuencia que para la incorporación del soporte: inmersión, soplado, secado y calcinación. Las relaciones atómicas entre metal y promotor se respetaron en todos los casos en la solución de los precursores.

El catalizador para oxidación de CO se calcinó en flujo de aire hasta una temperatura final de 500°C durante 1 h y luego se redujo en corriente de H₂ diluido en He en proporción 1:2 a 350°C por 2 h, en un reactor de cuarzo.

Los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano se calcinaron en flujo de aire, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura final de 550°C, la cual se mantuvo durante 4 h.

La secuencia completa de incorporación de los metales activos (inmersión, soplado, secado y calcinación) se repitió tantas veces como fue necesario para alcanzar la ganancia en peso correspondiente a la carga de metal deseada.

3.3. Catalizadores estructurados: Papeles catalíticos

3.3.1. Preparación del papel cerámico

Se respetó la siguiente secuencia: se agregaron 10 g de fibras cerámicas (compuestas por 48%p de alúmina y 50%p de sílice) a una mezcla de 1 l de solución de cloruro de sodio ($1 \cdot 10^{-2}$ N) y 66 ml de polivinilamina que actúa como polielectrolito catiónico (PVAm LUREDUR PR 8095 – BASF, concentración de 1 g/l). La mezcla se realizó en un recipiente y bajo agitación intensa.

En una segunda etapa se adicionaron 10 g de un agente ligante (“*binder*”) para otorgar resistencia mecánica a la estructura final. Se utilizaron dos *binders* diferentes (alúmina y ceria coloidal Nyacol) para producir dos clases de papeles.

Posteriormente se incorporaron 42 ml de poliacrilamida que actúa como polielectrolito aniónico (A-PAM – Aquatec, concentración de 0,4 g/l, masa molecular entre 10.000-100.000 g/mol, densidad de carga 2,74 meq/l).

Finalmente se añadieron 1,5 g de fibras celulósicas provenientes de papel Kraft blanqueado.

Con la suspensión resultante del agregado y agitación de todos los componentes, se fabricó una hoja mediante el método estándar SCAN.

3.3.2. Secado

Los papeles cerámicos se secaron a temperatura ambiente durante 24 h previo al tratamiento de calcinación.

3.3.3. Calcinación

Se calcinaron a 550°C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

3.3.4. Incorporación de los metales activos

Concluida la etapa de calcinación, los papeles cerámicos se cortaron con sacabocado en forma de discos (diámetro = 20 mm) y se impregnaron disponiéndolos en forma horizontal sobre una placa de Petri, agregando las soluciones de los precursores en pequeñas gotas mediante una pipeta Pasteur.

Finalmente, se calcinaron en mufla a 550°C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

4. Caracterización fisicoquímica, textural y morfológica de los catalizadores

Para estudiar las propiedades de los sustratos, soportes y fases activas presentes en los catalizadores en polvo y en los estructurados, así también como las modificaciones que se produjeron en ellos por efecto de la preparación, los tratamientos o del uso en condiciones de reacción, se aplicaron diferentes técnicas de caracterización.

Se desarrollan brevemente los fundamentos teóricos de las mismas y sus alcances y aplicaciones. También se especifican las condiciones experimentales empleadas para obtener los resultados y los equipos utilizados.

4.1. Sortimetría: Adsorción de N₂

Determinación de la superficie específica y del volumen de poros de los catalizadores.

4.1.1. Fundamentos de la técnica

Adsorción, en el contexto de una interfase gas/sólido, expresa el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en esa película de contacto. Los factores complementarios al fenómeno de adsorción son el área superficial y la porosidad.

El término *adsorción* fue utilizado por primera vez por H. Kayser para describir la condensación de un gas sobre una superficie, distinguiéndolo de la *absorción* donde el gas puede introducirse dentro de la masa del sólido.

La naturaleza de la adsorción puede ser química o física. La primera requiere compartir o transferir electrones entre las especies adsorbidas y la superficie del sólido, en cambio, en la segunda sólo están involucradas fuerzas de atracción (van der Waals). El sólido se denomina adsorbente, la fase gaseosa se conoce como adsorbible y las especies adsorbidas constituyen el adsorbato.

El volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente, en un sistema gas/sólido que se encuentra a temperatura constante y debajo de la temperatura crítica del gas, depende de la presión relativa del gas. Con esta idea básica puede construirse una curva característica denominada isoterma de adsorción [3].

A partir de esta curva puede determinarse la capacidad de la monocapa V_m , expresada como un volumen de gas en condiciones normales. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la siguiente ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}{22,414}$$

donde: A = área superficial

V_m = volumen de la monocapa en cm^3/g (STP)

a_m = área de la molécula del adsorbato en nm^2

N = número de Avogadro

22,414 = volumen de un mol de gas en condiciones normales en cm^3/g

En general se utiliza nitrógeno (N_2) como adsorbato, que tiene un $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ [4].

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de la isoterma de adsorción, es encontrar primero el valor del volumen de la monocapa mediante la ecuación de Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller, conocida como *ecuación BET* [5]. La misma se basa en el trabajo de Irving Langmuir pero con una teoría extendida más allá del modelo de la monocapa, hasta la adsorción en múltiples capas. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio con el adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La ecuación que describe el estado toma la forma:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \times \frac{p}{p^\circ}$$

donde: V = volumen de gas adsorbido a una presión relativa (p/p°) expresada en cm³/g en condiciones normales

V_m = capacidad de la monocapa

c = constante

p = presión de equilibrio

p° = presión de saturación del vapor

V_m y c se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación graficado en función de (p/p°). Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción en monocapa (p/p° < 0,3). Este rango de linealidad puede variar dependiendo de la naturaleza del sólido.

Se utiliza la pendiente (s) y la ordenada al origen (i) de la curva para calcular la capacidad de la monocapa V_m y la constante c, a través de las siguientes ecuaciones:

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad c = \frac{s}{i} + 1$$

La teoría BET tiene en cuenta algunas simplificaciones e hipótesis, entre las cuales pueden mencionarse:

1. Homogeneidad en los puntos de adsorción del sólido.
2. La teoría se restringe a considerar las fuerzas entre el adsorbente y el adsorbato, despreciando la interacción entre moléculas de adsorbato.
3. Todas las moléculas luego de la primera capa son equivalentes, aunque la interacción disminuye con la distancia a la superficie [6].
4. La condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato [7].

4.1.2. Condiciones experimentales

Antes de la determinación de la superficie específica, las muestras se trataron en vacío a 250°C durante un tiempo de 3 h.

4.1.3. Equipo utilizado

Marca: Quantachrome

Modelo: Autosorb-1

4.2. Difracción de Rayos X (XRD)

*Análisis e identificación de la estructura cristalina de las muestras
y de la formación de óxidos o soluciones sólidas.*

4.2.1. Fundamentos de la técnica

Los rayos X corresponden a la región de la radiación electromagnética cuya longitud de onda está entre 10 y 0,01 nanómetros. Los espaciados interatómicos en los cristales son cercanos a estos valores, por lo tanto las estructuras cristalinas pueden actuar como redes de difracción. Mediante el estudio de este fenómeno es posible extraer información útil sobre la composición y la estructura cristalina de la materia.

Cuando un haz monocromático de rayos X interacciona con un cristal pueden producirse dos tipos de fenómenos: espectroscópicos (interacción de la energía del rayo incidente con los átomos de la red, ocasionando absorción, emisión y fluorescencia) y ópticos (sin interacción con los átomos del cristal, produciendo refracción, reflexión y difracción).

El fundamento del método de difracción de rayos X fue demostrado por Max von Laue (en estudios anteriores a los trabajos sobre estructuras cristalinas llevados a cabo por William Bragg y Paul Scherrer) y está basado en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre los mismos es del orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X. Entonces, de acuerdo con las leyes ópticas, se pueden producir efectos de difracción de la radiación característica. Los espacios que hay entre átomos vecinos de una red cristalina actúan como pequeños agujeros por los que pasa la luz y se produce el fenómeno de difracción.

Cuando el haz monocromático llega al cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y dé lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas) es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\text{sen } \theta = n \lambda / 2 d$ la interferencia será constructiva. Esta

ecuación es la base para la interpretación del fenómeno de difracción de rayos X y se llama *Ley de Bragg*.

Esta ley relaciona los parámetros cristalinos con los picos obtenidos en el patrón de difracción. El ángulo θ es el ángulo de incidencia de los rayos, d es la distancia entre planos cristalinos, n es el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente (Figura 2.2).

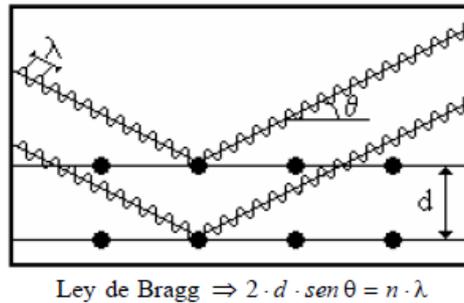


Figura 2.2. Esquema la interacción de los rayos X con la materia. Ley de Bragg.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia en los cuáles la radiación está en fase, se mueve la posición del cristal y del detector y se registra la radiación obtenida. De esta manera se obtiene un patrón característico de cada sustancia, denominado patrón de difracción o difractograma, caracterizado por una serie de picos.

La difracción de los rayos X que ocurre en un compuesto cristalino es característica de cada estructura. Esta estructura posee determinados parámetros que le son propios, por ejemplo los espacios entre planos atómicos. En consecuencia, el conocimiento de esas distancias permite identificar un compuesto en particular [3].

A partir del estudio y cuantificación de los picos del difractograma se puede determinar el tamaño de los dominios cristalinos con la ecuación de Scherrer (en nm):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde: K = factor de forma del cristal

β = ancho del pico: involucra el ancho del pico a la altura media (*fwhm*) corregido por un factor característico del equipo relacionado al ancho mínimo que da el difractómetro

λ = longitud de onda de la fuente

θ = ángulo de Bragg del pico considerado

4.2.2. Condiciones experimentales

Para obtener los difractogramas se procedió de la siguiente manera, según el tipo de muestra a analizar.

Catalizadores en polvo

Se homogeneizó el tamaño de partícula del catalizador moliéndolo en un mortero. Posteriormente se lo compactó en un portamuestra especial de vidrio de dimensiones aproximadas de 5 cm × 3 cm. Este portamuestra posee una cavidad cuadrada de unos 2 cm de lado con una profundidad de 1 mm, donde se colocó la muestra presionando levemente con una espátula de acero inoxidable.

Sustrato y catalizador estructurado (espuma metálica)

Se cortaron piezas de 2,5 cm × 2,5 cm × 0,5 cm y se compactaron en una prensa aplicando una presión de 4 ton. Estos trozos compactados, se sometieron a los mismos ciclos con los que fueron tratados los cilindros para la construcción de los catalizadores estructurados. Para la adquisición del difractograma se los sujetó en un portamuestra adaptado especialmente.

Sustrato y catalizador estructurado (espuma cerámica)

En este caso se molió la estructura en un mortero de ágata y, luego de lograr un tamaño de partícula lo suficientemente homogéneo, se procedió de la misma manera que para el catalizador en polvo.

Sustrato y catalizador estructurado (papel cerámico)

Para la adquisición del difractograma de los papeles cerámicos catalíticos se cortaron piezas en forma de disco (diámetro = 20 mm) y se fijaron a un portamuestra especialmente adaptado para sostener la muestra en el equipo en forma vertical.

4.2.3. Equipo utilizado

Marca: Shimadzu

Modelo: XD-D1 con monocromador

Tubo de rayos X: ánodo de cobre (Cu)

Voltaje: 30 kV

Corriente: 40 mA

Filtro: Ni (estándar para el cobre)

Goniómetro: horizontal

Radio: 180 mm

Mínimo incremento de ángulo: 0,0025°

Reproducibilidad de ángulo: ± 0,002°

Rango de toma de datos: difractograma entre ángulos de 20° a 85°

Detector: contador de centelleo

Centellador: cristal de ioduro de sodio (NaI)

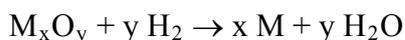
4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Análisis de la naturaleza química de los componentes de un catalizador mediante el estudio del proceso de reducción de las mismas. Cuantificación de especies.

4.3.1. Fundamentos de la técnica

La técnica consiste esencialmente en la reducción de una especie metálica (M) mediante una corriente gaseosa reductora durante un calentamiento programado. En general, el gas reductor es hidrógeno diluido en un gas inerte (nitrógeno o argón). La información química se obtiene analizando la variación de concentración del mismo como consecuencia del proceso de reducción.

La reacción representativa involucrada se puede esquematizar en forma general de la siguiente manera:



El monitoreo continuo de la concentración del gas reductor (su consumo o generación) y su cuantificación mediante un detector adecuado da lugar a un perfil de reducción que puede presentar uno o varios picos. Cada uno de ellos corresponde a la reducción de una especie particular.

Mediante la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido se puede calcular el grado de reducción de las especies y por lo tanto su estado de oxidación promedio. Ese grado de reducción puede asignarse inequívocamente a la velocidad de consumo del gas reductor, que es el consumo en función del tiempo [8].

En la Figura 2.3 se puede observar un esquema de un equipo típico para reducción a temperatura programada. Consiste en un reactor de lecho fijo, dentro del cual se coloca la muestra. El conjunto se encuentra dentro de un horno conectado a un controlador de temperatura que controla el calentamiento. El flujo de gases de la alimentación se ajusta con controladores de flujo másico, que luego de atravesar el reactor es conducido hacia un tamiz molecular antes de ingresar al detector (normalmente un detector de conductividad térmica –TCD–). El equipo puede contar con líneas de gases adicionales para permitir diferentes pretratamientos de la muestra.

La adquisición de datos (temperatura y variación de la concentración de hidrógeno) es automática y se procesa con el programa provisto por el equipo.

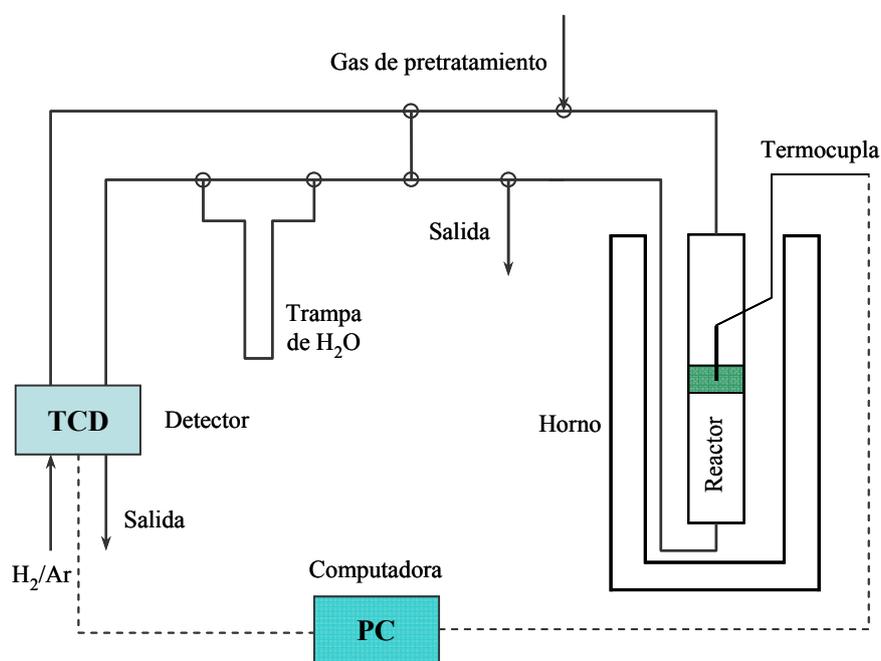


Figura 2.3. Esquema simplificado de un equipo de Reducción a Temperatura Programada.

4.3.2. Condiciones experimentales

Previo a las mediciones los sólidos se trataron en flujo de nitrógeno puro (20 ml/min) a 350°C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las experiencias se llevaron a cabo en corriente de hidrógeno diluido en argón de alta pureza (5% H₂/Ar), con un calentamiento programado desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 900°C, a una velocidad de 10°C/min. La masa utilizada fue de 50 mg.

4.3.3. Equipo utilizado

Marca: *Okhura*

Modelo: TP 2002 S

Detector: de conductividad térmica (TCD)

Características: el equipo permite tratamientos *in-situ* en corriente de oxígeno o nitrógeno puros.

4.4. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

Identificación de óxidos metálicos y otras especies presentes en los catalizadores en polvo o estructurados.

4.4.1. Fundamentos de la técnica

A principios del siglo XX, Hendrik Kramers, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger y Paul Dirac entre otros, consideraban la posibilidad de la existencia de una dispersión no elástica de la luz, en la interacción entre los fotones y las moléculas. Pasaron varios años hasta que en la India, Sir Chandrasekhara Raman verificara este fenómeno y publicara sus trabajos que hoy son bases de esta espectroscopía.

La interacción entre cierta radiación incidente (fotón) y una molécula en estudio da lugar a una excitación de esa molécula. Luego, la molécula excitada puede relajarse de dos maneras, volviendo al estado energético inicial o a otro diferente. Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en casi todas las interacciones y constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una muy pequeña parte de las veces, la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso la energía liberada será distinta a la absorbida. Ese intercambio de energía es la dispersión inelástica, que caracteriza el fenómeno Raman.

Normalmente la molécula termina en un nivel energético más elevado. De esta manera, la energía que libera es menor que la que absorbió, por lo tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación recibida. Esta dispersión Raman se denomina *Stokes*. En cambio, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, liberando más energía de la que absorbió, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión se denomina *anti-Stokes*.

Las transiciones entre niveles energéticos se corresponden con las transiciones entre estados vibracionales. Los estados vibracionales en que se encuentran las

moléculas dependen de la temperatura y la energía vibracional de la molécula. Por lo tanto las posibilidades de que la molécula se encuentre en un estado más excitado o más relajado cuando llega el fotón quedan determinadas por la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzman, que iguala la cantidad de moléculas excitadas respecto de las moléculas en estado fundamental a una función exponencial decreciente con la temperatura.

Por este motivo, las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas. La relación de intensidades entre la banda Stokes y la anti-Stokes se corresponde con la temperatura de la muestra. La separación de las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario.

En la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento (“*Raman shift*”) entre la energía del haz incidente y del dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de la misma. Si el desplazamiento se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtienen los mismos valores de frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra. Entonces, el fenómeno Raman produce las mismas bandas cualquiera sea la línea de excitación [3].

En pocas palabras, la técnica estudia la luz dispersada por una muestra. Esa luz puede provenir de una fuente monocromática de cualquier longitud de onda (ultravioleta, visible o infrarroja).

4.4.2. Condiciones experimentales

Los espectros se adquirieron en la zona desde 100 cm^{-1} hasta 2000 cm^{-1} . El aumento utilizado en el microscopio óptico para la adquisición fue de 50 ó 100 X. La potencia del láser se fijó en 30 mW.

4.4.3. Equipo utilizado

Marca: *Horiba-Jobin Yvon*

Modelo: *LabRam*, acoplado a un microscopio confocal marca *Olympus*, con 100 X de aumento máximo

Detector: dispositivo de carga acoplada (CCD) enfriado a -70°C (200 K) por efecto Peltier

Láser: verde, de estado sólido marca *Spectra Physics*

Longitud de onda: 532,13 nm

4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Análisis de la composición química superficial e identificación del estado de oxidación de las especies presentes en las primeras capas atómicas del catalizador.

4.5.1. Fundamentos de la técnica

La espectroscopía fotoelectrónica se basa en el descubrimiento experimental del efecto fotoeléctrico hecho por Heinrich Hertz en 1887. Posteriormente, Albert Einstein propuso los principios teóricos de este efecto mediante la ley de conservación de la energía.

El principio físico aplicado consiste en que al irradiar una muestra con fotones que tienen una energía superior a la de enlace de los electrones de los átomos, los mismos son expulsados de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto de esa energía de enlace. Puede plantearse un balance de energía, suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido:

$$h \nu = E_f - E_i$$

donde: $h\nu$ = Energía del fotón

E_f = Energía en el estado final

E_i = Energía en el estado inicial

La energía que aporta el fotón puede dividirse en: la energía necesaria para remover un electrón desde su estado fundamental, la energía de enlace (EE, energía de ionización del electrón en su nivel energético), la energía para pasar desde el estado de Fermi al vacío (Φ) (por definición el estado de energía de enlace igual a cero) y la energía cinética que obtiene el electrón.

Desde el punto de vista del espectrómetro, es decir lo que se mide experimentalmente, existe una leve variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance se representa de la siguiente manera:

$$E_c = h \nu - EE - \Phi_{\text{espectrómetro}}$$

La energía cinética medida con el analizador del espectrómetro ($E_{c_{med}}$) es función de la energía del fotón, la energía de enlace del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro ($\Phi_{\text{espectrómetro}}$). Esta última se puede aproximar a una constante, es característica de cada equipo y requiere una verificación periódica porque depende de algunos parámetros experimentales.

Aún cuando este balance de energía resulta sencillo, ocurren una serie de efectos acoplados que se alejan del caso ideal (influyen la temperatura de análisis y efectos adicionales como el del principio de incertidumbre de la mecánica cuántica, del espín del electrón, de la interacción entre la radiación la materia, de carga de la muestra y del analizador, entre otros) y hacen que la interpretación de un espectro XPS resulte complejo [3].

4.5.2. Condiciones experimentales

Se realizaron ensayos en los catalizadores en polvo. Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de aluminio (radiación Al K α 1486,6 eV) operado a 100 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Se analizaron las regiones C 1s, O 1s, Al 2p, Ni 2p, Co 2p y Ce 3d tomando como referencia la señal del Al 2p a 74,4 eV.

4.5.3. Equipo utilizado

Marca: *Specs*

Características: equipo multitécnica, provisto de una fuente de rayos X no monocromática con ánodo dual magnesio/aluminio (Mg/Al)

Analizador: hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT)

4.6. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Reconocimiento de grupos funcionales en fase gaseosa y estudio de especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores.

4.6.1. Fundamentos de la técnica

La radiación IR fue descubierta en 1800 por William Herschel, quien encontró que al dispersar luz blanca con un prisma existía una radiación invisible más allá del color rojo que producía un aumento de temperatura en un conjunto de termómetros.

La espectroscopía IR estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda λ entre 0,7 y 1000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) con λ entre 0,7 y 2,5 μm ; infrarrojo medio (MIR) con λ entre 2,5 y 25 μm e infrarrojo lejano con λ entre 25 y 1000 μm . La zona media de la región IR es la más utilizada.

Esta espectroscopía es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, a fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes y con modos vibracionales particulares. La característica principal es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (o número de ondas) de vibración en la cual los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. La intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar su concentración [3].

La técnica presenta importantes ventajas, como por ejemplo que es posible analizar todo tipo de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida, de alta sensibilidad y de costo relativamente bajo. La principal desventaja es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer modos vibracionales activos a la radiación infrarroja. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O_2 o N_2 .

El espectro IR se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentra esa especie. Normalmente consiste en una representación gráfica de la intensidad de la radiación infrarroja medida en función del número de onda. En el eje de abscisas se representan los números de onda (inversa de la longitud de onda, en cm^{-1}) y en el eje de ordenadas la transmitancia o absorbancia. La primera (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación que emerge de la muestra (I) y la que recibió (I_0). En general se representa la transmitancia porcentual (%T).

La absorbancia (A), en cambio, es más apropiada cuando se necesita un análisis cuantitativo y se calcula como el logaritmo decimal de la inversa de la transmitancia:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

4.6.2. Condiciones experimentales

Para cuantificar la actividad catalítica de los catalizadores para la reacción de oxidación de CO se utilizó una celda para gases con ventanas de CaF. Para obtener los espectros se dejó estabilizar el sistema catalítico por 1 h en cada punto y se tomaron tres espectros de la fase gaseosa en cada valor de temperatura.

Modo de medida: Absorbancia

Acumulación: 40 scans

Resolución: 4 cm⁻¹

4.6.3. Equipo utilizado

Marca: *Mattson*

Modelo: Genesis II

Software: *WinFirst Lite*

Interferómetro: Interferómetro de Michelson

Divisor del haz de IR: Placa de KBr recubierta con Germanio

4.7. Ensayos de estabilidad mecánica: Ultrasonido

*Análisis de la adherencia de los cubrimientos
depositados en los diferentes sustratos.*

4.7.1. Fundamentos de la técnica

El método consiste en someter los catalizadores estructurados a un baño ultrasónico durante un tiempo determinado, para simular condiciones de alta vibración y de esta manera obtener información sobre la adherencia y estabilidad mecánica de los cubrimientos producidos. Los resultados se expresan como pérdida de masa en función del tiempo de análisis [9].

4.7.2. Condiciones experimentales

Los ensayos de adherencia se realizaron durante un tiempo total de 60 min, con medidas de pérdida de masa a 1, 2, 5, 10, 20, 30 y 60 min. Luego de cada medición las muestras se secaron a 120°C durante 1 h. Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente. El solvente utilizado fue acetona (*Cicarrelli P. A.*).

4.7.3. Equipo utilizado

Marca: *Testlab*

Modelo: TB-04

Características: Potencia 160 W y frecuencia 40 kHz. Calefacción con control analógico de temperatura.

4.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis químico elemental (EDX)

Estudio de la morfología y la composición química de la superficie del sustrato y del recubrimiento catalítico, así como el aspecto, distribución de los elementos y sus abundancias relativas.

4.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

4.8.1.1. Fundamentos de la técnica

En microscopía electrónica de barrido la información que se obtiene de una muestra es función de los distintos procesos físicos de interacción de un haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) con ese objeto. Esa interacción genera señales que permiten obtener información local de la muestra estudiada, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información “promedio” de toda la muestra.

En el microscopio SEM el haz pasa a través de lentes condensadoras y de un objetivo y es barrido a lo largo de la muestra, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.

Las principales ventajas de esta técnica son la profundidad de campo (propiedad por la cual pueden enfocarse imágenes de superficies que se encuentran a diferentes alturas) y el extenso rango de ampliación que puede obtenerse [3].

La magnificación puede alcanzar valores de hasta 500.000 X (aunque en equipos menos sofisticados ese valor disminuye hasta unos 40.000 X), aumento suficiente para estudiar en detalle la superficie de los catalizadores.

4.8.1.2. Condiciones experimentales

Se analizaron los catalizadores estructurados en sus distintas etapas de preparación. Las espumas (metálicas o cerámicas) se cortaron en cubos de aproximadamente 4 mm de lado, adheridas con pintura de plata a un portamuestra cilíndrico de cobre y luego se recubrieron con oro. El recubrimiento con este metal permite obtener una superficie uniforme y evita que la muestra se cargue debido a la interacción con el haz de electrones.

La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BE), utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. La adquisición de las imágenes se realizó en forma digital empleando el sistema *SemAfore*.

4.8.1.3. Equipo utilizado

Marca: JEOL

Modelo: JSM 35-C

Recubrimiento con oro: Sistema de deposición combinado SPI Supplies 12157-AX, operado bajo atmósfera de argón

El equipo es propiedad del Centro Científico Tecnológico CONICET – Santa Fe (UAT–SF).

4.8.2. Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

4.8.2.1. Fundamentos de la técnica

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado dispone de un accesorio para el microanálisis químico por sondeo de la energía dispersiva de rayos X. Utiliza para el análisis la emisión de rayos X característicos producidos por el bombardeo de electrones de alta energía, siendo una herramienta valiosa para el estudio de la composición química de un sólido. Sin embargo, el equipo sólo permite detectar aquellos elementos cuyo número atómico está comprendido entre 11 (Na – sodio) y 92 (U – uranio) inclusive.

Para un elemento de bajo número atómico, los electrones incidentes se dispersarán en un volumen con forma de gota, cuya profundidad oscila entre 1 y 3 μm (Figura 2.4). En los elementos con alto número atómico el volumen analizado mostrará una forma semiesférica.

Esta técnica se utilizó para determinar la relación entre los elementos presentes en la superficie de los sustratos y en los cubrimientos producidos.

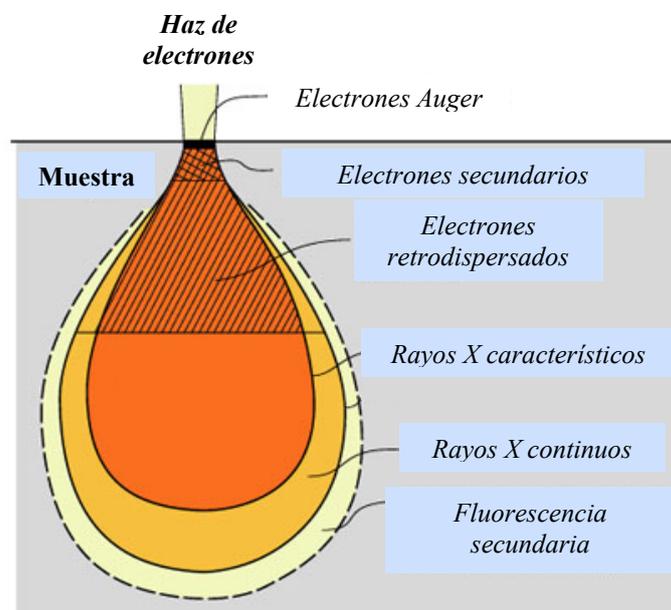


Figura 2.4. Esquema del volumen analizado con la técnica EDX. Zonas de emisión de rayos X.

4.8.2.2. Condiciones experimentales

Los resultados se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV.

4.8.2.3. Equipo utilizado

Marca: EDAX (acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido)

Recubrimiento con carbón: Sistema de deposición combinado SPI Supplies 12157-AX, operado bajo atmósfera de argón

El equipo utilizado es propiedad del Centro Científico Tecnológico CONICET – Santa Fe (UAT–SF).

4.9. Cromatografía gaseosa (GC)

Cuantificación de especies gaseosas reaccionantes mediante la separación desde una mezcla de sustancias con características físicas o químicas semejantes.

4.9.1. Fundamentos de la técnica

A principios del siglo XX, el botánico italo-ruso Mikhail Tswett utilizó un tubo de vidrio relleno con carbonato de calcio en polvo y con éter como diluyente para separar una mezcla de pigmentos vegetales. La solución recorrió el tubo y los componentes individuales de la mezcla migraron con diferentes velocidades. La columna quedó marcada con bandas horizontales de diferentes colores correspondientes a los distintos pigmentos. El resultado se llamó cromatograma, justificando el nombre de la técnica: “*chroma*” que en griego significa color y “*graphein*” que se traduce como escribir.

La técnica se basa en la adsorción selectiva de los componentes que van a ser separados. Los mismos son distribuidos en dos fases: la *estacionaria*, que está fija en una columna o superficie sólida y la *móvil*, que difunde a través de la fase estacionaria. Si la fase móvil es un gas y la fase estacionaria un sólido puede hablarse de cromatografía gas-sólido o cromatografía gaseosa.

Estas fases se eligen de forma tal que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto entre ambas. Los componentes retenidos con mayor fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil. En cambio, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con una velocidad mayor. Esta diferencia de velocidades de los componentes en la muestra hace que se separen picos diferenciados que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente mediante el uso de un detector [3].

La señal del detector graficada en función del tiempo da lugar al cromatograma. El tiempo en que un compuesto de la mezcla a analizar (soluto) permanece en la fase estacionaria se denomina tiempo de retención. El área bajo la curva del pico correspondiente a cada compuesto está relacionada con su concentración.

Esta técnica se utilizó para cuantificar los reactivos y los productos de la corriente de la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano. Las condiciones experimentales y el equipo utilizado se describen en las Secciones 5.1 y 5.2.

5. Evaluación Catalítica

5.1. Condiciones experimentales

Oxidación de CO

Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo en un equipo de flujo operado a presión atmosférica, en un rango de temperaturas entre 40 y 300°C. La composición de la corriente reaccionante fue de 5000 ppm de CO, 10% de O₂ y el balance se realizó con He de alta pureza, ajustando los caudales para lograr un flujo total de 100 cm³/min. La conversión de CO se determinó midiendo las concentraciones inicial y final mediante Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Para cada valor de temperatura fijado se dejó estabilizar el sistema durante 1 h. La masa de catalizador utilizada fue de ~250 mg.

Deshidrogenación oxidativa de etano

Se utilizó un equipo de flujo continuo compuesto por: un reactor de cuarzo, un horno con control automático de temperatura, controladores electrónicos de flujo másico para gases y un cromatógrafo gaseoso conectado en serie a la salida del reactor para el análisis de reactivos y productos (Figura 2.5). Es posible variar diferentes parámetros tales como temperatura, caudal de ingreso de gases reaccionantes, relación de reactivos y velocidades espaciales en los rangos de interés. El diseño del reactor permitió la evaluación de catalizadores en polvo o estructurados.

Las evaluaciones catalíticas se realizaron en un rango de temperaturas entre 300 y 500°C. La composición de la corriente reaccionante fue de 6% de etano, 6% de oxígeno (C₂H₆/O₂ = 1) y el balance se realizó con He de alta pureza. Se utilizó una relación W/F de 0,48 g s/cm³.

La conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) y la selectividad a etileno ($S_{C_2H_4}$) se calcularon con las siguientes fórmulas:

$$X_{C_2H_6} (\%) = \frac{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}{2[C_2H_6]} \times 100$$

$$S_{C_2H_4} (\%) = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]} \times 100$$

La productividad de etileno se calculó con la ecuación:

$$P = F_{C_2H_6} \times X_{C_2H_6} \times S_{C_2H_4} \times 28 / W_{Ni}$$

donde: $F_{C_2H_6}$ = flujo molar de etano alimentado en mol/h

28 = masa molecular del etileno en g/mol

W_{Ni} = masa de níquel en el catalizador en kg

El balance de carbono se calculó de la siguiente manera:

$$\langle 2[C_2H_6] \rangle_{Entrada} = \langle 2[C_2H_6] + 2[C_2H_4] + [CO] + [CO_2] \rangle_{Salida}$$

El cierre del balance fue de $100 \pm 2\%$.

La masa de catalizador en polvo empleada fue de 400 mg. Los catalizadores estructurados se prepararon de manera de obtener una masa similar y se ajustaron los caudales para obtener la relación W/F fijada.

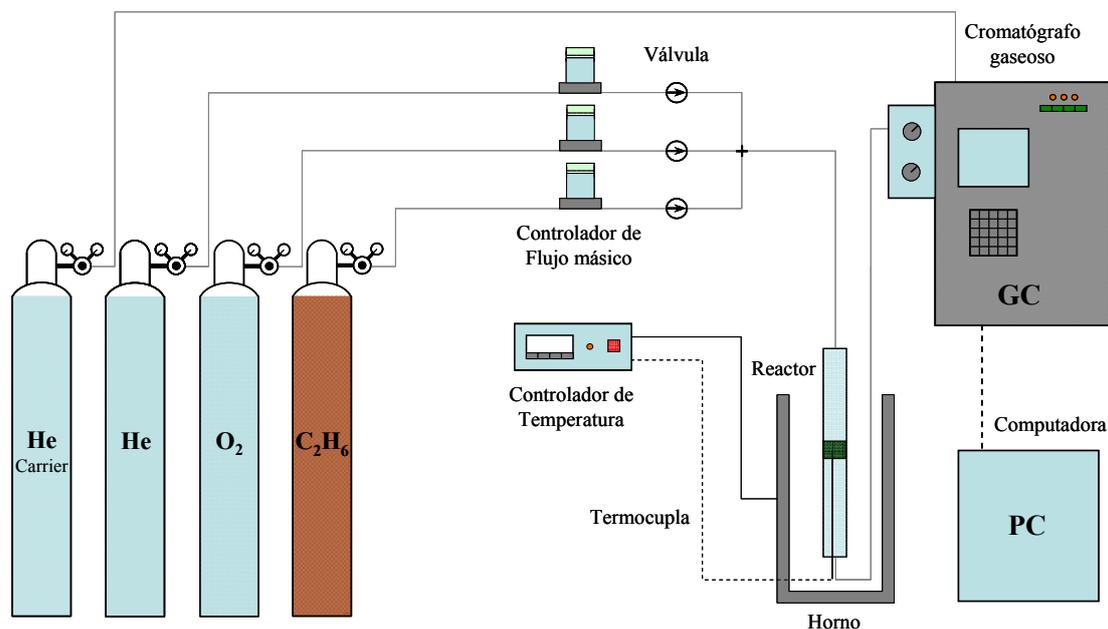


Figura 2.5. Esquema del equipo de flujo utilizado para evaluación catalítica.

5.2. Equipos utilizados

Oxidación de CO

Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Marca: *Mattson*

Modelo: Génesis II

Resolución: 4 cm⁻¹

Deshidrogenación oxidativa de etano

Cromatógrafo gaseoso (GC)

Marca: *Shimadzu*

Modelo: GC 2014

Detector: de conductividad térmica (TCD) con filamento de tungsteno – renio

Corriente: 100 mA

Temperatura de la columna: 30°C

Temperatura del inyector: 45°C

Temperatura del detector: 45°C

Tipo de Columna: empacada, de acero inoxidable de $\varnothing = 1/8''$

Relleno: Polidivinilbenceno (*HayeSep D*[®])

6. Resumen de actividades

Las actividades experimentales desarrolladas para cumplir los objetivos propuestos se pueden resumir de la siguiente manera:

Actividad 1: Preparación de catalizadores en polvo

Preparación de catalizadores monometálicos (Ni) y bimetálicos (Ni-Co, Ni-V, Ni-Ce) sobre alúmina (γ -Al₂O₃). Incorporación por impregnación húmeda e impregnación húmeda simultánea. Estudio del efecto de agregado de promotores. Variación de las relaciones atómicas componente activo/promotor. Caracterización fisicoquímica.

Actividad 2: Estudio de los sustratos

Aplicación de tratamientos térmicos a espumas de acero inoxidable. Influencia de las características geométricas y topológicas. Estudio de las variables tiempo y temperatura. Análisis y optimización de las mejores condiciones para la deposición de

cubrimientos. Caracterización fisicoquímica y morfológica. Estudios de estabilidad mecánica y adherencia.

Actividad 3: Evaluación catalítica

Análisis de actividad y selectividad para las reacciones test elegidas (oxidación de CO y deshidrogenación oxidativa de etano). Correlación entre las propiedades fisicoquímicas y desempeño catalítico.

Actividad 4: Caracterización fisicoquímica y textural

Estudio de los sólidos mediante determinación de área BET, Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Difracción de Rayos X (DRX). Identificación de especies con Espectroscopía Láser Raman (LRS). Caracterización superficial con Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Análisis de catalizadores frescos y usados en reacción y de las modificaciones producidas.

Actividad 5: Obtención de catalizadores estructurados

Incorporación de las formulaciones catalíticas a los sustratos propuestos. Optimización de las condiciones de deposición. Variación de parámetros característicos: concentración de soluciones y temperatura de calcinación. Ensayos con ultrasonido para verificar adherencia y estabilidad de los cubrimientos.

Actividad 6: Evaluación catalítica de los catalizadores estructurados

Estudios de actividad y selectividad en las reacciones test seleccionadas. Comparación de rendimientos con los catalizadores en polvo.

7. Referencias

- [1] Nyacol Nanotechnologies. www.nyacol.com/A120PQ3-99.htm (21/05/2012).
- [2] E. D. Banús, V. G. Milt, E. E. Miró, M. A. Ulla; *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 95.
- [3] M. Faraldos y C. Goberna; “Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [4] E. Robens; “Surface Area Determination”, D. H. Everett y R. H. Otterwill (Editors), Butterworths, London, 1970.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309.
- [6] R. M. Barrer, N. Mac Kenzie, D. McLeod; *Journal of the Chemical Society* (1952) 1736.
- [7] J. H. Singleton, G. D. Halsey; *Canadian Journal of Chemistry* 33 (1955) 184.
- [8] K. S. W. Singh, J. Rouquerol, G. Bergeret, P. Gallezot, M. Vaarkamp, D. C. Koningsberger, A. K. Datye, J. W. Niemantsverdriet, T. Butz, G. Engelhardt, G. Mestl, H. Knözinger and H. Jobic; “Characterization of Solid Catalysts”. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Editors), Wiley–VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2008.
- [9] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró; *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 25.

Capítulo 3

Catalizadores en polvo

Capítulo 3

1. Introducción

El etileno es un compuesto de gran interés industrial porque es un intermediario clave en la producción de productos valiosos, como polímeros y fibras. El proceso de producción actualmente utilizado, craqueo con vapor de nafta o etano, es el más demandante de la industria química en cuanto a requerimientos energéticos. Si bien se han propuesto vías alternativas de fabricación, como por ejemplo a partir de metano, aún no son económicamente viables y/o producen altas emisiones de CO₂ [1].

En este escenario, la opción con mayores posibilidades y hoy en día la más atractiva para producir olefinas livianas a gran escala es la deshidrogenación catalítica oxidativa. Es un proceso simple que, debido a su naturaleza exotérmica, permite superar las limitaciones termodinámicas de la deshidrogenación directa, obteniéndose un balance energético global más adecuado [2].

Teniendo en cuenta el consumo de energía y las reacciones no selectivas que pueden producirse, es conveniente el empleo de temperaturas de reacción tan bajas como sea posible. Actualmente, la mayoría de los trabajos se centran en un rango operativo entre 350 y 500°C dado que temperaturas mayores a 500°C provocan el comienzo de reacciones homogéneas [3].

El oxígeno ha sido el agente oxidante más empleado en las investigaciones, principalmente porque presenta ventajas decisivas frente a otros oxidantes menos convencionales como el óxido nitroso o el dióxido de carbono. Entre las más importantes se encuentran la facilidad de obtención, el manejo simple y seguro de las corrientes y su moderado costo relativo.

Como se describió en el *Capítulo 1*, entre las formulaciones catalíticas en polvo para llevar a cabo esta reacción, se estudiaron principalmente las que contienen vanadio como metal activo y con agregado, en algunos casos, de diferentes promotores. Se ha reportado una gran variedad de soportes [4-10] aunque muchos artículos coinciden en que el carácter ácido es beneficioso para la reacción [11-13].

Los primeros estudios se llevaron a cabo hace tiempo (1997) y desde entonces se vislumbraba la posibilidad de utilizar níquel y/o cobalto como fase activa [14]. Sin

embargo, la investigación exhaustiva y profunda ha comenzado recientemente. De esta manera surgió, como alternativa al vanadio, una “nueva generación” de formulaciones basadas en óxido de níquel que muestran potencialidad para producir etileno mediante deshidrogenación oxidativa de etano [15-18].

El óxido de níquel, cuando se encuentra en baja carga soportado sobre alúmina interacciona fuertemente, mientras que cuando se supera el porcentaje correspondiente a la monocapa (~12%p) se forman cristales del óxido masivo. La presencia de alúmina modifica las propiedades electrónicas del NiO y lo vuelve selectivo hacia etileno [19]. Solsona et al. publicaron recientemente resultados interesantes obtenidos con níquel soportado sobre γ -alúmina o sobre alúmina mesoporosa, en ambos casos empleando tungsteno como promotor. El aceptable rendimiento catalítico podría estar relacionado con la alta dispersión del NiO, que favorecería la eliminación de sitios no selectivos. No obstante, los autores sugieren la necesidad de un estudio más profundo del sistema Ni–W–O [20].

Frente a estos antecedentes, entre otros elementos activos, el níquel emerge como una opción para ser considerada porque reúne dos condiciones importantes: capacidad de activar el etano a temperaturas relativamente bajas (permitiendo operar por debajo de 500°C) [14] y un costo sensiblemente menor comparado con metales nobles. Además, pueden controlarse las condiciones de alimentación (temperatura y/o relación de reactivos) para que uno de los co-productos de las reacciones no selectivas sea el dióxido y no el monóxido de carbono. Este último es un producto indeseable en la corriente de salida del reactor debido a su peligrosidad y alta toxicidad, que conduce a procesos de separación más complejos y costosos si se considera una posible aplicación industrial.

En este capítulo se presenta un análisis del comportamiento catalítico asociado con la conversión de etano, selectividad y productividad de etileno de diferentes catalizadores en polvo, con el fin de seleccionar los más apropiados para su aplicación en cubrimientos catalíticos de sistemas estructurados.

En este marco, se analizarán las formulaciones preparadas con níquel como metal activo y alúmina como soporte, con cargas metálicas máximas de 15, 25 y 40%p. Asimismo se expondrán los resultados obtenidos cuando se incorporaron distintos promotores: vanadio, cobalto o cerio. El agregado de los mismos se realizó según dos

relaciones atómicas diferentes: 0,114 y 0,253, con el objetivo de observar su influencia en el rendimiento final de los catalizadores.

Los porcentajes de Ni para las formulaciones catalíticas y las relaciones molares de los promotores Co y V se seleccionaron teniendo en cuenta los valores resultantes de las investigaciones realizadas por Heracleous y colaboradores [19].

La utilización de Ce como promotor surgió de un análisis exhaustivo de la bibliografía existente, a partir del cual se consideró a este elemento como un componente promisorio para esta aplicación.

La reacción principal es la deshidrogenación de etano en presencia de oxígeno para producir etileno, siendo el agua un co-producto (reacción 1, selectiva). Además, existen otras reacciones secundarias como la oxidación de la parafina y/o de la olefina formada (reacciones 2 y 3 respectivamente, no selectivas).



2. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano

Las características de los sólidos preparados y la nomenclatura utilizada se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características y nomenclatura de los sólidos en polvo preparados.

Catalizador ^a	Carga metálica máxima (%p)	Me/Ni (Me = Co, V, Ce)
Ni (15) P	15,00	-
NiCo (15/0,114) P	15,00	0,114
NiCo (15/0,253) P	15,00	0,253
NiCe (15/0,114) P	15,00	0,114
NiCe (15/0,253) P	15,00	0,253
Ni (25) P	25,00	-
NiCo (25/0,114) P	25,00	0,114
NiCo (25/0,253) P	25,00	0,253
NiV (25/0,114) P	25,00	0,114
NiV (25/0,253) P	25,00	0,253
Ni (40) P	40,00	-
NiCo (40/0,114) P	40,00	0,114
NiCo (40/0,253) P	40,00	0,253

^a P: Polvo.

2.1. Catalizadores monometálicos: Níquel – 15, 25 y 40%p

La conversión de etano y la selectividad a etileno para los catalizadores en polvo monometálicos con los distintos porcentajes de carga máxima se muestran en la Figura 3.1. En todos los casos se observa una curva creciente con la temperatura. Los sólidos con 15%p de carga presentaron conversiones menores comparados con los que contienen 25%p de metal activo. A su vez, al aumentar el porcentaje de níquel hasta el 40%p la conversión de etano se incrementó, alcanzando un máximo cercano a 45% para el sólido que contiene mayor cantidad de metal activo (Figura 3.1.a).

La selectividad presenta un comportamiento opuesto, es decir, los catalizadores con mayor carga metálica muestran menor selectividad. Por otra parte, la selectividad también disminuye con el aumento en la temperatura de operación, entre 350 y 450°C. Esta disminución es más notoria cuando la temperatura alcanza los 500°C debido a que las reacciones secundarias de oxidación están más favorecidas (Figura 3.1.b).

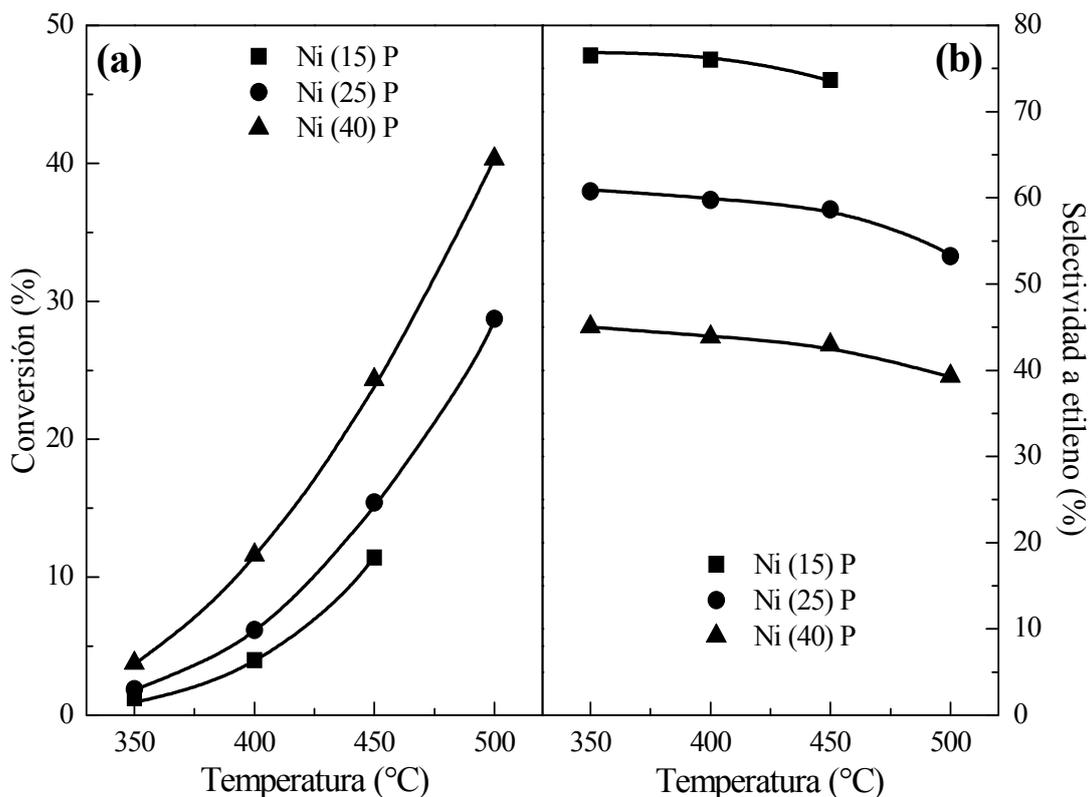


Figura 3.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores monometálicos en polvo: conversión de etano (a) y selectividad a etileno (b).

2.2. Catalizadores bimetalicos: Incorporación de promotores

2.2.1. Níquel-Cobalto: 40%p

El agregado de cobalto en baja proporción ($\text{Co/Ni} = 0,114$) se tradujo en una mayor conversión de etano comparada con la obtenida con la formulación monometálica (Figura 3.2.a), al mismo tiempo se verificó una disminución en la selectividad.

Cuando la carga de cobalto es mayor ($\text{Co/Ni} = 0,253$) la actividad se mantuvo también en valores más altos pero, en este caso, el dióxido de carbono resultó el producto principal, no habiéndose detectado etileno en la corriente de salida (Figura 3.2.b).

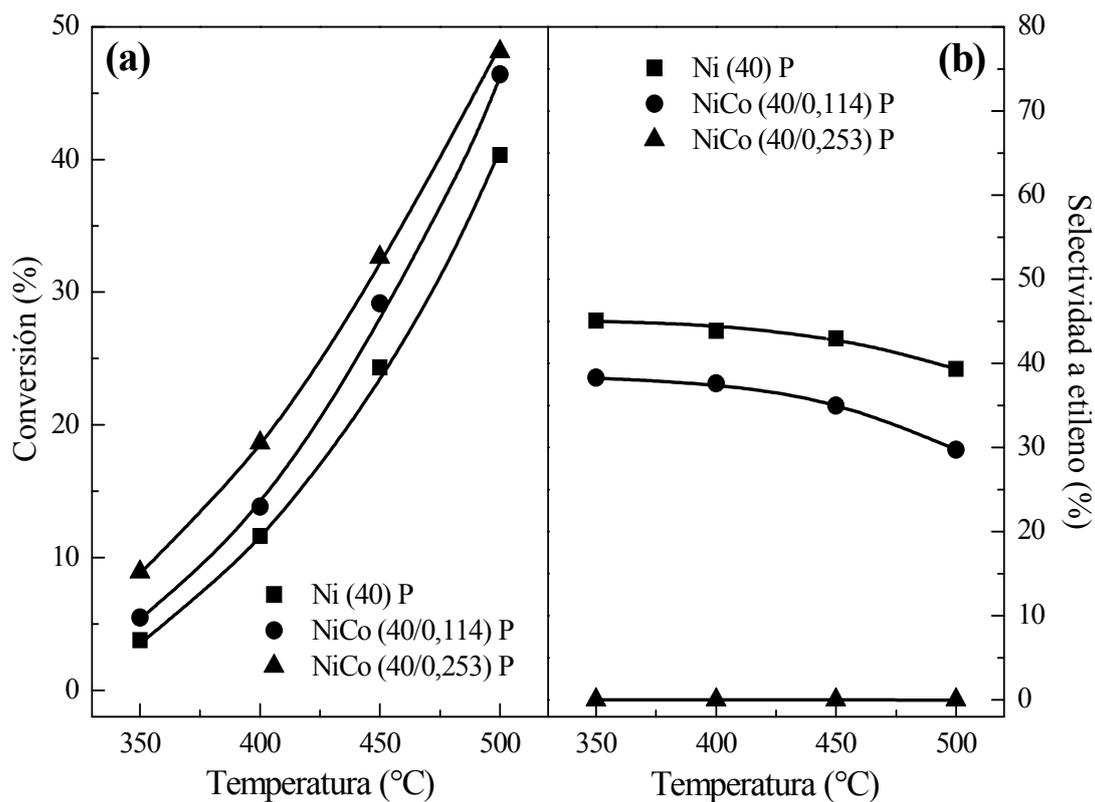


Figura 3.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo (40%p): conversión de etano (a) y selectividad a etileno (b).

2.2.2. Níquel-Cobalto y Níquel-Vanadio: 25%p

Los sólidos con distintas relaciones atómicas de vanadio ($V/Ni = 0,114$ y $0,253$) mostraron niveles de conversión más bajos para la misma temperatura de reacción, comparados con Ni (25) P (Figura 3.3.a). Visto de otra manera, puede decirse que las curvas de actividad se desplazaron hacia mayores temperaturas para obtener niveles similares de conversión del hidrocarburo. La selectividad en ambos casos se encontró en valores intermedios, aunque la incorporación de la mayor carga de vanadio ($V/Ni = 0,253$) fue claramente perjudicial (Figura 3.3.b).

Por otro lado, el agregado de cobalto en esta serie de catalizadores con carga intermedia (25%p) tuvo un resultado equivalente a los que contienen mayor cantidad de fase activa (40%p). La presencia de este segundo metal produjo un moderado incremento en la actividad en las condiciones de evaluación. Simultáneamente se verificó un decrecimiento en la selectividad. Este efecto fue más notorio en el catalizador con mayor proporción de cobalto ($Co/Ni = 0,253$) (Figura 3.3.b).

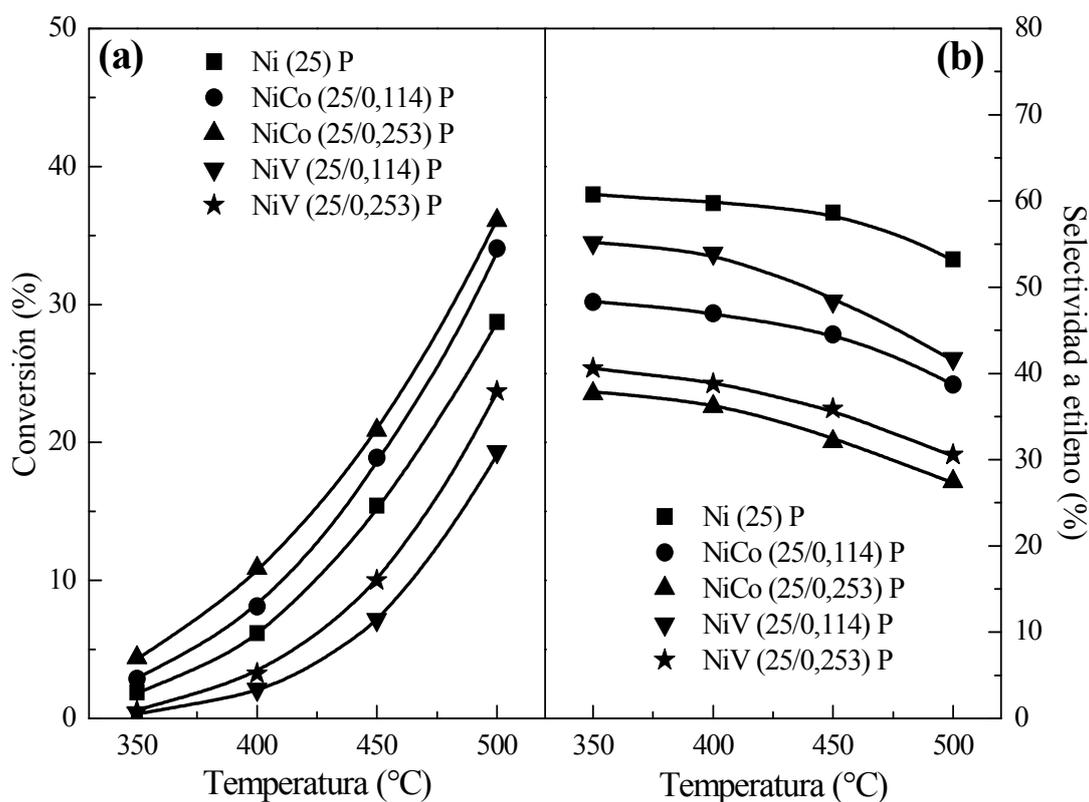


Figura 3.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo (25%p): conversión de etano (a) y selectividad a etileno (b).

2.2.3. Níquel-Cobalto y Níquel-Cerio: 15%p

La incorporación de cobalto a la formulación catalítica de menor carga metálica, y para ambas relaciones atómicas estudiadas, provocó un ligero aumento de la actividad (Figura 3.4.a).

La selectividad del catalizador monometálico resultó elevada, cercana a 75% en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, los sólidos que tienen cobalto presentaron menor selectividad. En el caso del catalizador con menor contenido del promotor (Co/Ni = 0,114) la disminución fue muy leve y fue significativa para la relación Co/Ni = 0,253 (Figura 3.4.b).

Estos resultados sugieren que los sitios activos formados en la formulación con alto contenido de cobalto favorecieron las reacciones de oxidación total. Esta hipótesis se discute en detalle en el *Capítulo 5* de esta Tesis.

Por otro lado, se encuentra reportado que la reactividad de los catalizadores con metales de transición (no nobles) podría ajustarse con un modelo tipo redox (Mars-van Krevelen) en el cual el oxígeno presente en la red del catalizador activa el enlace C-H y

es una especie clave en la reacción. De esta manera, se consume el oxígeno del sólido creándose una vacancia y reduciéndose el centro metálico activo que luego se reoxida por el oxígeno gaseoso. Los grupos OH, el oxígeno superficial y especialmente el oxígeno de red son las especies intermediarias más reactivas en este tipo de catalizadores. La etapa más lenta sería la activación del enlace C–H [21, 22].

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, realizando un análisis de la bibliografía existente y considerando las conocidas propiedades de intercambio de oxígeno que posee el óxido de cerio, se incorporó este lantánido como promotor del catalizador de óxido de níquel. El agregado de este segundo elemento en las dos proporciones estudiadas ($\text{Ce/Ni} = 0,114$ y $0,253$) condujo a un incremento de aproximadamente 100% en la conversión de etano, respecto al catalizador monometálico y en todo el rango de temperaturas analizado (Figura 3.4.a). A su vez, la selectividad disminuyó en forma importante con el aumento en la temperatura. Si se comparan ambas formulaciones níquel-cerio con las que contienen cobalto, esta disminución fue más pronunciada a medida que aumenta la temperatura y la diferencia se acentúa en los valores más altos (Figura 3.4.b).

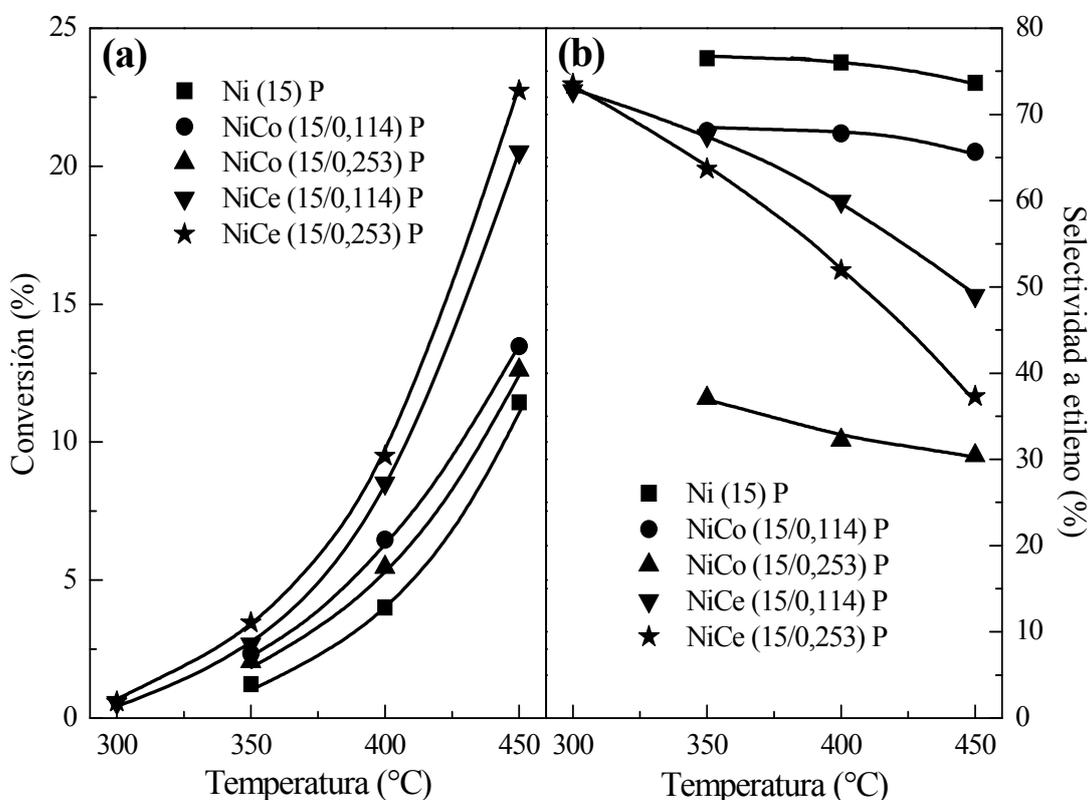


Figura 3.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo (15%p): conversión de etano (a) y selectividad a etileno (b).

3. Productividad de etileno

Para lograr una mejor interpretación del comportamiento catalítico, condensar la información en un parámetro único y extraer conclusiones más precisas sobre el desempeño de todos los catalizadores preparados, el rendimiento catalítico global se expresó en términos de productividad de etileno. Este valor tiene en cuenta la actividad y la selectividad a una determinada temperatura. Generalmente se informa como la cantidad de etileno producido (g_{Etileno}) por unidad de masa de catalizador (kg_{cat}) o por unidad de masa de metal activo (kg_{Ni}) y se calcula, como se indicó en el capítulo de actividades experimentales, mediante la ecuación (1):

$$P = F_{C_2H_6} \times X_{C_2H_6} \times S_{C_2H_4} \times 28 / M_{Ni} \quad (1)$$

donde $F_{C_2H_6}$ es el flujo molar de etano en mol/h , 28 (g/mol) es la masa molecular del etileno y M_{Ni} es la masa de níquel expresada en kg .

3.1 Catalizadores monometálicos: Níquel – 15, 25 y 40%p

La productividad de los catalizadores monometálicos a 450°C se representa en la Figura 3.5. Cuanto mayor es la carga de fase activa, la productividad de etileno por unidad de masa de Ni es menor. El marcado aumento en la conversión observado en las formulaciones con 40%p de metal respecto de los sólidos con menores cargas (25%p y 15%p) se compensa con la notoria caída en la selectividad (Figura 3.1). De esta manera, el resultado global conduce a que los catalizadores de menor carga alcancen una productividad de etileno por unidad de masa de metal activo más elevada (Figura 3.5).

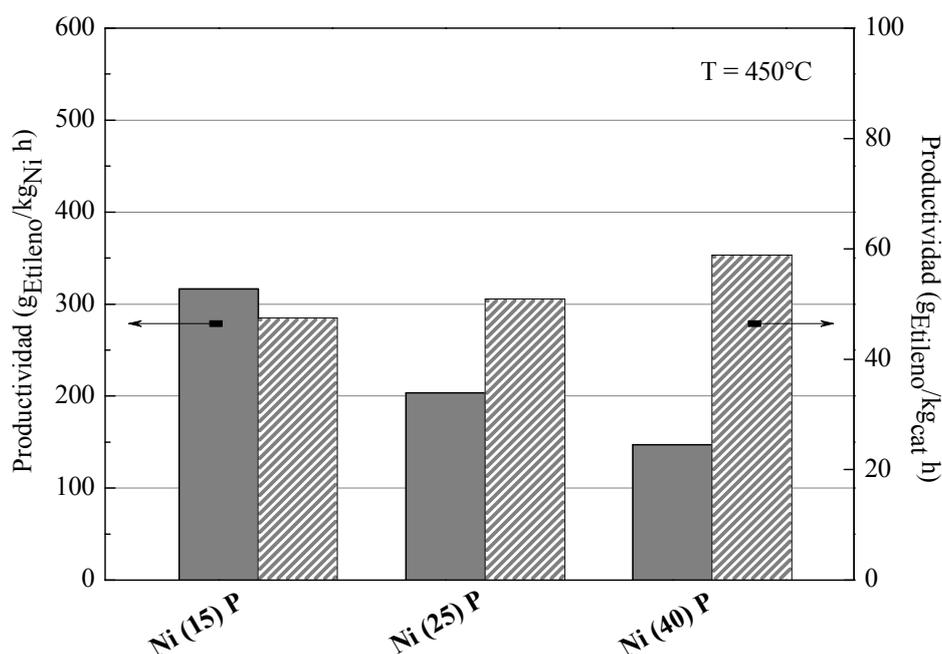


Figura 3.5. Productividad de etileno de los catalizadores en polvo (15, 25 y 40%p).

Por otro lado, la productividad de etileno por kg de catalizador es similar en todas las formulaciones, aún cuando la carga de metal activo es 40%p frente a los sólidos que contienen 15%p.

3.2. Catalizadores bimetalicos: Incorporación de promotores

3.2.1. Níquel-Cobalto: 40%p

La incorporación de cobalto con relación $\text{Co/Ni} = 0,114$ produjo un incremento cercano al 10% en la productividad de etileno por kg_{Ni} respecto a la formulación monometálica, mientras que la productividad resultó nula para el catalizador con agregado de mayor cantidad de promotor NiCo (40/0,253) P para el cual el único producto detectado fue dióxido de carbono (Figura 3.6).

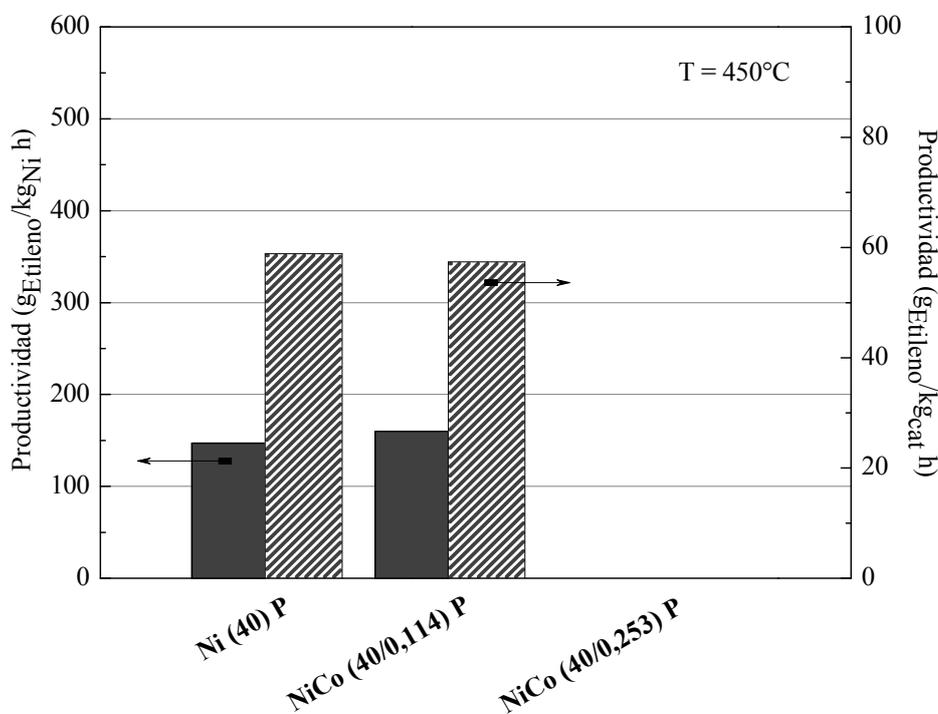


Figura 3.6. Productividad de etileno de los catalizadores en polvo (40%p).

3.2.2. Níquel-Cobalto y Níquel-Vanadio: 25%p

La productividad de etileno por kg de níquel mostró un leve incremento en el catalizador con relación $\text{Co/Ni} = 0,114$ mientras que el agregado del cobalto en relación $\text{Co/Ni} = 0,253$ tuvo un efecto opuesto.

Por otra parte, la combinación níquel-vanadio para las relaciones $\text{V/Ni} = 0,114$ y $\text{V/Ni} = 0,253$ reflejó valores de productividad menores en un 59% y 51% respectivamente, comparado con el catalizador monometálico (Figura 3.7).

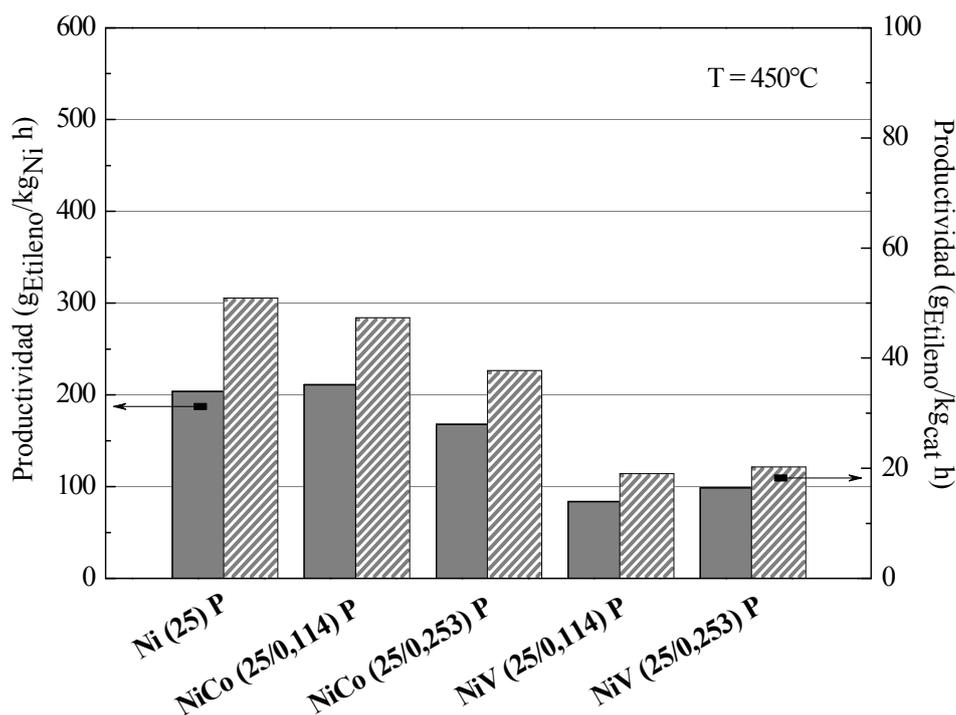


Figura 3.7. Productividad de etileno de los catalizadores en polvo (25%p).

3.2.3. Níquel-Cobalto y Níquel-Cerio: 15%p

La productividad de etileno por unidad de masa de níquel obtenida con las muestras en polvo fue similar a los valores reportados en la literatura para catalizadores de Ni soportados en alúmina [19].

La incorporación de cobalto en baja proporción ($\text{Co/Ni} = 0,114$) fue efectiva para aumentar la productividad, lográndose un incremento cercano al 15%. Por el contrario, para la relación $\text{Co/Ni} = 0,253$ disminuyó 46%.

El agregado de cerio al catalizador Ni (15) P fue notablemente beneficioso. El aumento respecto al sólido monometálico fue evidente para ambas formulaciones: 52% para $\text{Ce/Ni} = 0,114$ y 62% para $\text{Ce/Ni} = 0,253$ (Figura 3.8).

Es importante mencionar que en todas las demás temperaturas de reacción estudiadas (300, 350 y 400°C) y para todos los sólidos preparados, los resultados obtenidos mostraron la misma tendencia.

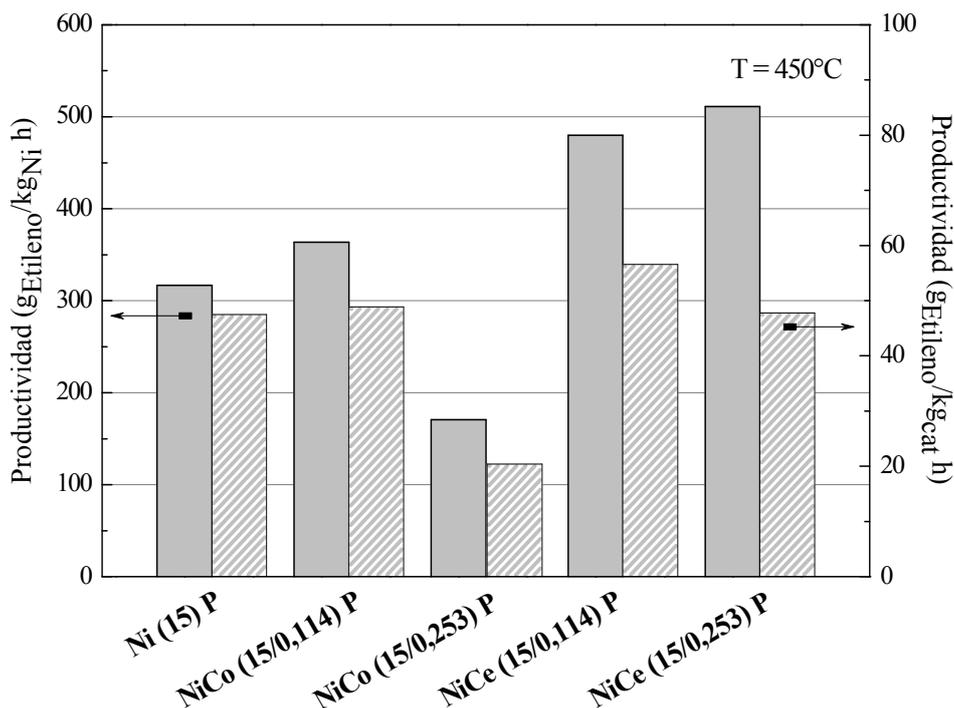


Figura 3.8. Productividad de etileno de los catalizadores en polvo (15%p).

4. Conclusiones

La conversión de etano depende de la carga metálica. Cuanto mayor es la carga de metal activo, mayor es la actividad catalítica.

La selectividad disminuye con el aumento en la temperatura de reacción. Esta tendencia se observó en todas las formulaciones preparadas. Sin embargo, el comportamiento de este parámetro fue diferente y dependiente de la composición del sólido.

El agregado de promotores modifica en forma importante el comportamiento catalítico:

- El *cobalto* tiene un efecto promotor sobre la actividad catalítica. Cuando se agrega en baja cantidad (Co/Ni = 0,114) resulta ligeramente beneficioso para incrementar la productividad de etileno. Este efecto es evidente cuando la carga metálica total es baja (15%p).

- El *vanadio*, en cambio, tiene un efecto negativo sobre la actividad y sobre la productividad. Si bien la selectividad se mantiene en valores intermedios, la caída en la actividad es muy marcada, lo que redunda finalmente en una baja productividad.

- El *cerio* favorece notablemente la actividad a expensas de una caída leve en la selectividad a bajas temperaturas para cargas metálicas de 15%p. No obstante, a elevadas temperaturas la selectividad decrece en forma más pronunciada que para los demás catalizadores. Como efecto adicional, el agregado de este elemento permite bajar la temperatura de operación. En consecuencia, la productividad de etileno se incrementa en forma significativa luego de su incorporación a la formulación en comparación con el sólido monometálico.

Los sólidos con menor carga metálica total (15%p) presentaron los mejores valores de productividad de etileno referida por unidad de masa de metal activo (Ni).

En base a estos resultados y a la posible aplicabilidad en sistemas estructurados, los catalizadores que se dispondrán en los distintos sustratos para estudiar su comportamiento serán los de 15%p, con agregado de cobalto o cerio como promotores y con ambas relaciones atómicas.

5. Referencias

- [1] T. Ren, M. K. Patel, K. Blok; *Energy* 33 (2008) 817.
- [2] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola; *Catalysis Today* 127 (2007) 113.
- [3] M. Y. Sinev; *Journal of Catalysis* 216 (2003) 468.
- [4] S. T. Oyama, A. M. Middlebrook, G. A. Somorjai; *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 5029.
- [5] P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo; *Catalysis Today* 61 (2000) 317.
- [6] K. Sakitani, K. –I. Nakamura, N. –O. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki; *Journal of the Japan Petroleum Institute* 53 (2010) 327.
- [7] L. Čapek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulánek, L. Vradman, G. Košová–Kuečřová, P. Čičmanec, P. Knotek; *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 99.
- [8] P. Concepción, T. Blasco, J. M. López Nieto, A. Vidal–Moya, A. Martínez–Arias; *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 215.
- [9] B. Solsona, T. Blasco, J. M. López Nieto, M. L. Peña, F. Rey, A. Vidal–Moya; *Journal of Catalysis* 203 (2001) 443.
- [10] L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smoláková, H. Sheng–Yang, P. Čičmanec; *Catalysis Today* 141 (2009) 282.
- [11] C. –Y. Kao, K. –T. Huang, B. –Z. Wan; *Industrial Engineering Chemical Research* 33 (1994) 2066.
- [12] P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, J. Pérez–Pariente; *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 17.
- [13] P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Mifsud, J. Pérez–Pariente; *Applied Catalysis A: General* 151 (1997) 373.
- [14] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, G. A. Martin; *Applied Catalysis A: General* 163 (1997) 227.
- [15] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180 (2002) 293.
- [16] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie; *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 143.
- [17] K. –I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 144.
- [18] L. Čapek, L. Vaněk, J. Adam, L. Smoláková; *Proceedings of 4th International FEZA Conference*, A. Gédéon, P. Massiani, F. Babonneau (Editors), 2008.

- [19] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou; *Journal of Catalysis* 231 (2005) 159.
- [20] B. Solsona, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, M. I. Vázquez, J. M. López Nieto; *Topics in Catalysis* 52 (2009) 751.
- [21] H. H. Kung; *Advances in Catalysis* 40 (1994) 1.
- [22] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi; *Catalysis Today* 49 (1999) 453.

Capítulo 4

*Sustratos estructurados y
obtención del cubrimiento
de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Capítulo 4

1. Introducción

Los materiales con los que se fabrican las espumas metálicas son, en general, aluminio [1, 2], níquel [3-5], cobre [6] y aleaciones tales como bronce [7], Ni-Fe [8], Ni-Cr, Ni-Cr-Al [9, 10] o acero inoxidable [11, 12]. Las ventajas de utilizar este tipo de materiales están relacionadas con la posibilidad de construcción de estructuras con diferentes diseños y elevados coeficientes de transferencia de materia y energía. Además, el régimen de flujo turbulento que se genera permite una mezcla más eficiente de los reactivos y el aumento de la dispersión axial y radial.

El acero inoxidable se presenta como una alternativa interesante debido a su resistencia mecánica, gran volumen de producción, soldabilidad y costo moderado. Cuando este material se somete a temperaturas elevadas se producen modificaciones en la composición y la morfología de la superficie, debido a la migración de algunos elementos del núcleo metálico a la superficie produciéndose una pasivación superficial a través de la formación de una capa de óxidos. Esta nueva capa reduce la segregación de los componentes de la matriz hacia la capa catalítica, disminuyendo la interacción espuma-soporte [13] y confiere rugosidad a la superficie, favoreciendo la fijación de formulaciones catalíticas [14, 15]. Ambos efectos intervienen significativamente sobre el anclaje y la calidad del cubrimiento catalítico.

La naturaleza de la capa de óxido producida por los tratamientos a alta temperatura depende, entre otros factores, de la composición del metal de la espuma original. En el caso de la aleación Fe-Cr-Al, se forma una capa de Al_2O_3 [16-18], mientras que para acero inoxidable AISI 304 se obtiene una capa rica en óxidos de cromo [15, 19].

En el presente capítulo se exponen los resultados relacionados al estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de calcinación sobre la composición química y la morfología de la superficie metálica de espumas de acero inoxidable AISI 314 de 50 y 60 poros por pulgada lineal (o *pores per inch* – ppi). Además, se presenta el estudio de la deposición de una película de alúmina utilizada como soporte catalítico sobre las

espumas metálicas y la incorporación de platino como fase activa para la reacción test de oxidación de monóxido de carbono.

Los cambios químicos y morfológicos en la superficie del sustrato así como el catalizador obtenido se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopía Láser Raman (LRS). En la evaluación catalítica se utilizó Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar los reactivos y productos.

2. Resumen de las actividades experimentales

2.1. Tratamiento del sustrato

Las espumas de acero inoxidable AISI 314 (*Porvair*[®] *Advanced Materials*) se cortaron en cilindros de ~1 cm de diámetro (Figura 4.1.a). Para el análisis de Difracción de Rayos X se seccionaron en forma placas (2,5 cm × 2,5 cm × 0,5 cm) y se comprimieron para obtener bloques de forma aproximadamente cuadrada (Figura 4.1.c). El tamaño de las celdas se expresa en número de poros por pulgada lineal (ppi).

Como se desarrolló en el *Capítulo 2*, las espumas de 50 y 60 ppi ya cortadas se lavaron en un baño ultrasónico durante 30 minutos en agua desionizada y luego durante 30 min en acetona, con el objetivo de eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas. Posteriormente se secaron en estufa a 120°C.

En una primera parte del estudio se evaluó el efecto de la temperatura de tratamiento en las espumas de 60 ppi. Para ello se sometieron diferentes piezas a 850, 900, 950, 1000 y 1050°C durante 20 h.

En la segunda etapa se analizó el efecto del tiempo de calcinación, sometiendo espumas de 50 y 60 ppi a 900°C durante 1, 2, 5, 10, 20 y 30 h.

Para todos los tratamientos la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 5°C/min en aire estático.

2.2. Deposición del soporte e incorporación del metal activo

La deposición del soporte se realizó por inmersión del sustrato en una suspensión de alúmina coloidal (*Nyacol*[®] AL20DW).

El platino se agregó por impregnación con la solución del precursor metálico, se calcinó en aire a 500°C durante 1 h y se redujo en corriente de H_2 diluido a 350°C durante 2 h.

3. Caracterización fisicoquímica y morfológica

La composición del acero inoxidable AISI 314 utilizado en este trabajo se verificó por análisis de la energía dispersiva de Rayos X y fue consistente con lo reportado por Goodwin et al. para este material (Tabla 4.1) [20].

Tabla 4.1. Composición del acero inoxidable utilizado.^a

Elemento (%p)	Carbono (C)	Silicio (Si)	Manganeso (Mn)	Cromo (Cr)	Níquel (Ni)
EDX	-	2	1	21	19
Ref. [20]	≤ 0,2	1,5-2,5	≤ 2	24-26	19-22

^a Balance Fe.

Luego de la aplicación de los tratamientos térmicos el color de las espumas se modificó, debido a los cambios ocurridos en la composición química superficial (Figura 4.1.a y 4.1.b).

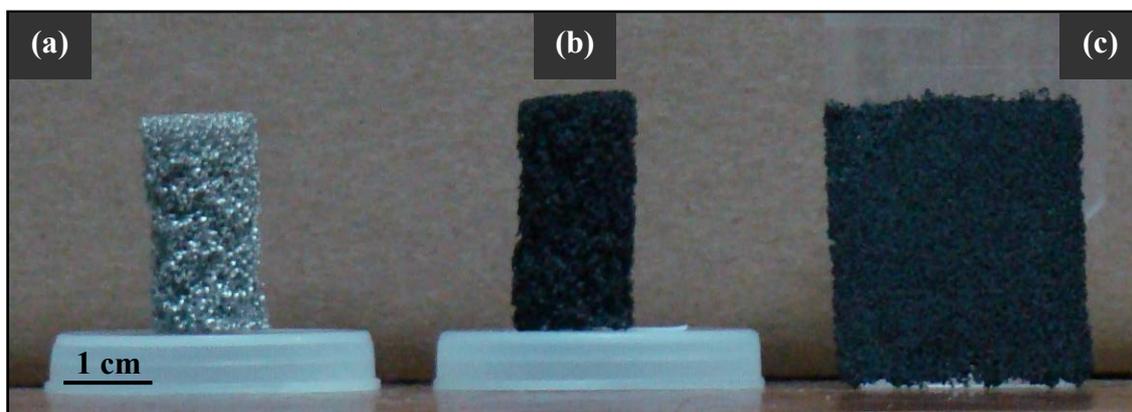


Figura 4.1. Detalle de las espumas antes (a) y después del tratamiento térmico (b). Placa tratada térmicamente para caracterización (c).

3.1. Efecto de la temperatura de tratamiento sobre la morfología y composición química en espumas de 60 ppi

La morfología global de la espuma metálica original presenta celdas abiertas poliédricas interconectadas por fibras sólidas. El tamaño promedio de los poros y de las

fibras resultó de 385 y 81 μm respectivamente, calculados por microscopía óptica (Figura 4.2).

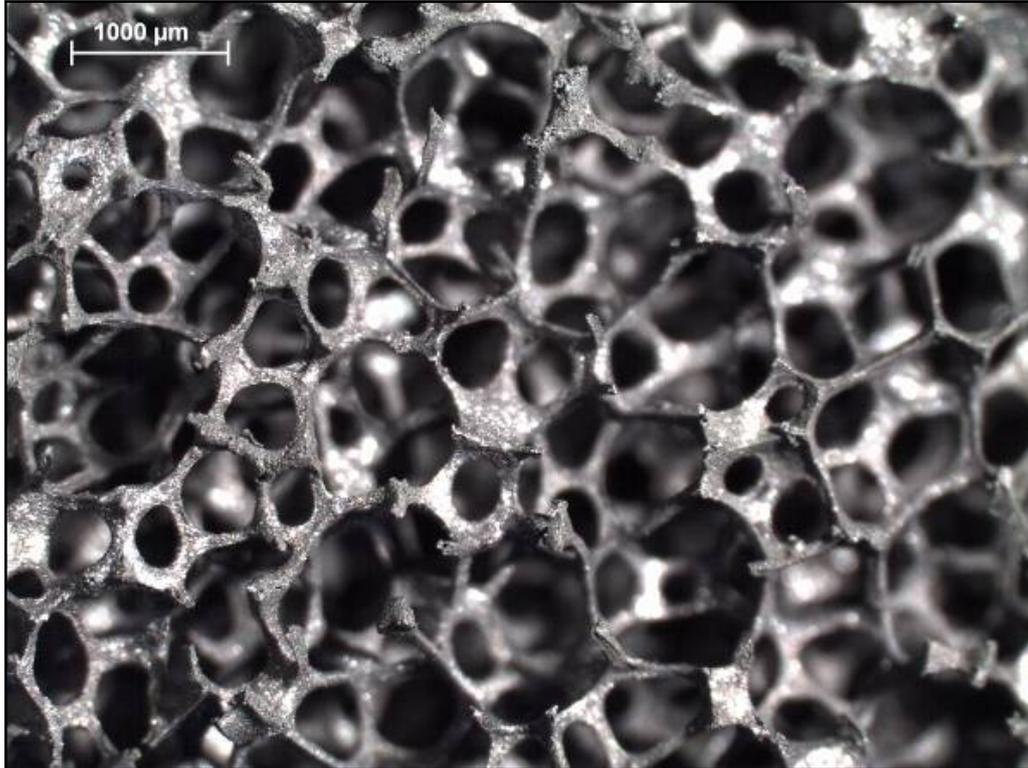


Figura 4.2. Detalle las ventanas o poros y las fibras de una espuma de 60 ppi obtenida con un microscopio óptico.

La superficie de las paredes de la espuma sin tratar muestra, en general, una apariencia lisa, con pocas irregularidades y algunos poros pequeños con tamaño promedio de aproximadamente 5 μm , calculado por microscopía electrónica (Figura 4.3).

En todas las espumas, luego del tratamiento, se observó un incremento de peso respecto al original, siendo mayor cuanto más elevada fue la temperatura de calcinación (Tabla 4.2). Este aumento fue de 1,60% para la menor temperatura (850°C) y mucho más importante para la temperatura más alta (22,50% a 1050°C). Este fenómeno está asociado a la migración de algunos componentes metálicos hacia la superficie que reaccionan con el oxígeno del aire, generando una capa de óxido protectora [18, 21].

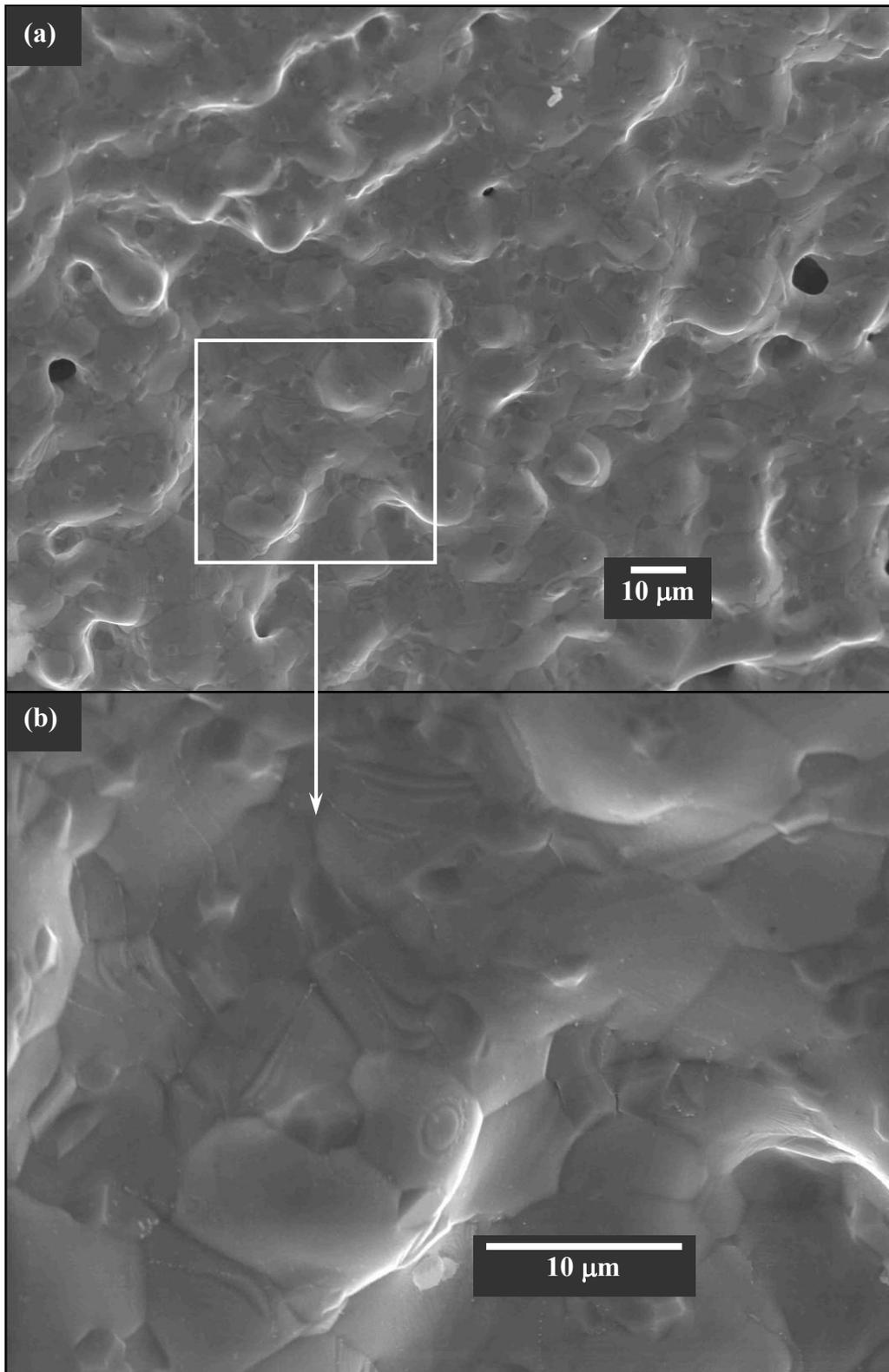


Figura 4.3. Superficie de una espuma de 60 ppi sin tratamiento.

Tabla 4.2. Efecto de la temperatura de tratamiento sobre las propiedades de las espumas de 60 ppi.^a

Temperatura (°C)	850	900	950	1000	1050
Ganancia en peso (%)	1,60	2,50	5,00	15,90	22,50
Espesor (μm)	<1	1-1,5	1-2	1,5-3	1,5-3
Adherencia (%) ^b	0,15	0,10	0,30	0,30	0,50

^a Tiempo de calcinación: 20 h.

^b Pérdida de masa (respecto a la masa total) luego de someter la espuma a ultrasonido durante 60 min.

El aspecto general de la espuma después de los tratamientos a diferentes temperaturas se conserva, sin embargo, se producen cambios superficiales importantes. En todos los casos, se puede visualizar claramente la formación de cristales con morfología irregular y orientación aleatoria, aunque la forma predominante es la octaédrica. Los cristales cubren toda la superficie de la pared produciendo una capa mayormente homogénea (Figura 4.4).

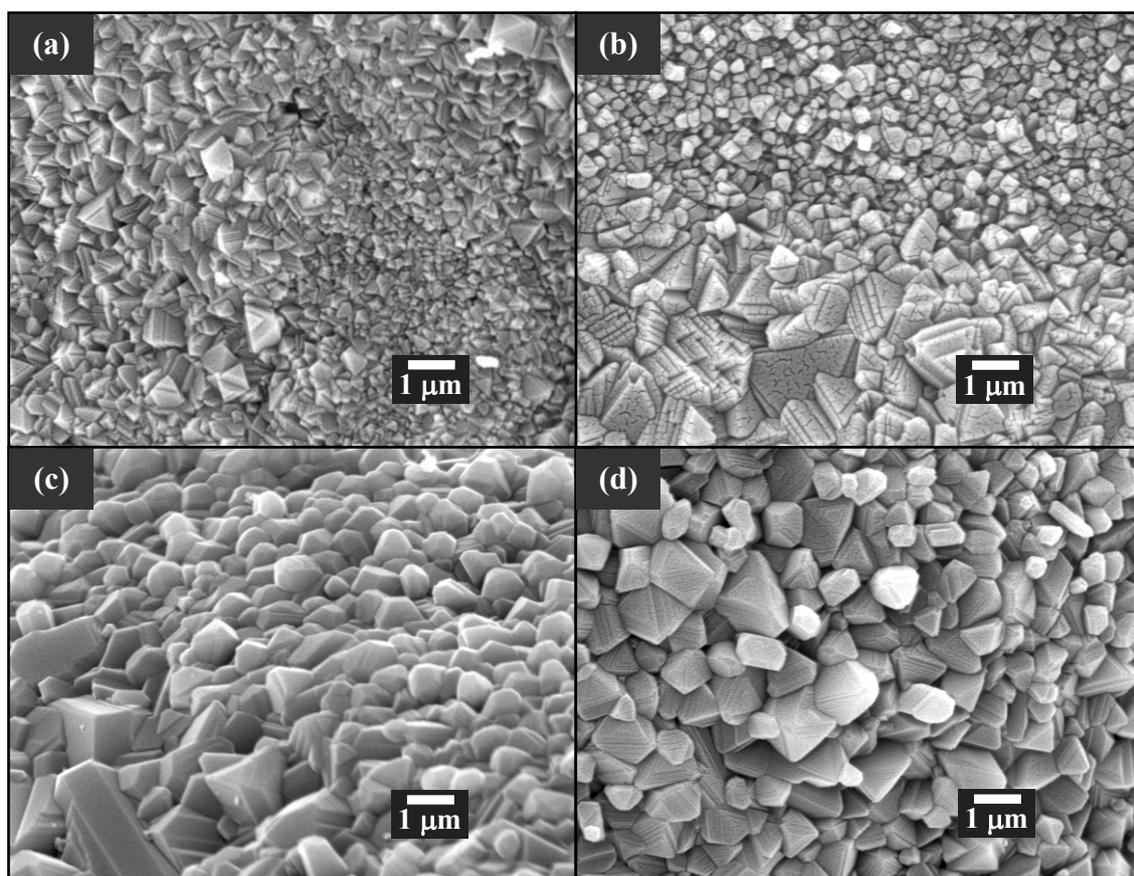


Figura 4.4. Superficie de una espuma de 60 ppi tratada durante 20 h a diferentes temperaturas: 850°C (a), 950°C (b), 1000°C (c) y 1050°C (d).

El aumento de la temperatura condujo al crecimiento del tamaño medio de cristales, siendo de alrededor de $1,2\ \mu\text{m}$ para las muestras tratadas a 900°C (Tabla 4.2). La mayor estabilidad mecánica se observó cuando las espumas se trataron a esa temperatura. No obstante, los resultados del test de adherencia indicaron que la pérdida de masa fue muy baja y se mantuvo siempre menor al 1% para todas las temperaturas analizadas.

En todos los casos se notó la formación de ondulaciones o “*blisters*” a lo largo de toda la estructura (Figura 4.5) y se visualizaron también algunas pequeñas áreas desprovistas de la capa formada. La magnitud de estos dos efectos fue creciente con el aumento de la temperatura de calcinación.

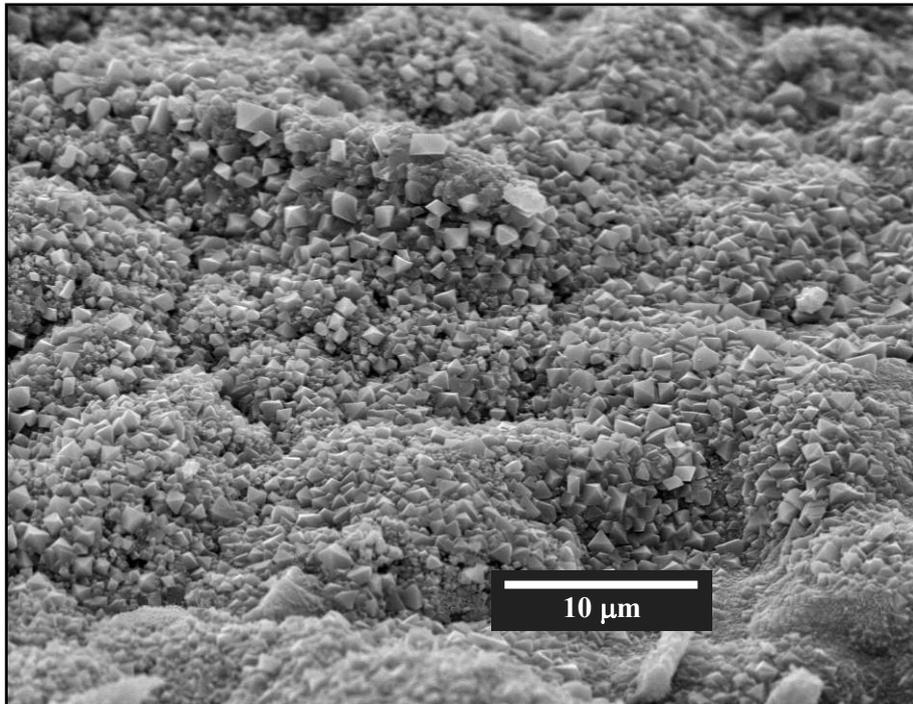


Figura 4.5. Vista superficial de los “blisters” formados durante el tratamiento térmico. Imagen de una espuma de 60 ppi tratada durante 20 h a 900°C .

La generación de “blisters” ocurre principalmente durante el proceso de enfriamiento, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica del acero inoxidable base y la nueva capa de óxidos formada durante la calcinación. Esta diferencia origina que estos materiales en contacto se contraigan de manera diferente. En el rango de temperaturas estudiado dicho coeficiente es siempre menor para la capa formada que el correspondiente a la aleación [15].

La formación de “blisters” y el número de zonas con desprendimientos de la película producida aumentó significativamente a temperaturas de calcinación superiores a 900°C. En las espumas tratadas a 950°C se observó una mayor presencia de sectores descubiertos, principalmente cerca de los bordes de las fibras (Figura 4.6.b). Sin embargo, los tratamientos a 1000°C y a 1050°C ocasionaron que esas áreas se extendieran hacia el centro del material metálico y que el aspecto de los cristales en las zonas de borde se asemeje al de un metal sinterizado (Figuras 4.6.c y 4.6.d).

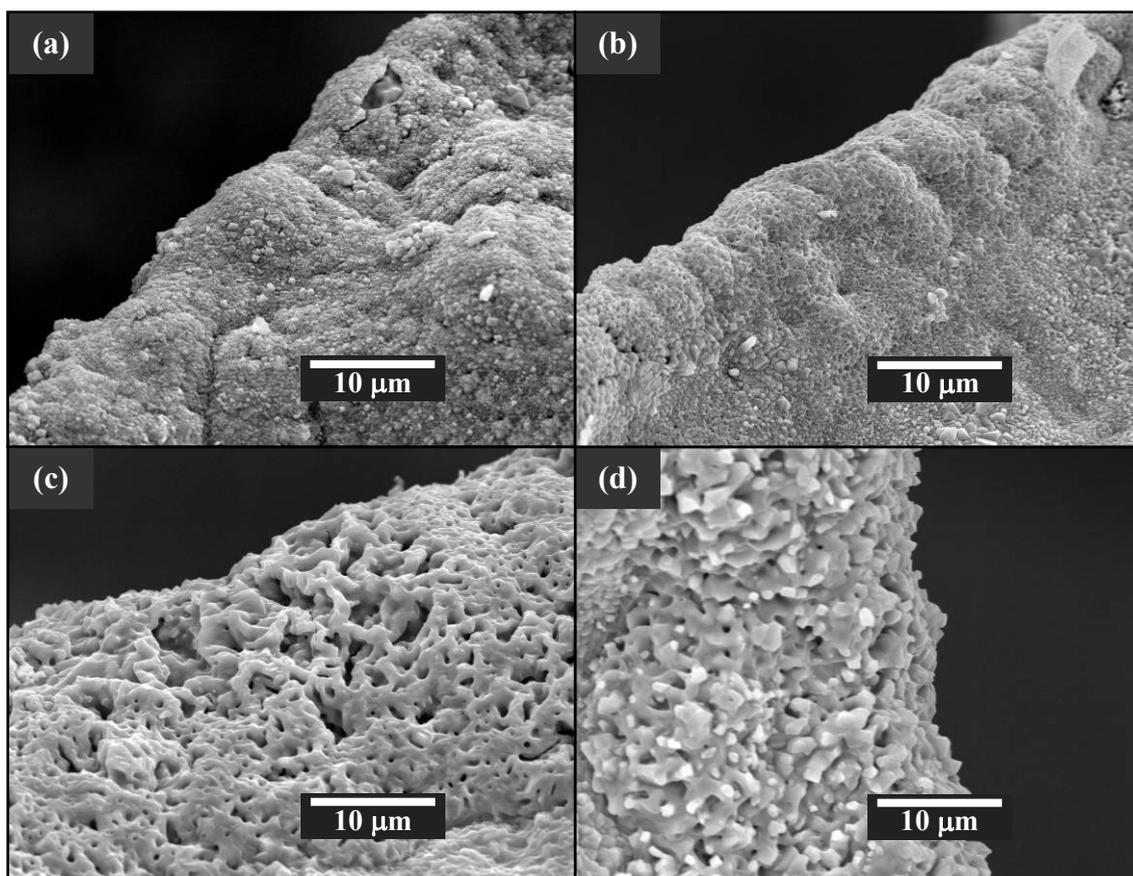


Figura 4.6. Zona de bordes de una espuma de 60 ppi tratada a durante 20 h a diferentes temperaturas: 850°C (a), 950°C (b), 1000°C (c) y 1050°C (d).

La adhesión de la capa de óxidos metálicos resultó dependiente de la temperatura de calcinación aplicada. En efecto, a 900°C se logró una adecuada combinación de rugosidad superficial, espesor y adherencia de la capa formada, lo que concuerda con lo reportado recientemente para monolitos metálicos [18].

Los datos de microanálisis químico elemental (EDX) se tomaron en dos zonas diferentes: “Zona 1”, localizada en el centro del material metálico y “Zona 2”, situada en la parte externa de la estructura (próxima a los bordes de la espuma). En esta última

zona, el análisis se realizó en los sectores desprovistos de la capa formada. La localización espacial de las zonas analizadas se representa en la Figura 4.7.

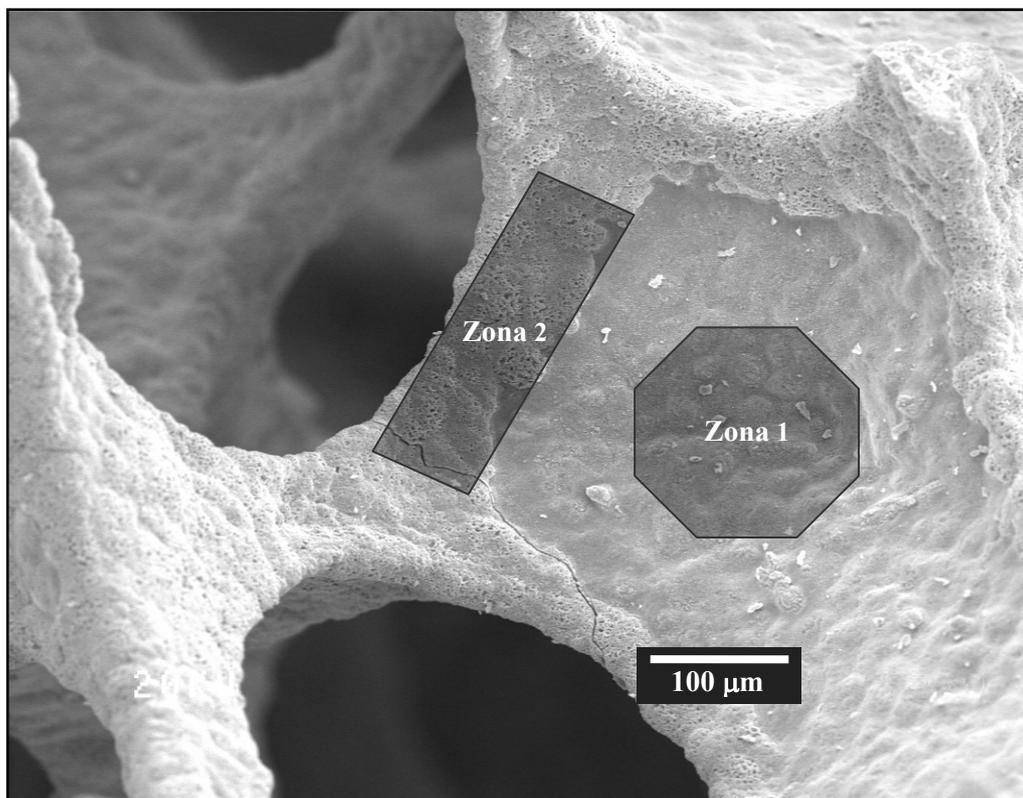


Figura 4.7. Identificación de las zonas estudiadas por microanálisis químico elemental.

Los porcentajes en peso de los distintos elementos detectados, en función de la temperatura de calcinación, se presentan en la Figura 4.8. En la Zona 1, el porcentaje en peso de cromo muestra una curva con un máximo para la espuma tratada a 950°C (Figura 4.8.a). A temperaturas más altas se observa una ligera disminución de este metal, posiblemente ocasionada por la rotura y/o desprendimiento de la capa de óxido que dejaría al descubierto una delgada película de óxidos rica en hierro. Esta sub-capa actuaría como una interfase entre la capa de óxido y los componentes metálicos de la espuma base, en concordancia con lo reportado por Buscail y Karimi [22, 23].

El enriquecimiento en Fe para las muestras tratadas a 1000 y 1050°C se relaciona con la presencia de la sub-capa, ocasionada por el desprendimiento de la película de óxidos de cromo. Específicamente, el análisis en las zonas descubiertas

indica que el porcentaje promedio de hierro alcanza valores de alrededor de 73% (Zona 2) frente al 5% que corresponde a la capa rica en óxido de cromo (Zona 1) (Figura 4.8).

Por otro lado, en la Zona 1 el porcentaje de manganeso se incrementa ligeramente con el aumento de la temperatura de calcinación. Es esperable que este elemento reaccione con cromo para producir un compuesto tipo espinela.

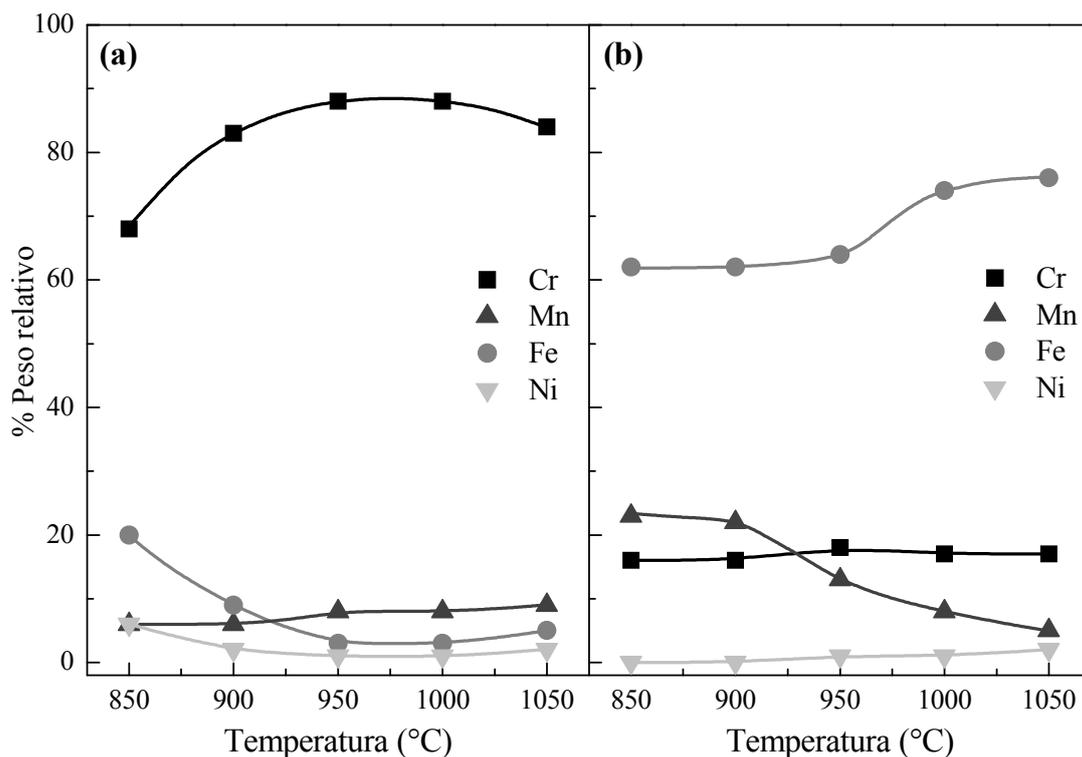


Figura 4.8. Resultados de EDX para las muestras tratadas a diferentes temperaturas: Zona 1 (a) y Zona 2: áreas desprovistas de recubrimiento (b).

Las fases cristalinas formadas durante los tratamientos, se identificaron mediante Difracción de Rayos X. Los patrones de difracción obtenidos sobre las muestras tratadas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.9, en la cual se incluye el de la espuma original para comparación.

El acero original presentó las señales características de la matriz de la aleación austenítica (2θ : $43,6^\circ$; $50,8^\circ$ y $74,7^\circ$ – JCPDS 33-397) (Figura 4.9.a).

Estas señales también se observaron, en mayor o menor medida, en todos los difractogramas obtenidos (Figura 4.9.b-f), lo que indica que el núcleo de la aleación (la

fase austenita) se conserva después de la calcinación a diferentes temperaturas en diferentes grados.

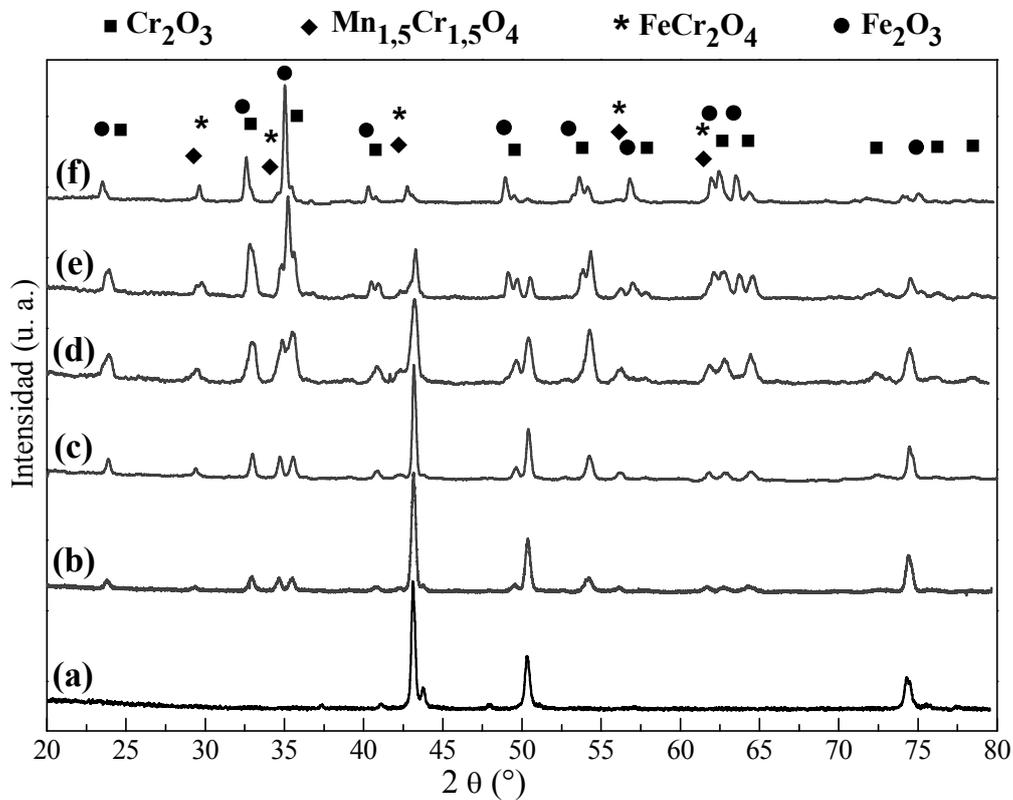


Figura 4.9. Difractogramas de las muestras tratadas a diferentes temperaturas: acero original AISI 314 (a), 850°C (b), 900°C (c), 950°C (d), 1000°C (e) y 1050°C (f).

Para las espumas con tratamientos a 850°C y 900°C (Figura 4.9.b y c), la intensidad de estas señales es aproximadamente constante y es similar a la que posee la estructura original. Esto sugiere que el espesor de la capa de óxido es relativamente bajo (alrededor de 1 μm según la información aportada por microscopía electrónica, Tabla 4.2). Sin embargo, en las muestras calcinadas a 1000 y 1050°C se encontró una marcada disminución en las señales del acero base. Esto indicaría que además de aumentar el espesor de la capa de óxidos habría una pérdida importante del núcleo de aleación austenítica, con la formación de compuestos ricos en hierro (Figura 4.9.e y f).

Las fases formadas en la capa de óxido generada durante el tratamiento a diferentes temperaturas se asociaron a las señales adicionales observadas en los difractogramas (Figura 4.9.b-f). Estos picos se atribuyen a óxido de cromo III (Cr_2O_3 – JCPDS 38-1479), a estructuras mixtas tipo espinela compuestas por cromo-manganeso

($\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$ – JCPDS 33-892) y cromo-hierro (FeCr_2O_4 – JCPDS 34-140) y a óxido de hierro III (Fe_2O_3 – JCPDS 33-664).

Al comparar las intensidades de los picos para las muestras calcinadas a temperaturas inferiores a 950°C puede observarse la formación de una capa de óxido rica en cromo. En esta capa la fase principal es Cr_2O_3 , con una importante contribución de los compuestos tipo espinela.

A medida que la temperatura de calcinación aumenta ($\geq 950^\circ\text{C}$), las señales asignadas a Fe_2O_3 se observan en forma más clara. Esta fase se presenta como un componente importante para las muestras tratadas a 1000 y 1050°C . Este resultado, junto con la marcada disminución de las señales de la aleación austenítica, sugieren que en cierto grado se produce la oxidación parcial del núcleo metálico.

Los espectros Láser Raman obtenidos para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.10. En todos los casos se pueden distinguir las frecuencias vibracionales correspondientes al óxido de cromo III en 615 , 530 - 570 , 360 y 310 cm^{-1} y las señales características de las espinelas, $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$ y FeCr_2O_4 , en el intervalo de 685 - 675 cm^{-1} .

El hombro en la región de 660 - 610 cm^{-1} está asociado a algunos tipos de óxido de hierro (FeO – óxido de hierro II y Fe_3O_4 – óxido de hierro II-III o magnetita).

En las zonas desprovistas de la capa de óxidos formada durante la calcinación se observaron señales claras en las regiones de 613 - 608 , 500 , 414 - 408 y 300 - 288 y 240 - 220 cm^{-1} atribuidas a óxido de hierro III (Fe_2O_3 – óxido de hierro III o hematita). Estas señales resultan ser claramente visibles e importantes en intensidad, en concordancia con la formación de la sub-capas rica en este elemento (Figura 4.10.f).

En resumen, la información obtenida a partir de los espectros LRS de las fases formadas está de acuerdo con los resultados de XRD, SEM y EDX. Durante los tratamientos de las espumas a alta temperatura se producen dos capas, una externa rica en óxidos de cromo y otra situada por debajo de ésta, rica en óxido de hierro [22, 23].

El grado de adherencia de la capa externa y la preservación de núcleo austenítico de la aleación se ven afectadas cuando la temperatura de tratamiento supera los 900°C .

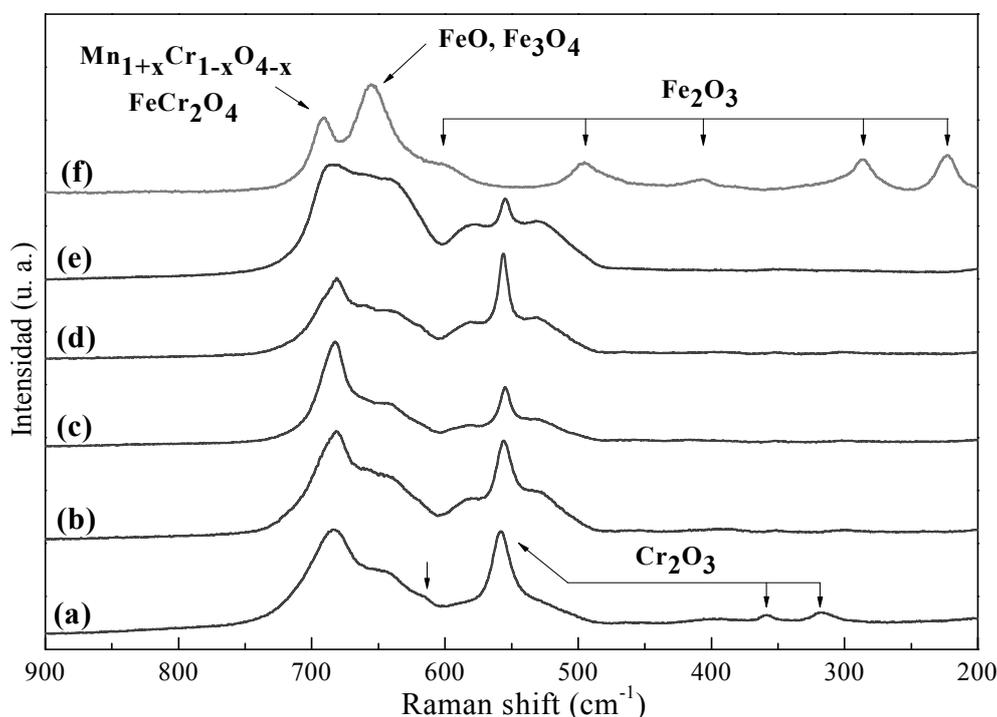


Figura 4.10. Espectros Raman para las muestras tratadas a diferentes temperaturas: 850°C (a), 900°C (b), 950°C (c), 1000°C (d), 1050°C (e) y espectro de un área descubierta (f).

3.2. Efecto del tiempo de calcinación a 900°C sobre la morfología y composición química en espumas de 50 y 60 ppi

Para estudiar el efecto del tiempo de calcinación en la formación y estabilidad de la capa producida en las estructuras, se calcinaron a 900°C espumas de 50 y 60 ppi durante 1, 2, 5, 10, 20 y 30 h.

La espuma metálica original de 50 ppi presenta celdas con ventanas de tamaño promedio de 446 μm y fibras de 92 μm , calculados por microscopía óptica (Figura 4.11). Estos valores son ligeramente mayores a los de la espuma de 60 ppi (poros de 385 μm y fibras de 81 μm) lo que confirma que los poros son más grandes y las fibras más gruesas.

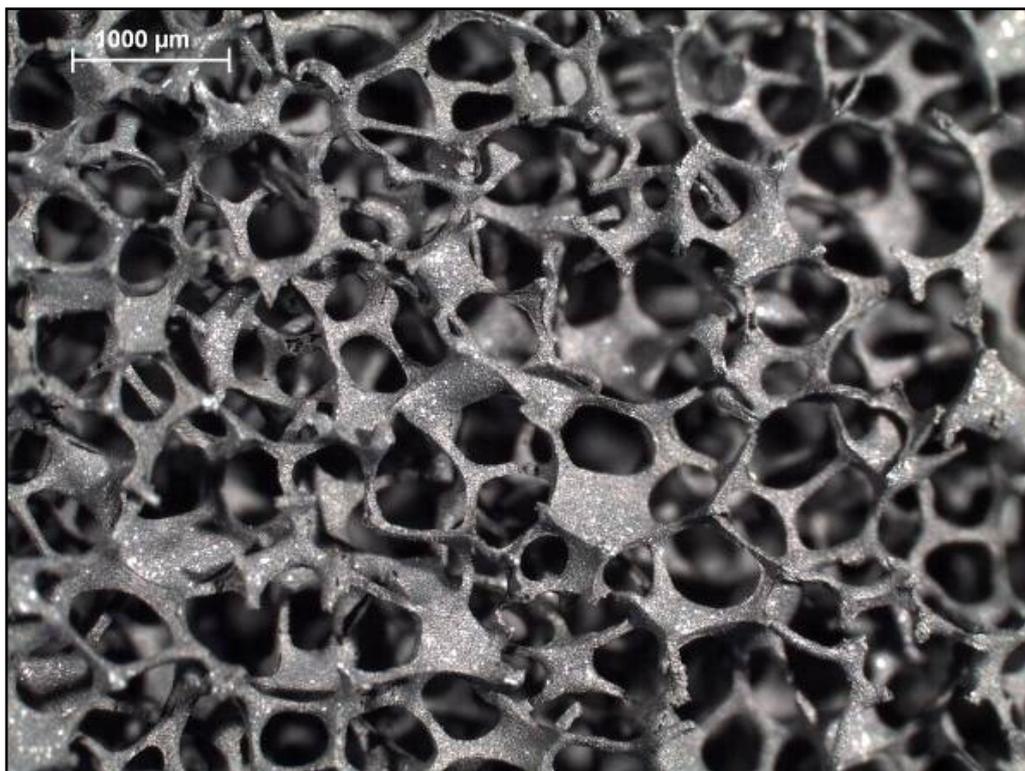


Figura 4.11. Detalle las ventanas o poros y las fibras de una espuma de 50 ppi obtenida con un microscopio óptico.

La superficie de las paredes sin tratamiento tiene una apariencia lisa, con pocas irregularidades y algunos orificios pequeños con un tamaño medio de $5\ \mu\text{m}$ aproximadamente (Figura 4.12).

El tiempo de calcinación a 900°C provoca cambios notables en el aspecto de la superficie de las espumas metálicas y también en los valores de ganancia de peso para ambas estructuras, el espesor de la capa formada y su adherencia (Tabla 4.3).

Los resultados indican que con el aumento del tiempo de calcinación se incrementa también la ganancia en peso. Sin embargo, la espuma con poros más pequeños (60 ppi) muestra, para todos los tiempos de calcinación, menor ganancia en peso que en el caso de la espuma con 50 ppi. Esto sugiere que en la estructura de 60 ppi, comparada con la de 50 ppi, la combinación de una mayor superficie externa y principalmente la presencia de fibras más delgadas controlaría el desarrollo de la capa rica en óxidos de cromo.

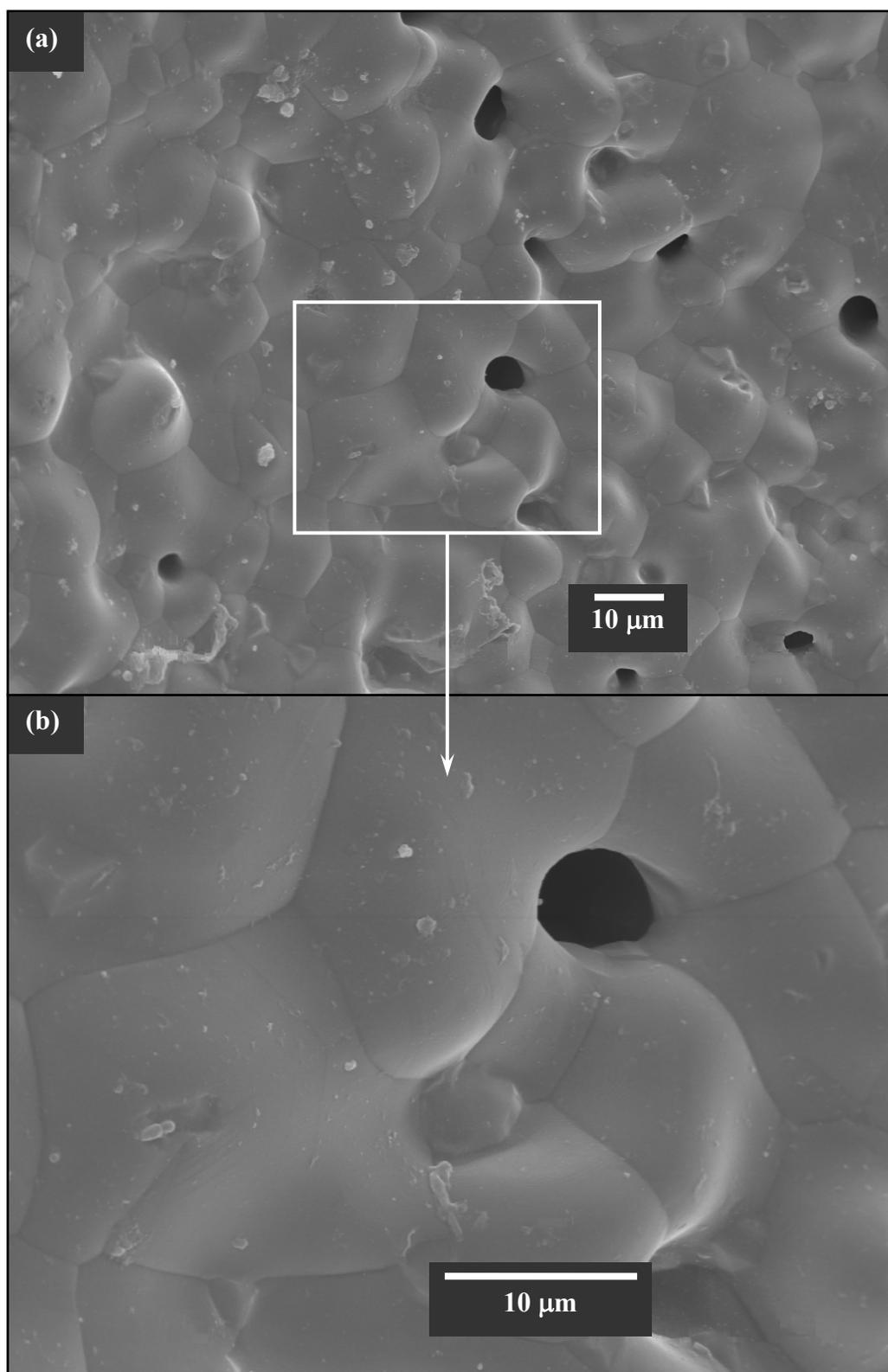


Figura 4.12. Superficie de una espuma de 50 ppi sin tratamiento.

Tabla 4.3. Efecto del tiempo de calcinación sobre las espumas de 50 y 60 ppi.^a

Poros por pulgada	Propiedad	Tiempo (h)					
		1	2	5	10	20	30
50	Ganancia en peso (%)	0,89	1,35	2,21	3,30	4,23	5,33
	Espesor (μm)	0,2	0,5	-	0,5-1,5	0,5-1,5	1-2
	Adherencia (%) ^b	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,35
60	Ganancia en peso (%)	0,58	0,85	1,41	2,09	2,50	-
	Espesor (μm)	< 0,2	0,7	-	0,9	1-1,5	-
	Adherencia (%) ^b	0,10	0,10	0,15	0,20	0,10	-

^a Temperatura de calcinación: 900°C.

^b Pérdida de masa (respecto a la masa total) luego de someter la espuma a ultrasonido durante 60 min.

La Figura 4.13 muestra micrografías SEM de las muestras calcinadas durante diferentes tiempos. Para la espuma de 50 ppi tratada durante 1 h se observa un crecimiento incipiente de cristales en la mayor parte de la superficie y también se visualizan cristales definidos de forma tetraédrica, con un tamaño promedio de 0,7 μm . Estas formaciones cristalográficas se detectan principalmente en algunos bordes de grano del acero inoxidable (Figura 4.13.a).

Luego de 2 h de calcinación, los cristales se ven parcialmente desarrollados y en la confluencia de algunos límites de grano se observan cristales tetraédricos similares a los mencionados anteriormente. La capa de óxidos es delgada y los cristales tienen un tamaño promedio de 0,5 μm . Al mismo tiempo, los bordes de grano interconectados en la superficie de las paredes están más definidos (Figura 4.13.b).

La espuma calcinada durante 10 h, muestra cristales pequeños con formas irregulares, más definidos y con tamaños de alrededor de 0,5 μm y pueden visualizarse algunos entre ~1,3-1,5 μm . Esta diferencia provoca que el espesor de la capa formada varíe a lo largo de toda la superficie (Figura 4.13.c).

Finalmente cuando se calcinaron a 900°C durante 20 h, el tamaño medio de los cristales formados aumentó considerablemente, alcanzando un tamaño promedio de alrededor de 1 μm y el espesor de la capa formada oscila entre 0,5 y 1,5 μm (Figura 4.13.d).

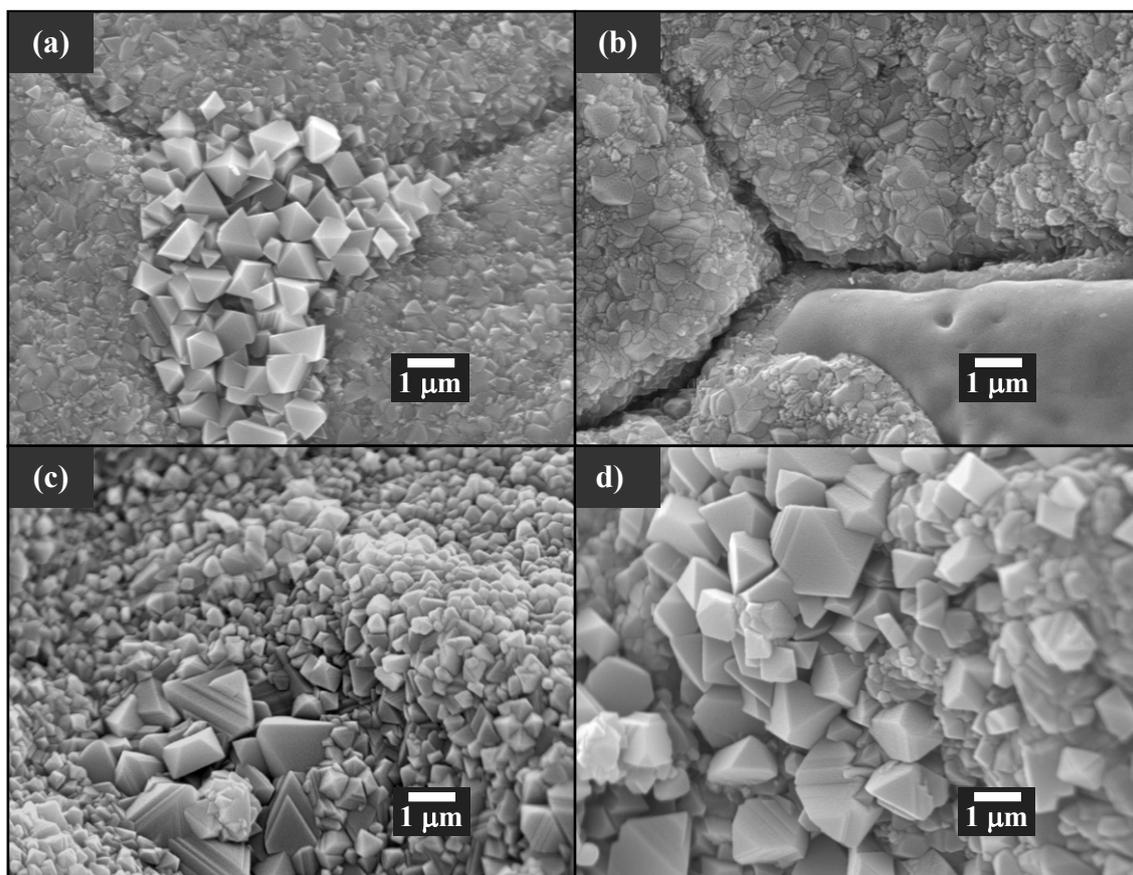


Figura 4.13. Micrografías de la superficie de una espuma de 50 ppi tratada a 900°C durante diferentes tiempos: 1 h (a), 2 h (b), 10 h (c) y 20 h (d).

En la figura 4.14 se muestran las micrografías de las espumas con 60 ppi calcinadas a 900°C durante 1, 2, 10 y 20 h.

Cuando el tratamiento se realizó durante 1 h se observó la formación incipiente de cristales, con muy poco grado de desarrollo y la presencia clara de los límites de grano interconectados del acero (Figura 4.14.a).

Después de 2 h de tratamiento, los cristales están bien constituidos y con dimensiones promedio de $0,8\ \mu\text{m}$ (Figura 4.14.b). El espesor de la capa formada durante el primer tratamiento (1 h) es de alrededor de $0,2\ \mu\text{m}$ mientras que para el segundo (2 h) aumenta en forma importante, situándose en torno a los $0,7\text{-}0,8\ \mu\text{m}$ (Tabla 4.3).

Los tratamientos durante 10 h y 20 h (Figura 4.14.c y d) conducen a la formación de cristales de tamaños comparables, con espesores de capas de $0,9$ y $1\text{-}1,5\ \mu\text{m}$, respectivamente (Tabla 4.2).

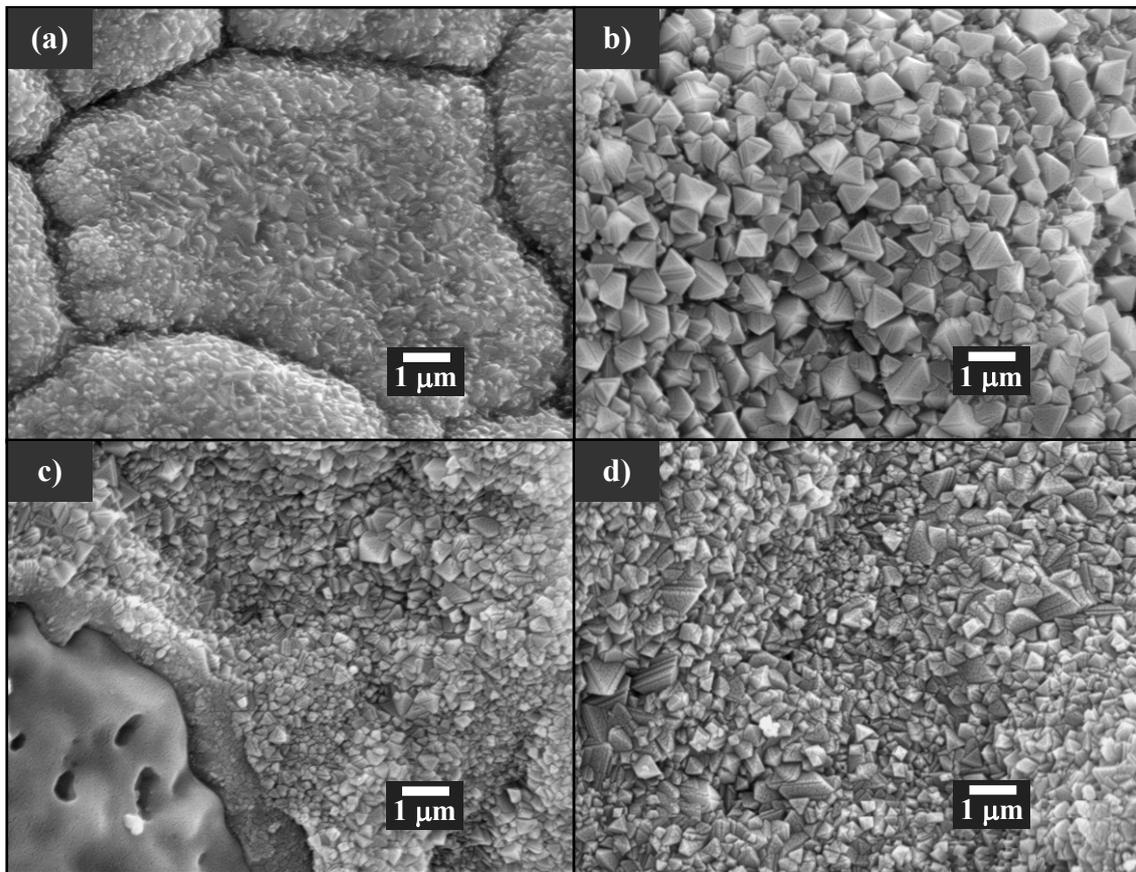


Figura 4.14. Micrografías de la superficie de espumas de 60 ppi tratadas a 900°C durante diferentes tiempos: 1 h (a), 2 h (b), 10 h (c) y 20 h (d).

El fenómeno del desprendimiento de la capa superior (principalmente cerca de los bordes de las fibras) formada durante los tratamientos también se observó en algunas muestras. El número de áreas desprovistas se vuelve notorio y las mismas se extienden a lo largo de toda la superficie en las espumas de 60 ppi calcinadas durante 10 h y es aún más significativo en las muestras tratadas 20 h (Figura 4.15.a). En cambio, en las espumas con mayor tamaño de poros este hecho es relevante después de un tratamiento más prolongado (30 h) (Figura 4.15.b).

La capa de óxidos obtenida para ambas espumas (50 y 60 ppi) presentó, en términos generales, buena adherencia. El porcentaje de pérdida de masa después de las pruebas de ultrasonido fue menor al 0,20% para todas las muestras, con excepción de la espuma de 50 ppi tratada durante 30 h, en el que dicho valor resultó alrededor de 0,35% (Tabla 4.3).

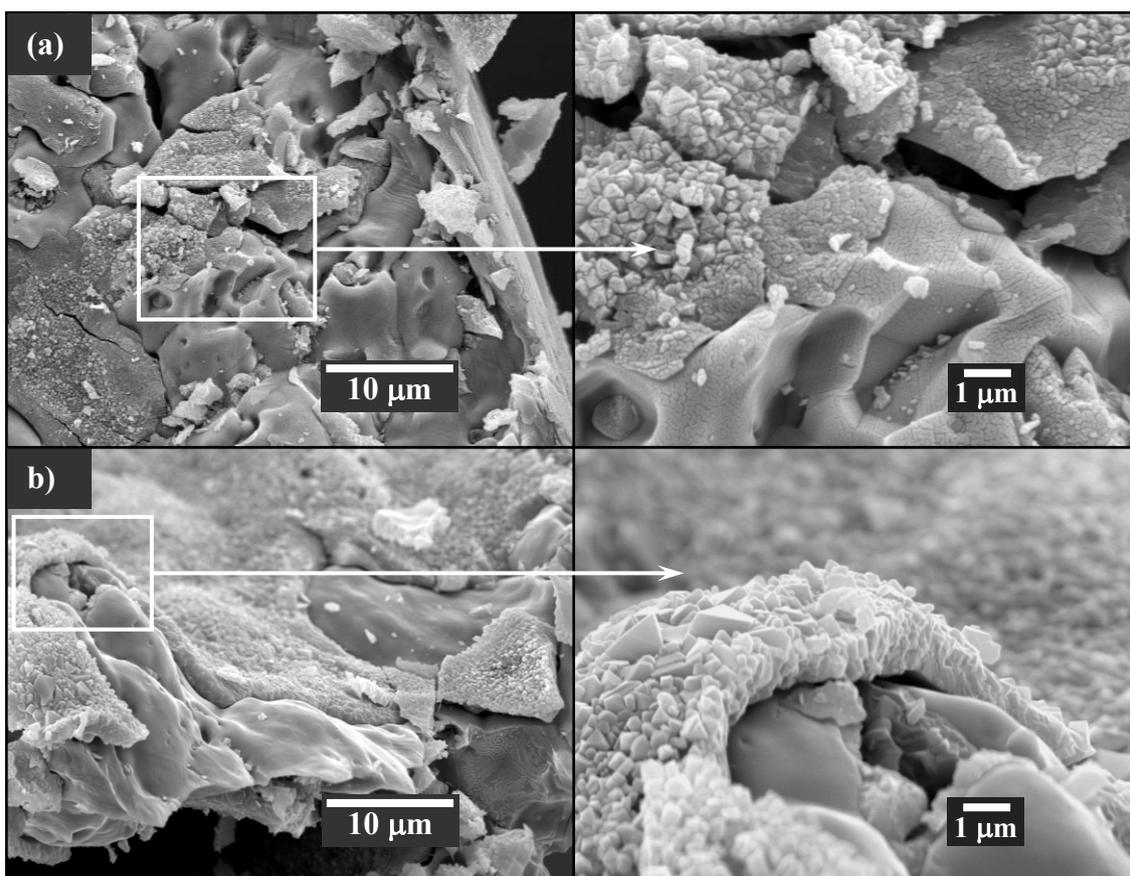


Figura 4.15. Micrografías de la superficie cercana a los bordes en una espuma tratada a 900°C durante diferentes tiempos: 60 ppi durante 20 h (a) y 50 ppi durante 30 h (b).

Los resultados de microanálisis químico elemental con sonda de electrones realizados a las espumas de 50 y 60 ppi calcinadas a 900°C durante diferentes tiempos se presentan en la Figura 4.16.

La segregación o migración del cromo durante las dos primeras horas de calcinación procede a una velocidad más lenta en la estructura con 50 ppi comparada con la espuma de 60 ppi. Después de 10 h de tratamiento, la muestra con mayor tamaño de poros alcanza alrededor del 70% en peso de cromo y permanece constante cuando el tiempo aumenta a 20 h. En cambio, la espuma con 60 ppi muestra que el porcentaje de cromo aumenta constantemente para todos los tiempos de tratamiento evaluados.

El análisis de cromo (EDX) realizado en la zona donde coexisten la capa formada y las áreas desprovistas de la misma, manifestó un valor de 70% aproximadamente, mientras que sobre la capa densa formada este valor asciende hasta casi 80%.

En ambas espumas los porcentajes relativos de cromo aumentan con el tiempo de tratamiento. El comportamiento del hierro es opuesto, en parte debido a que el espesor de la capa de óxidos rica en Cr aumenta, como se confirma por las ganancias en peso (Tabla 4.3).

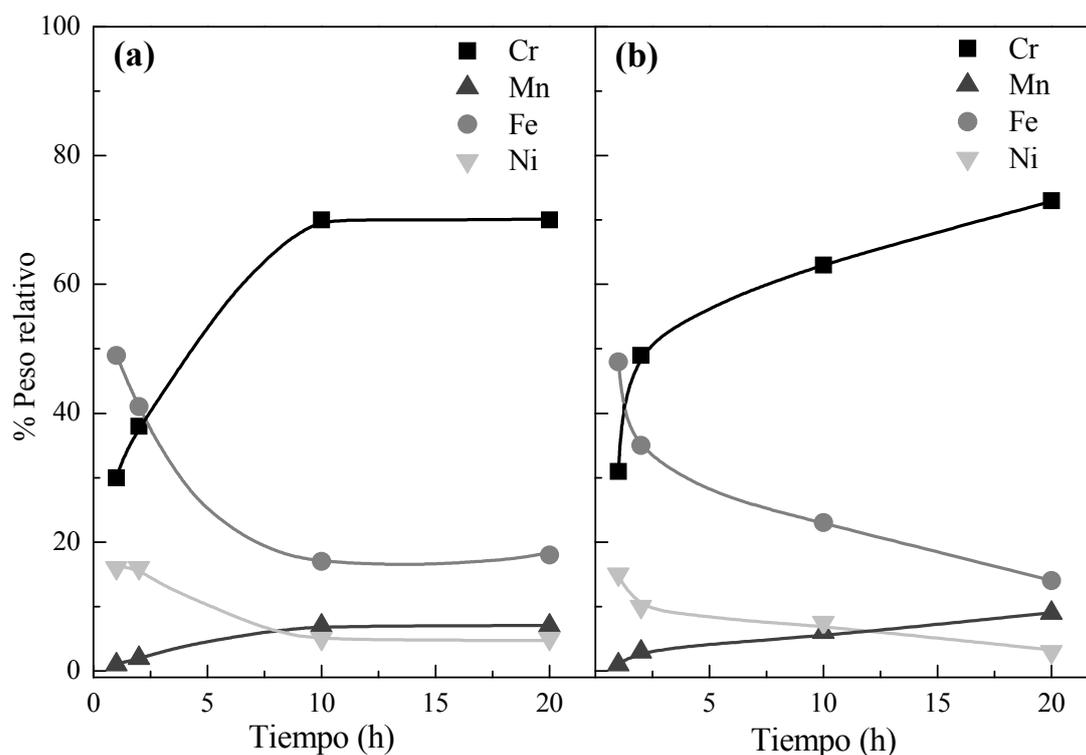


Figura 4.16: Resultados de EDX en la Zona 1 para las muestras de 50 ppi (a) y 60 ppi (b) tratadas durante diferentes tiempos.

Los patrones de Difracción de Rayos X para las espumas de 60 ppi y 50 ppi calcinadas a 900°C durante distintos tiempos se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18 respectivamente.

En todos los patrones se identifican claramente las señales de aleación austenítica en conjunción con las señales de Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$ y FeCr_2O_4 . Por lo tanto, ambas espumas contienen una capa rica en óxidos de cromo y espinelas mixtas con un núcleo de aleación austenítica. En las dos estructuras, la intensidad de la señal principal del acero disminuye con el aumento del tiempo de calcinación, indicando un aumento del espesor de la película formada (Tabla 4.3).

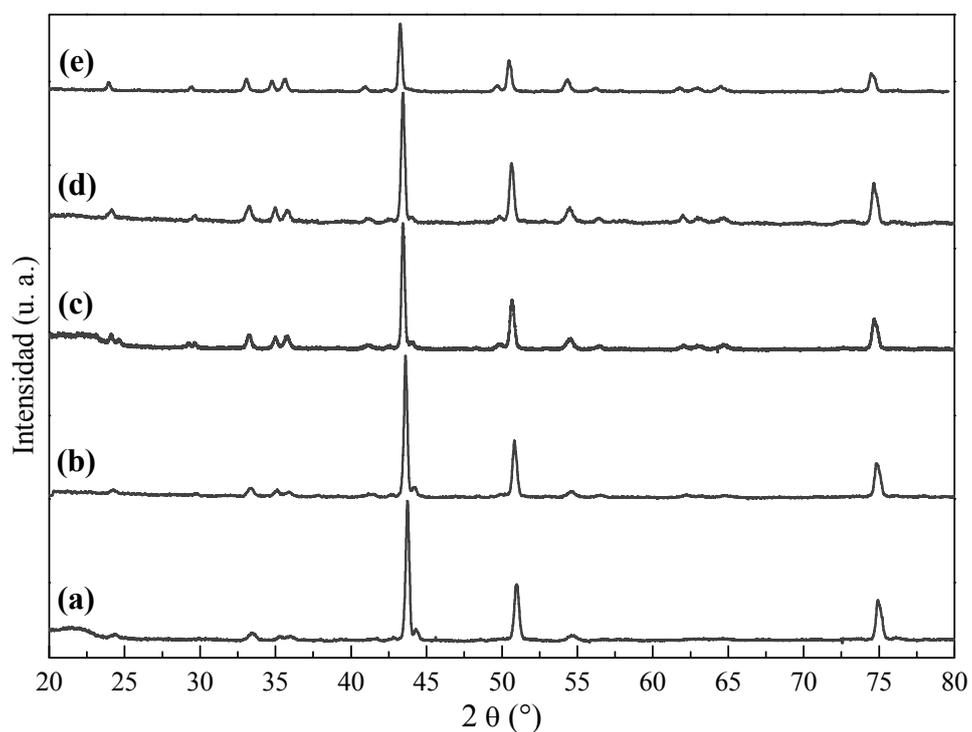


Figura 4.17. Difractogramas de espumas de 60 ppi tratadas a 900°C durante 1 h (a), 2 h (b), 5 h (c), 10 h (d) y 20 h (e).

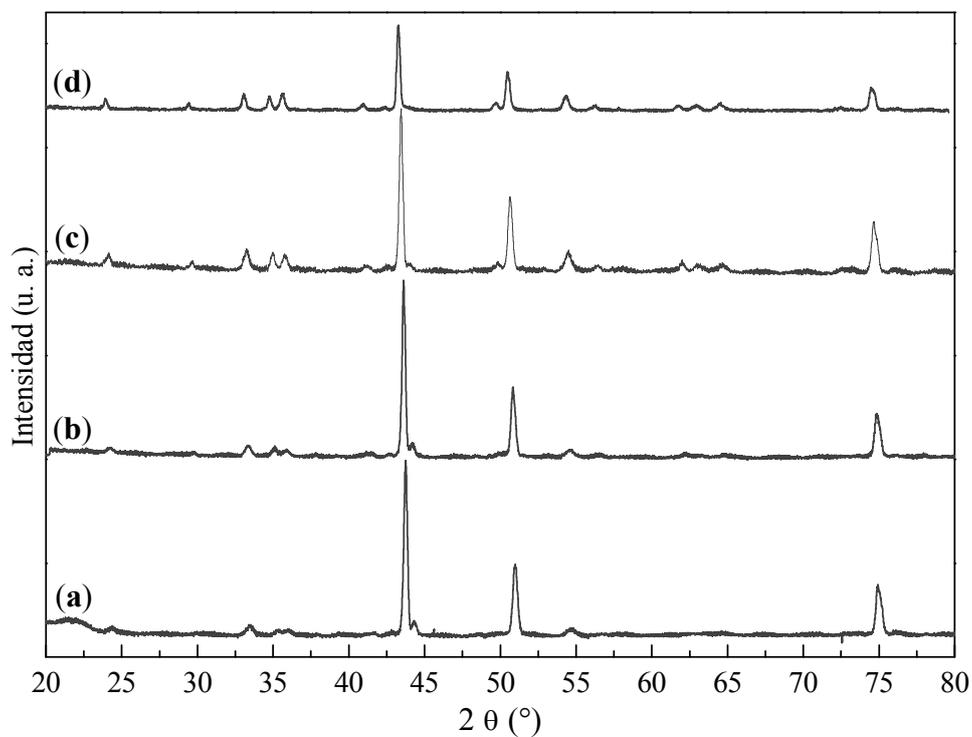


Figura 4.18. Difractogramas de espumas de 50 ppi tratadas a 900°C durante 1 h (a), 2 h (b), 10 h (c) y 20 h (d).

Los espectros Raman para las muestras con 60 ppi calcinadas durante diferentes tiempos se muestran en la Figura 4.19. Se obtuvieron espectros similares para las estructuras de 50 ppi.

En todos los casos se distinguen las bandas correspondientes a Cr_2O_3 y a las espinelas de cromo-manganeso ($\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$) o cromo-hierro (FeCr_2O_4) en el rango de $685\text{-}675\text{ cm}^{-1}$.

Los óxidos de hierro FeO y Fe_3O_4 se manifiestan con la presencia del hombro en la región de $660\text{-}610\text{ cm}^{-1}$.

Para las muestras tratadas durante 20 h, los espectros tomados específicamente en las zonas desprovistas de la capa externa también confirmaron la existencia de la sub-capa rica en Fe_2O_3 (Figura 4.19.f).

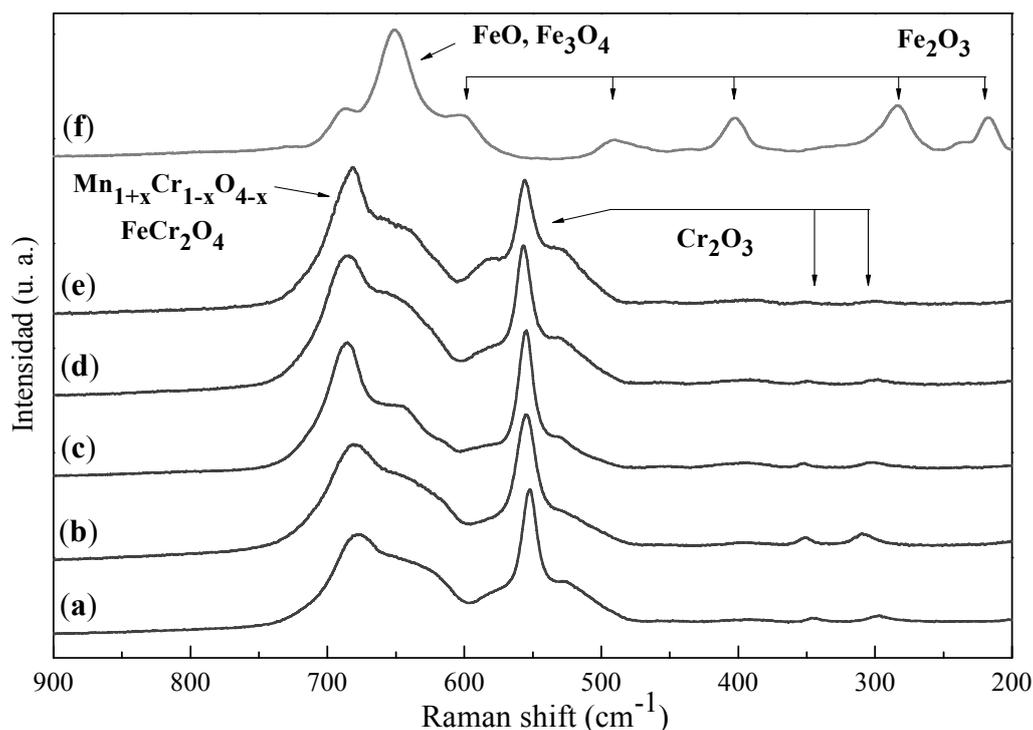


Figura 4.19. Espectros Raman para las muestras de 60 ppi tratadas: 1 h (a), 2 h (b), 5 h (c), 10 h (d), 20 h (e) y 20 h tomado en la zona desprovista de recubrimiento (f).

Hasta aquí se presentó el estudio sistemático de los efectos de la temperatura y tiempo de tratamiento sobre la composición, morfología, espesor, adherencia y rugosidad de la superficie de espumas de acero inoxidable AISI 314 con diferentes tamaños de poros.

En base a los resultados obtenidos se seleccionó la espuma de 60 ppi tratada térmicamente 2 h a 900°C para utilizarla como sustrato de los catalizadores estructurados. Esta espuma posee mayor superficie geométrica y logró una combinación adecuada de rugosidad, adherencia y espesor de la capa de óxidos formada.

4. Desarrollo de un catalizador estructurado para oxidación de monóxido de carbono (CO)

Durante los últimos años la eliminación de contaminantes de corrientes gaseosas ha sido tema de estudio de varios investigadores [24-26]. Se conoce además que los catalizadores de Pt/Al₂O₃ presentan alta actividad para reacciones de oxidación [25]. Por lo tanto, resulta interesante disponerlos en sustratos estructurados, aprovechando las ventajas características que ofrecen estos sistemas [26].

Con estas consideraciones, en primer lugar se preparó un catalizador que contiene platino como fase activa y alúmina como soporte. El comportamiento de dicho sistema se evaluó en una reacción test sencilla, pero importante y representativa de la eliminación de un contaminante gaseoso, la oxidación de monóxido de carbono.

4.1. Incorporación del soporte

El soporte se incorporó por inmersión de la espuma en una suspensión de alúmina coloidal a través del pasaje forzado del líquido por medio de vacío, eliminación del excedente por soplado con aire y posterior calcinación en aire estático a 700°C por 2 h (2°C/min). Esta secuencia se repitió dos veces.

La incorporación del soporte al sustrato estructurado se tradujo en una ganancia en peso aproximada del ~6% luego de la primera inmersión y de ~13% luego de la segunda.

En la Figura 4.17 puede observarse la superficie después de la incorporación del soporte. El cubrimiento presenta en general una apariencia homogénea y de espesor uniforme, sin imperfecciones o irregularidades considerables (Figura 4.17). Sin embargo, es posible encontrar sectores en los cuales se manifiestan grietas de diferente magnitud, principalmente en la parte más externa del material depositado (Figura 4.18).

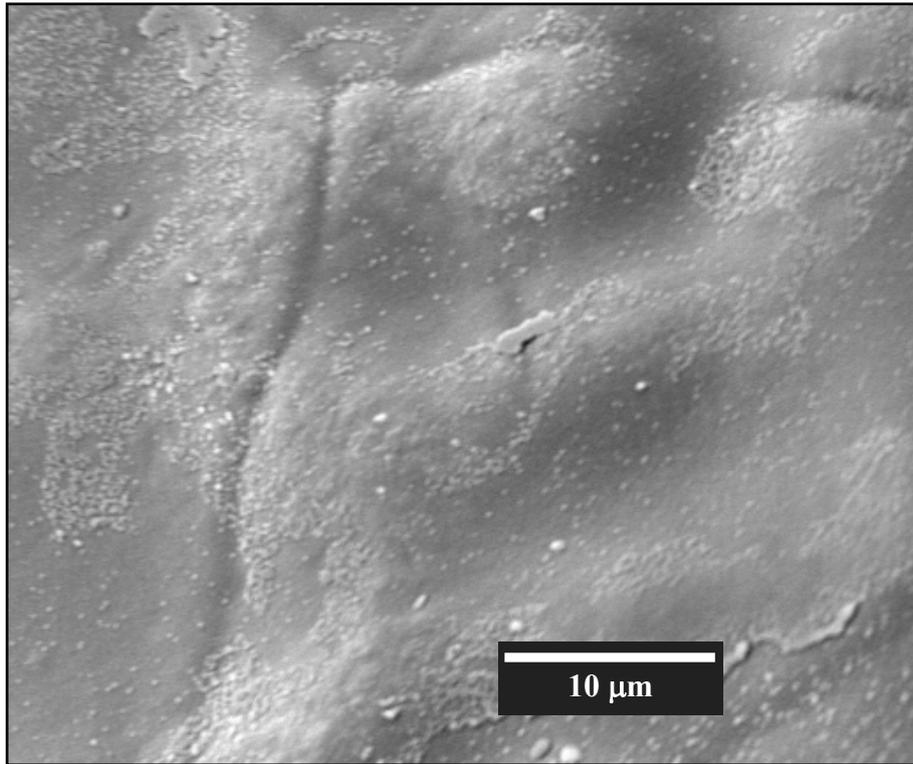


Figura 4.17. Micrografía de la superficie del sistema estructurado.

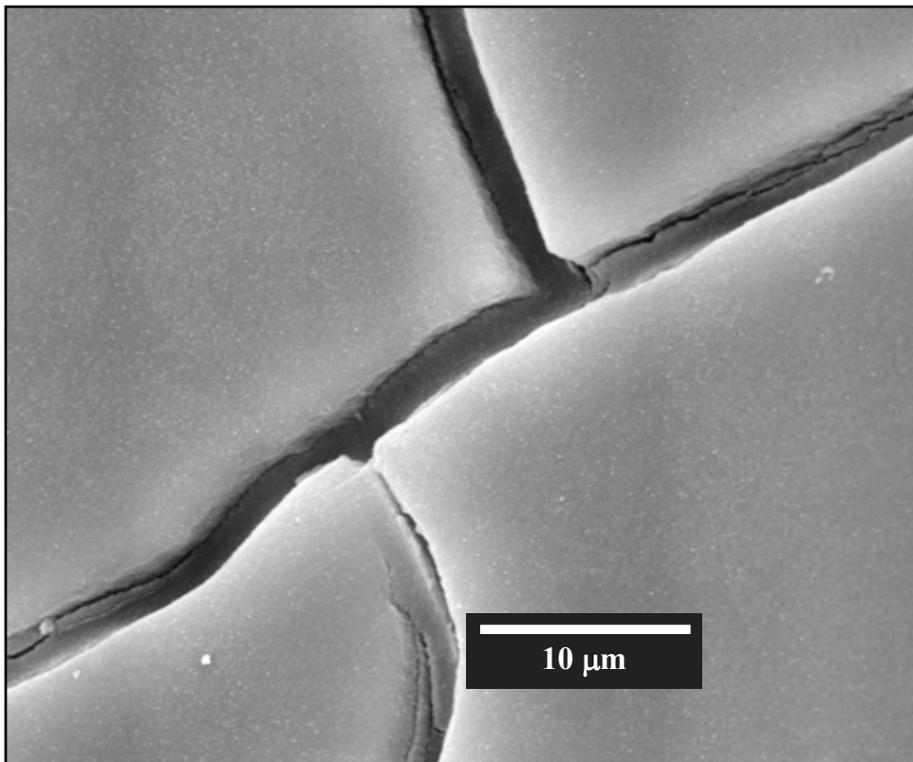


Figura 4.18. Micrografía de la superficie del sistema estructurado: detalle de las grietas.

4.2. Incorporación del metal activo

El platino se agregó por impregnación con la solución que contiene el precursor, se calcinó en flujo de aire a 500°C durante 1 h y finalmente se redujo en corriente de H_2 diluido en He en proporción 1:2 a 350°C durante 2 h.

El porcentaje metálico se analizó por Absorción Atómica en la solución remanente y resultó de 0,86%p. Posteriormente se verificó por Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X del cubrimiento, obteniéndose valores similares.

4.3. Estabilidad mecánica

El test de estabilidad del catalizador sometido durante 60 min a ultrasonido manifestó una pérdida de masa total de 2,48% respecto de la masa original (Figura 4.19).

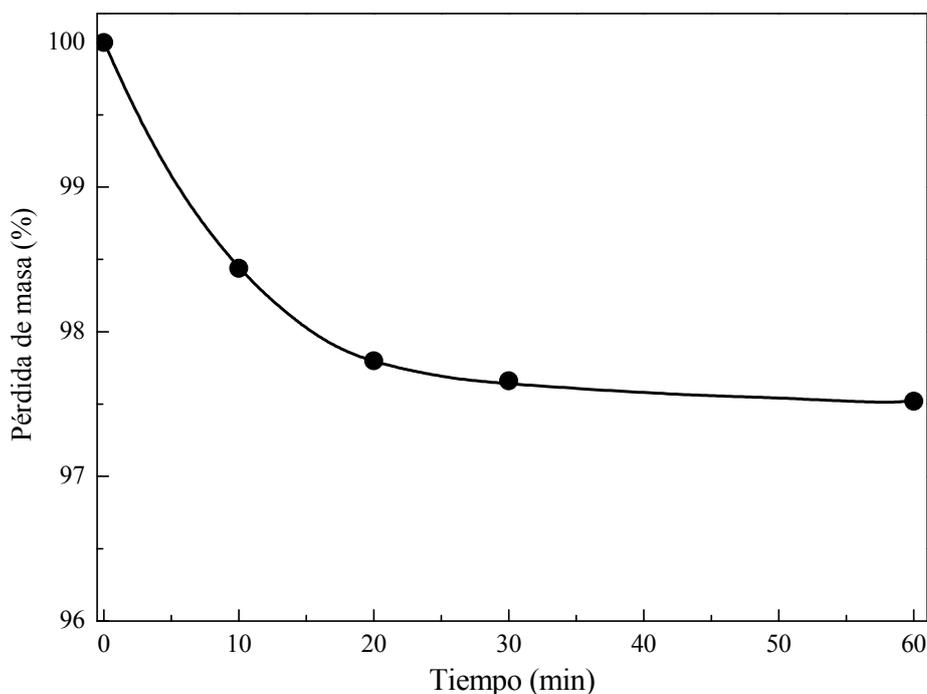


Figura 4.19. Pérdida de masa del catalizador durante el test de adherencia en ultrasonido.

4.4. Evaluación catalítica

Las curvas de evaluación catalítica muestran el comportamiento típico para la reacción de oxidación de CO. Esta reacción no está limitada por el equilibrio termodinámico. A baja temperatura (40°C) la conversión es 5% y a 100°C alcanza el 50% lográndose la oxidación total a 110°C con el catalizador estructurado a base de Pt.

En las pruebas realizadas con el soporte estructurado (espuma + Al_2O_3) el 50% de conversión se alcanza aproximadamente a 270°C mientras que la máxima conversión se logró a 290°C , confirmando el efecto promotor del metal (Pt).

Bourane y Bianchi estudiaron esta reacción sobre catalizadores en polvo de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aunque con una carga metálica mayor (2,9%p) y reportaron que el 50% de conversión (T_{50}) se alcanza aproximadamente a 180°C [27]. La relación de masa de catalizador por unidad de flujo total utilizada por estos autores ($m \approx 200$ mg, caudal total $100 - 600$ cm^3/min) es comparable con las condiciones operativas de este trabajo. Por ello, puede concluirse que el catalizador estructurado ofrece resultados más favorables que el sólido en polvo.

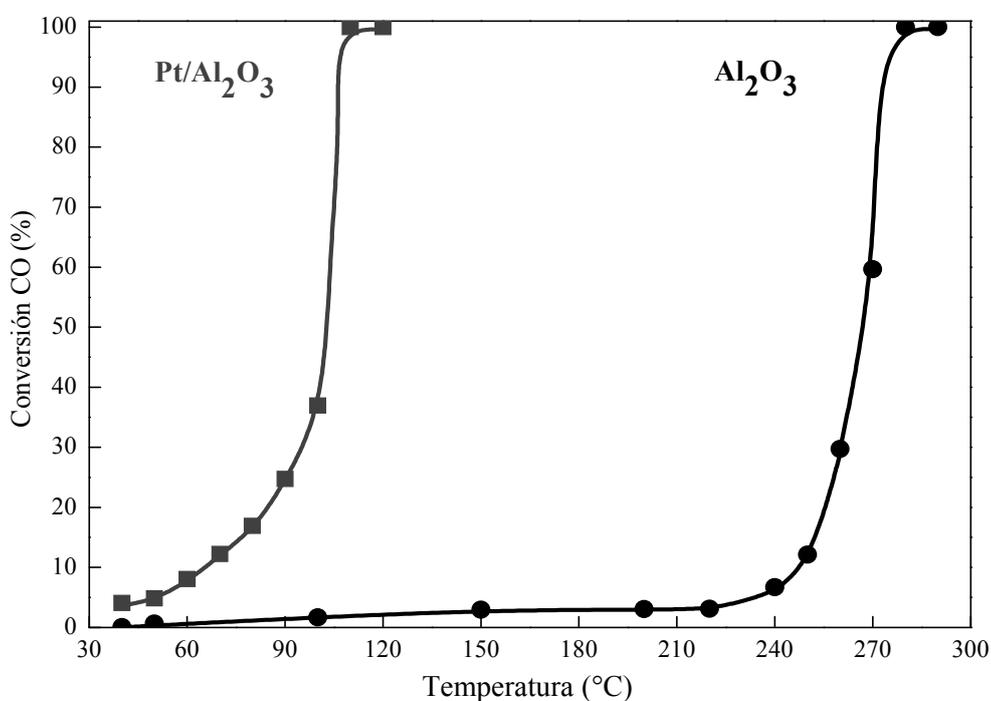


Figura 4.20. Comportamiento catalítico para el catalizador estructurado de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5. Conclusiones

Los tratamientos a alta temperatura ($850 - 1050^\circ\text{C}$) aplicados a espumas de acero inoxidable austenítico AISI 314 promueven la formación de una capa superficial que contiene óxido de cromo y compuestos tipo espinela de cromo, hierro y manganeso.

Para la muestra con 60 ppi, cuando la temperatura de tratamiento es superior a 900°C , es evidente la existencia de una interfase rica en hierro, intercalada entre el núcleo del acero y la capa rica en cromo. Además, a temperaturas superiores a 900°C se

observan zonas con desprendimientos de la capa de óxido formada, revelando dicha sub-capa y a su vez afectando la integridad estructural del núcleo austenítico.

En el rango analizado, la temperatura óptima de tratamiento para este tipo de estructuras resultó 900°C, mientras que el tiempo óptimo depende del tamaño de poros de la estructura resultando de 2 h para espumas de 60 ppi y 20 h para la de 50 ppi.

Bajo estas condiciones de temperatura y tiempo se logra un perfecto balance entre adherencia, grosor y rugosidad de la superficie, adecuado para la posterior deposición de un material catalítico.

Con un tratamiento térmico simple se logró generar en un sustrato estructurado de acero inoxidable AISI 314, un sistema apropiado para la deposición de un cubrimiento catalítico.

La película de alúmina depositada por inmersión se distribuyó uniformemente sobre el sustrato metálico, lográndose una apariencia homogénea aunque con presencia de grietas.

El agregado de platino al sistema alúmina-sustrato resultó en un catalizador estructurado activo para la reacción test elegida (oxidación de CO).

6. Referencias

- [1] O. Sanz, F. J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes; *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 125.
- [2] O. Sanz, L. C. Almeida, J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, M. Montes; *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 166.
- [3] N. A. Jarrah, J. G. van Ommen, L. Lefferts; *Journal of Catalysis* 239 (2006) 460.
- [4] Z. Sun, B. Li, X. Hu, M. Shi, Q. Hou, Y. Peng; *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 268.
- [5] R. Ghidossi, J. P. Bonnet, G. Rebollar-Perez, E. Carretier, J. -H. Ferrasse, J. Vicente, F. Topin, P. Moulin; *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 3859.
- [6] L. Bonacorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo; *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 7.
- [7] E. M. Castrodeza, C. Mapelli; *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 4958.
- [8] X. L. Huang, G. H. Wu, Q. Zhang, Z. Y. Dou, S. Chem; *Materials Science and Engineering: A* 497 (2008) 231.
- [9] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi; *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 121.
- [10] N. Gokon, Y. Osawa, D. Nakazawa, T. Kodama; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1787.
- [11] X. Zhou, J. Li, B. Long, D. -W. Huo; *Materials Science and Engineering: A* 435-436 (2006) 40.
- [12] A. Abdel Aal, M. Shehata Aly; *Applied Surface Science* 255 (2009) 6652.
- [13] W. Kaltner, M. Veprek-Heijman, A. Jentys, J. A. Lercher; *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 123.
- [14] M. Ferrandon, M. Berg, E. Björnbom; *Catalysis Today* 53 (1999) 647.
- [15] L. M. Martínez, O. Sanz, M. L. Domínguez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola; *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 191.
- [16] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró; *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11.
- [17] P. Fornasiero, T. Montini, M. Graziani, S. Zilio, M. Succi; *Catalysis Today* 137 (2008) 475.

- [18] L. M. Martínez, M. I. Domínguez, N. Sanabria, W. Y. Hernández, S. Moreno, R. Molina, J. A. Odriozola, M. A. Centeno; *Applied Catalysis A: General* 364 (2009) 166.
- [19] A. Paúl, R. Sánchez, M. Montes, J. A. Odriozola; *Oxidation of Metals* 67 (2007) 87.
- [20] F. Goodwin, S. Guruswamy, K. U. Kainer, C. Kammer, W. Knabl, A. Koethe, G. Leichfried, G. Schlamp, R. Strickler, W. Warlimont; “*Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*”, W. Martienssen, H. Warlimont (Editors), Springer, Germany, 2005, p. 259.
- [21] E. D. Banús, V. G. Milt, E. E. Miró, M. A. Ulla; *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 95.
- [22] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, E. Caudron, C. Issartel; *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 491.
- [23] N. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, H. Buscail; *Applied Surface Science* 254 (2008) 2292.
- [24] L. Gutierrez; J. M. Ramallo-López, S. Irusta, E. E. Miró, F. G. Requejo; *Journal of Physical Chemistry: B* 105 (2001) 9514.
- [25] K. Arnby, A. Törncrena, B. Andersson, M. Skoglundh; *Journal of Catalysis* 221 (2004) 252.
- [26] S. Salomons, R. E. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel; S. Malmberg, J. Gieshoff; *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 305.
- [27] A. Bourane, D. Bianchi; *Journal of Catalysis* 222 (2004) 499.

Capítulo 5

Ni y Ni-Co/Al₂O₃ – Espuma Acero AISI 314

Capítulo 5

1. Introducción

Las espumas metálicas utilizadas como sustrato para catalizadores estructurados presentan propiedades que las hacen atractivas para diferentes aplicaciones. Entre las ventajas más importantes se encuentran la resistencia mecánica y la alta conductividad térmica. Esta última característica permite perfiles de temperatura más uniformes en toda la estructura, minimizando los inconvenientes asociados con la generación de “hot spots” en reacciones altamente exotérmicas. Por otro lado, la posibilidad de obtener flujos con régimen turbulento y con alta dispersión radial conduce a una mezcla más eficiente de la corriente de reactivos [1, 2].

La deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos se presenta como una alternativa para la producción de olefinas livianas a gran escala, debido principalmente a la simplicidad del proceso y a la naturaleza exotérmica de las reacciones involucradas que permiten un mejor balance energético [3].

Como se describió en los *Capítulos 1 y 3*, el óxido de níquel soportado es una opción interesante dado su bajo costo y sus propiedades para activar el etano a temperaturas relativamente bajas. Este último punto y la importancia de depositar el catalizador sobre un sustrato son temas esenciales para ser considerados, apuntando a su potencial aplicación tecnológica. Es necesario dedicar un mayor esfuerzo al estudio de formulaciones catalíticas y configuraciones del reactor, con el objetivo de mejorar la vida útil del catalizador, su productividad, su estabilidad y el consumo energético del proceso en su conjunto.

En este capítulo, se presentan los resultados de caracterización y comportamiento catalítico de catalizadores en polvo y estructurados (espumas de acero inoxidable AISI 314) de Ni y Ni-Co soportados sobre alúmina con dos relaciones atómicas Co/Ni = 0,114 y Co/Ni 0,253. Previo a la incorporación del material catalítico, las espumas se acondicionaron según el tratamiento que se consideró adecuado en el *Capítulo 4*. La caracterización fisicoquímica y morfológica se realizó por Difracción de Rayos X (XRD), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Láser

Raman (LRS) y Foeoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Las técnicas de preparación de los catalizadores en polvo y estructurados, así como las características de los equipos utilizados para la caracterización se presentaron detalladamente en el *Capítulo 2*. No obstante, previamente a la presentación de los resultados se resumirán las actividades experimentales que dieron origen a este capítulo.

2. Resumen de actividades experimentales

2.1. Catalizadores en polvo

Los catalizadores monometálicos (Ni) y bimetalicos (Ni-Co) se prepararon por impregnación húmeda y co-impregnación respectivamente, con una carga máxima de metal de 15% en peso. Se utilizó γ -Al₂O₃ PURALOX Condea SBA 230 como soporte. Como precursores metálicos se utilizaron soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O. En la mezcla de estos precursores se emplearon dos relaciones atómicas diferentes Co/Ni = 0,114 y 0,253. El solvente se eliminó por evaporación. El polvo resultante se secó en estufa durante 8 h a 120°C y finalmente se calcinó en corriente de aire a 550°C durante 4 h.

Con el objetivo de estudiar el rol de los óxidos de cobalto en la reacción de deshidrogenación oxidativa, adicionalmente se prepararon dos sólidos monometálicos con cobalto como componente activo, con cargas de 2,0%p y 15%p, denominados Co (2) P y Co (15) P respectivamente. Además se obtuvo una mezcla mecánica con 15%p de carga metálica máxima y una relación atómica Co/Ni = 0,114, denominada NiCo (15/0,114) P – MM.

2.2. Catalizadores estructurados

Las espumas de acero inoxidable AISI 314 (Porvair[®], 60 ppi) se trataron en mufla a 900°C durante 2 h. El soporte γ -Al₂O₃ (Nyacol[®] AL20DW) se depositó por inmersión asistida con vacío y se calcinó en aire a 700°C durante 2 h. Para incorporar los metales activos al cubrimiento de alúmina se utilizaron los precursores nombrados anteriormente. Para este propósito, se prepararon dos soluciones de concentraciones diferentes: 0,85 M (Solución Concentrada – SC) y 0,43 M (Solución Diluida – SD).

El exceso se eliminó por soplado y luego se secó en estufa a 120°C durante 1 h. Finalmente los sistemas se calcinaron en corriente de aire a 550°C durante 4 h.

Los catalizadores estructurados también se prepararon bajo la forma monometálica (Ni) y bimetalica (Ni, Co). Para esta última, la solución de los precursores se preparó con relaciones atómicas Co/Ni = 0,114 y 0,253.

2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica

Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus confocal (para la iluminación y la recolección simultánea se utilizó una lente con objetivo de 100 X) equipado con un detector CCD enfriado a -70°C por efecto Peltier. La longitud de onda de excitación fue en todos los casos de 532,13 nm (láser de estado sólido Spectra Physics).

El área superficial del catalizador en polvo se midió a través de adsorción con N₂ (-196°C) con un equipo Quantachrome Autosorb-1. Se utilizó el método BET. Los sólidos se trataron en vacío a 250°C durante 3 h antes de los experimentos.

Las fases cristalinas de los catalizadores en polvo se estudiaron por Difracción de Rayos X (XRD). El análisis se realizó con un difractómetro Shimadzu XD-D1. Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando radiación Cu-K α en un rango de 20-85° con una velocidad de barrido de 1°/min.

La reducibilidad de las especies de níquel y cobalto en las muestras en polvo se analizó por Reducción a Temperatura Programada (TPR). El ensayo se realizó en un equipo Ohkura TP-2002S, utilizando una mezcla de H₂/Ar (5%) como gas reductor. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde 20°C hasta 900°C.

La distribución de los cubrimientos catalíticos y su morfología se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM-35C operado a 20 kV. El equipo cuenta con un sistema de dispersión de energía (EDX) marca EDAX para microanálisis químico.

Para la obtención y el procesamiento de las imágenes de las espumas se utilizó un microscopio Leica S8 APO equipado con una cámara digital Leica LC3.

Para las pruebas de estabilidad de los cubrimientos catalíticos se empleó un equipo de ultrasonido TestLab TB04 (40 kHz y 160 W). Los porcentajes de pérdida de peso se determinaron luego de exponer las muestras en acetona a 25°C durante 1 h.

2.4. Evaluación catalítica

La deshidrogenación oxidativa de etano se llevó a cabo en un sistema de flujo en un rango de temperatura entre 350 y 450°C. La composición de alimentación fue de 6% de O₂ y 6% de C₂H₆ diluido en He de alta pureza. La masa de catalizador fue de 400 mg aproximadamente. El caudal gaseoso se ajustó para alcanzar una relación constante de W/F de 0,48 g s/cm³. Asimismo, para los catalizadores estructurados más eficientes se realizaron ensayos catalíticos a temperatura constante (T = 450°C) y relación W/F variable, con el objetivo de analizar el comportamiento de la selectividad a diferentes niveles de conversión. Los reactivos y productos se analizaron con un cromatógrafo Shimadzu GC 2014 equipado con una columna empacada (HayeSep D). El cierre del balance de carbono fue de 100 ± 2%.

3. Resultados

3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados

Las características de los sistemas preparados se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Nomenclatura y características de los sistemas preparados.

Catalizador ^a	Carga (%p)	Co/Ni ^b	Tamaño de cristalita (nm) ^c	Área BET (m ² /g)	Ciclos de Impregnación	Ganancia Al ₂ O ₃ (%p) ^d
Ni (15) P	15,00	-	12,4	170	-	-
Ni (15) E – SC	13,30	-	-	-	1	13,58
Ni (15) E – SD	14,70	-	-	-	3	13,08
NiCo (15/0,114) P	15,00	0,114	13,1	165	-	-
NiCo (15/0,114) E – SC	15,74 ^e	0,114	-	-	1	13,62
NiCo (15/0,114) E – SD	17,30 ^e	0,114	-	-	4	12,54
NiCo (15/0,253) P	15,00	0,253	15,8	151	-	-
NiCo (15/0,253) E – SC	15,51 ^e	0,253	-	-	1	12,88
NiCo (15/0,253) E – SD	18,30 ^e	0,253	-	-	4	15,05

^a P: Polvo – E: Espuma.

^b Relación atómica en la solución precursora: SC – Solución Concentrada, SD – Solución Diluida.

^c Estimado con la ecuación de Scherrer.

^d Referido a ganancia en peso (%p) respecto a la masa total de la espuma calcinada.

^e Referido a NiO.

3.1.1. Catalizadores en polvo

Se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ con un área superficial de 249 m²/g. La incorporación de los metales activos originó una disminución de la superficie específica hasta 170 m²/g para el catalizador monometálico, 165 m²/g para el catalizador Co/Ni = 0,114 y 151 m²/g para el sistema bimetálico Co/Ni = 0,253 (Tabla 5.1).

3.1.2. Catalizadores estructurados

Las espumas se calcinaron en aire a 900°C durante 2 h, para estabilizar las paredes, generar cierta rugosidad y así favorecer el anclaje del cubrimiento catalítico.

Con el fin de producir la capa de γ -Al₂O₃ sobre la espuma tratada, el sustrato se sumergió en una suspensión de alúmina coloidal, se sopló, secó y luego se calcinó. Al final de este proceso, la ganancia en peso promedio basada en 20 muestras fue 13,68 ± 1,4%. De esta manera, se obtuvo una capa homogénea de soporte depositada en las paredes, como se detalló en el *Capítulo 4*. Sin embargo, en ciertas áreas se observaron algunas grietas, principalmente en la capa más externa de recubrimiento. Estas imperfecciones están relacionadas con el proceso de calcinación y secado, llevado a cabo para la eliminación del solvente y los agentes estabilizantes de la suspensión coloidal.

La impregnación de los metales activos se llevó a cabo siguiendo el ciclo: inmersión – soplado – secado – calcinación. El ciclo completo se repitió tantas veces como fue necesario para alcanzar aproximadamente el 15%p de carga metálica. El número de ciclos fue mayor para aquellas muestras impregnadas con la solución de menor concentración (Tabla 5.1).

Para estudiar la adherencia del recubrimiento, se sometieron los sistemas estructurados a un baño de ultrasonido. Valentini et al. [4] utilizaron este método para evaluar la adherencia de γ -Al₂O₃ sobre soportes cerámicos y metálicos con éter de petróleo como solvente. Banús et al. también realizaron pruebas similares por inmersión en acetona o agua [5].

Los resultados se presentan en la Figura 5.1. Todos los sistemas presentaron buena adherencia del cubrimiento catalítico depositado sobre el sustrato. La máxima pérdida de masa (referida a la masa total del sistema) fue inferior a 2,50% luego de 60 min de tratamiento. Es importante señalar que este porcentaje se eleva hasta 12,00% si la pérdida de masa se refiere únicamente a la masa de recubrimiento catalítico. Sin

embargo, en todos los casos se observaron desprendimientos de porciones de fibras de la espuma, por lo cual la pérdida total de catalizador es notablemente menor.

Los cubrimientos catalíticos preparados con soluciones diluidas –SD– (Figura 5.1: curvas en línea punteada) presentaron una estabilidad mecánica elevada con pérdidas de masa de alrededor de 0,7% mientras que los sintetizados con soluciones concentradas –SC– (Figura 5.1: curvas en línea llena) tuvieron una adhesión más débil, con pérdidas de masa entre 0,9 y 2,4%. En consecuencia, las variables de preparación como concentración de la solución precursora y número de ciclos (inmersión – soplado – secado – calcinación) para alcanzar la carga de óxidos necesaria influyen en la estabilidad final del recubrimiento.

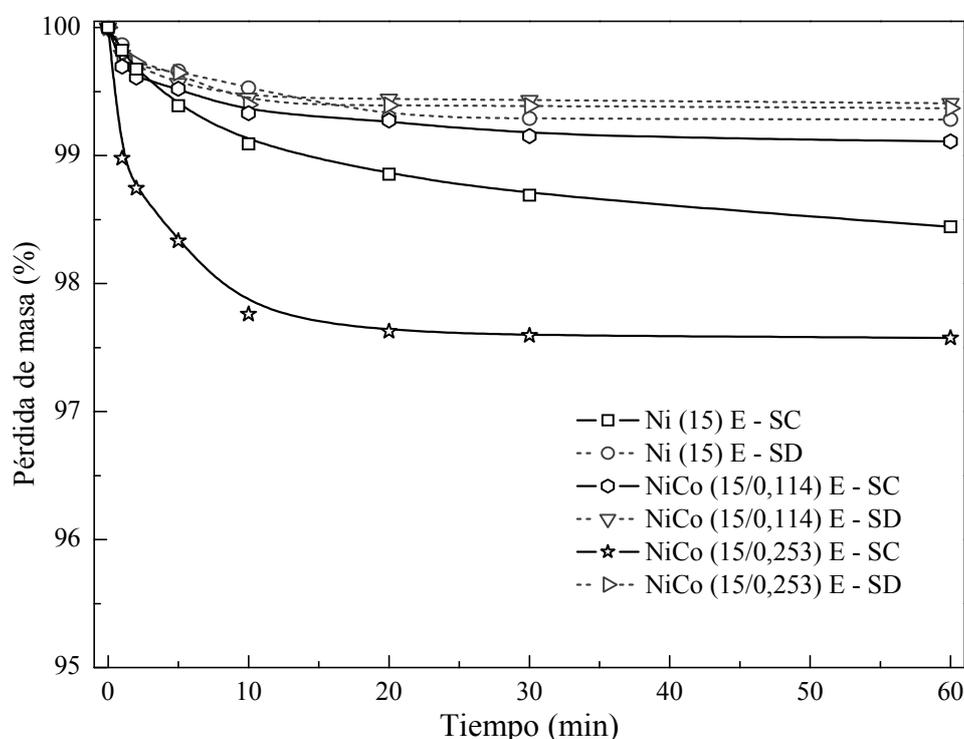


Figura 5.1. Test de estabilidad para los sistemas estructurados: Ni (15) E, NiCo (15/0,114) E and NiCo (15/0,253) E.

3.2. Caracterización: Catalizadores en polvo

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 5.2 se presentan los resultados de difracción de Rayos X de los catalizadores en polvo. Todos los difractogramas presentan los picos característicos del soporte, Al₂O₃, (JCPDS: 10-425) y del óxido de níquel cúbico (NiO) en 37,3; 43,3;

62,9; 75,5 y 79,6° (JCPDS: 47-1049). La presencia de NiAl₂O₄ cristalino no pudo confirmarse a través de esta técnica.

La existencia de los picos típicos del NiO indicaría la saturación de la superficie del soporte que cubre la monocapa (especies bidimensionales) y la formación incipiente de especies tridimensionales (NiO másico). El porcentaje reportado de cubrimiento con este metal sobre alúmina es de alrededor del 12%p [6, 7].

En los catalizadores bimetalicos con mayor cantidad de cobalto (NiCo (15/0,253) P) se identificaron otras señales que podrían atribuirse a óxido de cobalto (Co₃O₄): 31,3; 36,9; 59,4 y 65,3° (JCPDS: 42-1467). Además, con la incorporación de esta cantidad de promotor se observa un crecimiento en el tamaño de los dominios cristalinos de NiO (Tabla 5.1).

Por otra parte, el catalizador Co (2) P no presentó señales adicionales respecto del soporte mientras que el sólido Co (15) P manifestó los picos característicos de Co₃O₄.

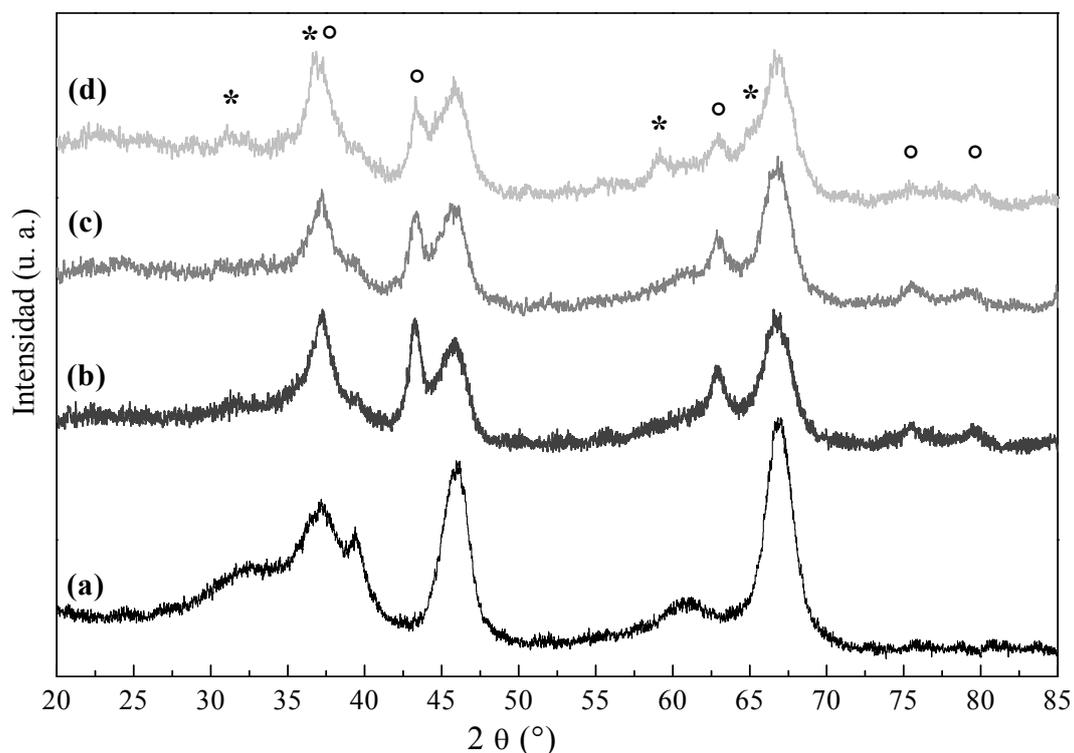


Figura 5.2. Difractogramas de los catalizadores en polvo: Al₂O₃ (a), Ni (15) P (b), NiCo (15/0,114) P (c), NiCo (15/0,253) P (d). Símbolos: ° NiO; * Co₃O₄.

3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Mediante Reducción a Temperatura Programada se confirmó la presencia del NiO (Figura 5.3). Para el catalizador monometálico fresco (Ni (15) P) se observa un pequeño pico en el rango de temperaturas de 300-390°C atribuido a la reducción del NiO másico, de acuerdo con los resultados de XRD. Además, en la zona de 390-800°C, la presencia de un pico ancho y asimétrico, sugiere que el Ni se encuentra muy disperso y con una fuerte interacción con la alúmina (especies bidimensionales). En este sentido, varios trabajos han reportado la existencia de una “espinela superficial” con este catión ocupando posiciones en coordinación octaédrica y tetraédrica, donde las últimas especies son más difíciles de reducir que las primeras [8].

La reducibilidad de los catalizadores no se modificó en forma notoria después del agregado de cobalto en relación Co/Ni = 0,114 P, aunque la temperatura de reducción se desplazó hacia mayores valores. Esto indica que las especies de Co podrían encontrarse dispersas sobre la matriz de NiO-Al₂O₃ y que, en cierta medida, su presencia modificaría la distribución de níquel sobre el soporte.

Por otro lado, el perfil del catalizador NiCo (15/0,253) P resultó notablemente diferente si se lo compara con el de las formulaciones anteriores. La temperatura máxima asociada con la reducción de cationes de Ni en fuerte interacción con el soporte se mueve hacia valores más bajos. Por lo tanto, la incorporación de una mayor carga de cobalto podría debilitar la interacción con la alúmina y promover la reducción del Ni.

La presencia de nuevos picos a temperaturas más bajas podría estar relacionada con la reducción de diferentes compuestos de cobalto. Los dos primeros picos (~320 y ~400°C) probablemente están relacionados con el proceso de reducción en dos etapas de las partículas de Co₃O₄ a Co metálico, que implica la formación intermedia de CoO (Co³⁺ → Co²⁺ → Co⁰), en concordancia con lo observado para el sólido Co (2) P (Figura 5.3, perfil (d)). La interacción del Co₃O₄ con el soporte podría permitir identificar la separación de estos picos de reducción [9]. Asimismo se manifiesta una contribución asociada a la reducción de especies de Ni masivo.

Además, el nuevo hombro observado a temperaturas más altas podría atribuirse a especies superficiales amorfas de óxidos de cobalto (Co_xO_y), altamente dispersas y con una fuerte interacción con el soporte. Esta fase formada es diferente al CoAl₂O₄ másico (no detectado por XRD) y presenta una reducibilidad intermedia entre los óxidos y la espinela mencionada [10].

Los perfiles de reducción de los catalizadores usados en la reacción no se modificaron significativamente respecto a los catalizadores frescos, sugiriendo una alta estabilidad de las especies durante la deshidrogenación oxidativa del etano.

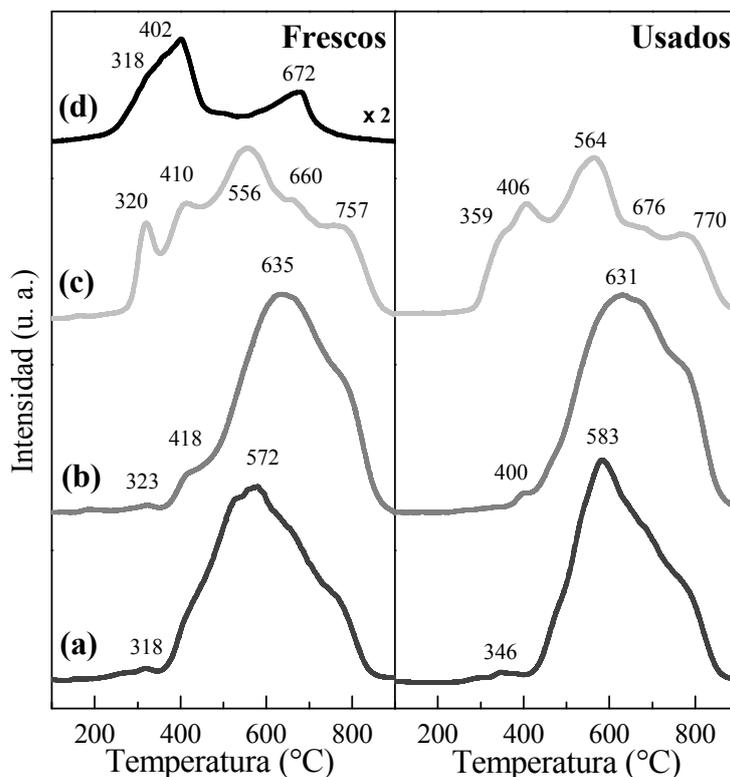


Figura 5.3. Perfiles de reducción de los catalizadores en polvo: Ni (15) P (a), NiCo (15/0,114) P (b), NiCo (15/0,253) P (c) y Co (2) P (d).

3.2.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros de XPS en la región Ni 2p y Co 2p de los catalizadores se presentan en la Figura 5.4.

Para el sólido Ni (15) P la señal principal del Ni 2p_{3/2} está ubicada en 856,0 eV y la del Ni 2p_{1/2} en 873,6 eV, con sus respectivos satélites a mayores energías de enlace (EE) (Tabla 5.2). Las energías correspondientes están asignadas a Ni²⁺ en coordinación octaédrica con fuerte interacción con el soporte (Figura 5.4.a) [11-13].

El NiO masivo, cuya energía de enlace es menor (854,5 eV) presenta una diferencia entre los picos principales Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, de alrededor de 18,6 eV [14]. En este caso la diferencia entre las señales es de 17,6 eV, lo que sugiere que en la superficie el níquel estaría ubicado en una estructura tipo espinela.

Por otra parte, el catalizador con menor contenido de cobalto (Co/Ni = 0,114) presentó energías de enlace similares tanto para el Ni 2p_{3/2} (855,7 eV) como para Ni 2p_{1/2} (873,5 eV), mientras que la formulación que contiene mayor proporción de promotor mostró energías de enlace para el Ni 2p_{3/2} (855,6 eV) y Ni 2p_{1/2} (873,4 eV) ligeramente menores a los otros dos sólidos preparados (Tabla 5.2).

Con respecto al cobalto (Figura 5.4.b), el espectro en la región 2p del sólido que contiene menor cantidad de promotor (NiCo (15/0,114) P) presenta una señal en 781,3 eV acompañada del satélite *shake-up* en 785,9 eV correspondientes al nivel electrónico del Co 2p_{3/2}. En el nivel Co 2p_{1/2} se observa el pico principal en 797,1 eV con el satélite en 803,8 eV. El espectro del sólido que contiene mayor proporción de promotor (NiCo (15/0,253) P) revela señales en 780,9 y a 796,5 eV correspondientes al Co 2p_{3/2} y al Co 2p_{1/2} respectivamente (Tabla 5.2).

El pico principal en la zona de energía de enlace de ~782 eV es característico del catión Co²⁺. Al mismo tiempo, un pico en la zona cercana a ~780 eV es indicativo de la presencia de óxidos Co_xO_y [15]. Sin embargo, debido a la pequeña diferencia entre las señales, las especies Co²⁺ y Co³⁺ no pueden distinguirse solamente por la posición de la señal principal. Una característica espectral que define la presencia de una o ambas especies superficiales es la existencia del satélite: el Co²⁺ presenta un satélite intenso mientras que cuando está presente el Co³⁺ dicho satélite es más pequeño o no se observa. Consecuentemente, la relación de intensidades entre el satélite (I_{sat}) y el pico principal (I_{main}) puede ser orientativa para dilucidar la presencia de una, otra o ambas especies [16]. Una relación I_{sat}/I_{main} cercana a 1 indica que sólo se encuentra presente el Co²⁺ [17].

En este caso, para los sólidos con menor y mayor proporción de cobalto, dicho cociente fue de 0,70 y 0,54 respectivamente, sugiriendo la presencia de especies Co²⁺ (CoAl₂O₄, CoO) y Co³⁺ (Co₃O₄) en la superficie de ambos catalizadores, si bien el sólido que contiene más cantidad de cobalto (Co/Ni = 0,253) contaría con mayor presencia de iones Co³⁺.

Por otro lado, no debe descartarse la posibilidad de que el promotor se encuentre altamente disperso en la matriz NiO-Al₂O₃, formando una solución sólida níquel-cobalto, Ni_xCo_yO [18].

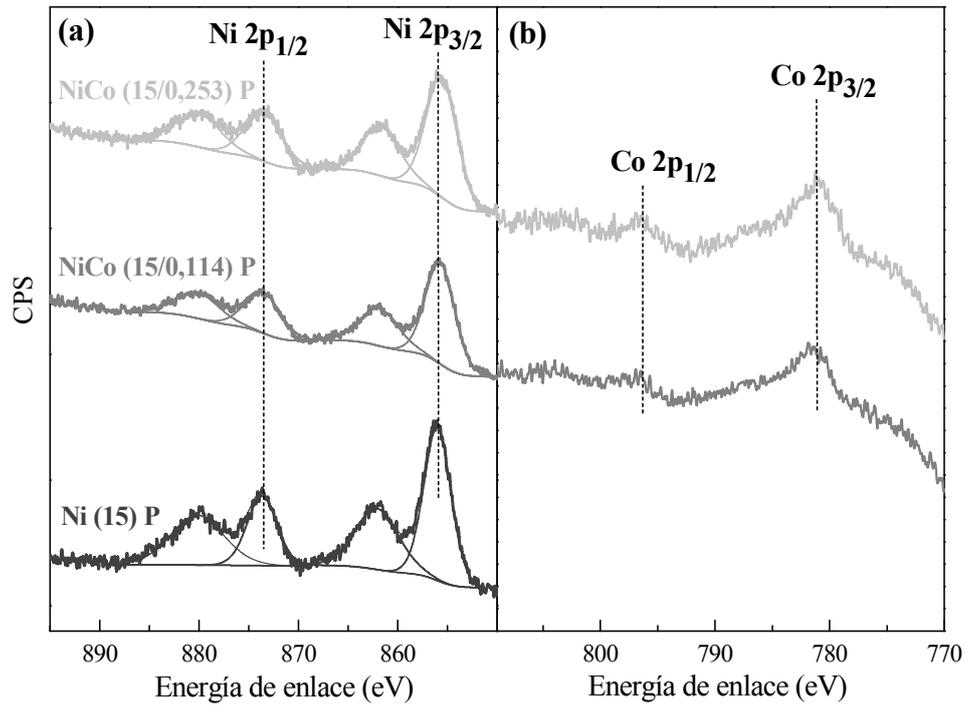


Figura 5.4. Espectros XPS de los catalizadores en polvo: Ni 2p (a) y Co 2p (b).

Tabla 5.2. Energías de enlace de Ni y Co correspondientes a los catalizadores en polvo.

Catalizador	Nivel de energía	EE (eV)
Ni (15) P	Ni 2p _{3/2} main	856,0
	Ni 2p _{3/2} sat	862,1
	Ni 2p _{1/2} main	873,6
	Ni 2p _{1/2} sat	880,2
NiCo (15/0,114) P	Ni 2p _{3/2} main	855,7
	Ni 2p _{3/2} sat	861,9
	Ni 2p _{1/2} main	873,5
	Ni 2p _{1/2} sat	880,1
NiCo (15/0,114) P	Co 2p _{3/2} main	781,3
	Co 2p _{3/2} sat	785,9
	Co 2p _{1/2} main	797,1
	Co 2p _{1/2} sat	803,8
NiCo (15/0,253) P	Ni 2p _{3/2} main	855,6
	Ni 2p _{3/2} sat	861,6
	Ni 2p _{1/2} main	873,4
	Ni 2p _{1/2} sat	880,0
NiCo (15/0,253) P	Co 2p _{3/2} main	780,9
	Co 2p _{3/2} sat	785,4
	Co 2p _{1/2} main	796,5
	Co 2p _{1/2} sat	803,7

3.2.4. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La Figura 5.5.a muestra los espectros de los catalizadores en polvo mono y bimetalicos frescos. La señal Raman del óxido de níquel masivo se centra en $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ [19]. No obstante, la banda ancha en la región de $500\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ del espectro del catalizador monometálico se asigna al estiramiento del enlace Ni–O (fonones de primer orden). Este corrimiento en la frecuencia respecto del NiO masivo se asocia con la fuerte interacción entre la alúmina y las especies de níquel (efecto del soporte) [20, 21]. El pequeño hombro en la región del espectro entre $430\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vacancias del material (óxido de níquel no estequiométrico), mientras que las bandas débiles en 700 y 1080 cm^{-1} se asignan a modos fonónicos de 2° orden del óxido de níquel [22].

No hay evidencias de la presencia de NiAl₂O₄ cristalino [20, 23]. La compleja interacción entre el níquel y el soporte utilizado formaría una fase tipo espinela en la superficie de la alúmina, como se infiere de los resultados de XPS. La información en la literatura acerca de la temperatura de formación del aluminato de níquel masivo es controvertida, ya que algunos trabajos indican que esta estructura se forma lentamente a partir de los 600°C mientras que otros afirman que se genera a partir de los 800°C [20, 21].

Las muestras bimetalicas muestran también las bandas correspondientes al enlace Ni–O.

El espectro del sólido con menor contenido de promotor (NiCo (15/0,114) P) no manifiesta señales adicionales indicando que el óxido de cobalto no está presente. El cobalto incorporado a la formulación podría encontrarse formando una solución sólida Ni_xCo_yO [18]. En este caso, la señal ancha asociada al enlace Co²⁺–O situada en $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ estaría solapada con la banda principal del enlace Ni–O [24].

Por otro lado, el espectro del sólido con mayor cantidad de cobalto (NiCo (15/0,253) P) presenta las señales características en 655 , 513 , 468 y 187 cm^{-1} correspondientes a Co en configuración octaédrica (CoO₆) y tetraédrica (CoO₄), respectivamente, con una estructura tipo espinela (Co₃O₄). La ausencia de una banda aguda de intensidad media en $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ sugiere que el CoAl₂O₄ masivo no está presente [25-27].

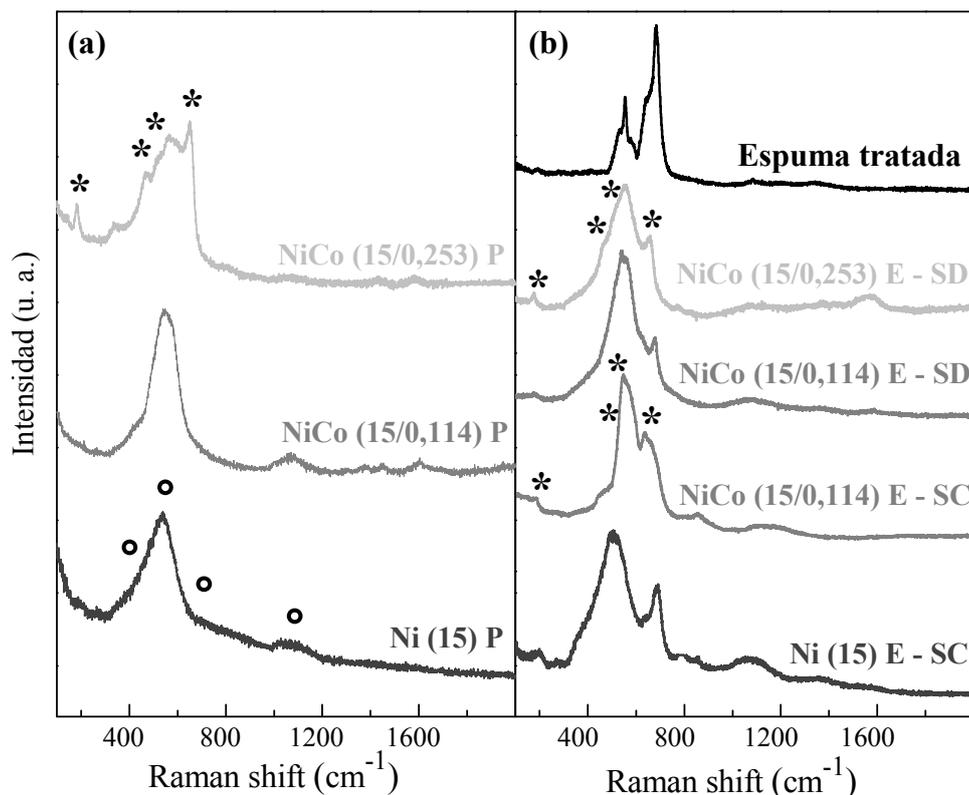


Figura 5.5. Espectros Raman de los catalizadores en polvo (a) y estructurados (b).

Símbolos: \circ Ni-O; * Co_3O_4 .

Los resultados de XRD y TPR de los catalizadores en polvo son consistentes con los correspondientes a los obtenidos por XPS y Raman.

En resumen, en los sistemas monometálicos, el NiO se encuentra muy disperso e interactuando fuertemente con el soporte Al₂O₃ y con cierto grado de formación del óxido masivo. La incorporación de cobalto con baja relación Co/Ni mejora la distribución del Ni en la superficie. Sin embargo, una mayor cantidad de cobalto conduce a la segregación de fases para formar óxidos de cobalto (Co₃O₄ y Co_xO_y-Al₂O₃).

3.3. Caracterización: Catalizadores estructurados

3.3.1. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La espectroscopía Láser Raman es una técnica versátil y adecuada para aplicar también a sistemas estructurados y para identificar diferentes fases tipo óxidos. La

Figura 5.5.b muestra el espectro de los catalizadores monometálicos y bimetalicos frescos. Para comparar se incluye el espectro de la espuma metálica tratada (60 ppi, 900°C, 2 h), en el que se observan los modos de vibración característicos del sustrato entre 600 y 800 cm⁻¹ que se asignan a espinelas de cromo, hierro y manganeso (FeCr₂O₄ y Mn_{1+x}Cr_{1-x}O_{4-x}) y a óxido de cromo (Cr₂O₃). Estos compuestos se forman en las paredes de la superficie de la espuma luego del tratamiento térmico.

Las señales de las especies de Ni–O (430-450, 550, 700 y 1080 cm⁻¹) se observaron en todos los espectros de los catalizadores estructurados (Figura 5.5.b) indicando que las mismas especies de níquel de las muestras en polvo se formaron en los catalizadores estructurados.

Las bandas del óxido de cobalto no se identificaron en NiCo (15/0,114) E – SD, es decir, en el sistema preparado con solución diluida. En los otros dos catalizadores (NiCo (15/0,114) E – SC y NiCo (15/0,253) E – SD), las señales asociadas a Co₃O₄ se observaron con diferentes intensidades, siendo las más intensas en el catalizador NiCo (15/0,253) E – SD. Esta evidencia advierte sobre la segregación de óxidos de cobalto.

3.3.2. Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El análisis EDX permite analizar las relaciones atómicas de los elementos más distintivos del cubrimiento (Ni, Al, Co y Cr). En la Tabla 5.3 se muestran los resultados más representativos luego de analizar numerosos sectores de las espumas recubiertas.

El catalizador monometálico Ni (15) E – SC muestra, en general, una relación Ni/Al cercana a la de la muestra en polvo (Ni/Al = 0,13). Sin embargo, en algunos sectores se verifica un notable enriquecimiento del metal activo. Esta acumulación de fase activa también se observó por microscopia óptica (Figura 5.6). En cambio, el sistema preparado con solución diluida (Ni (15) E – SD) manifiesta una relación Ni/Al más homogénea.

Tabla 5.3. Resultados de EDX de los elementos más representativos presentes en el cubrimiento.

Catalizador	Región	Relación atómica				
		Ni/Al	Co/Ni	Co/Al	Cr/Ni	Cr/Al
Ni (15) E – SC	1	0,11	-	-	0,06	0,01
	2	0,13	-	-	0,06	0,01
	3	0,42	-	-	0,05	0,02
	4	0,22	-	-	0,03	0,01
Ni (15) E – SD	1	0,11	-	-	0,12	0,01
	2	0,13	-	-	0,05	0,01
	3	0,16	-	-	0,09	0,01
	4	0,15	-	-	0,05	0,01
Ni Co (15/0,114) E – SC	1	0,09	0,13	0,011	0,15	0,02
	2	0,07	0,15	0,011	0,09	0,01
	3	0,06	0,08	0,005	0,19	0,01
	4	0,06	0,09	0,005	0,12	0,02
Ni Co (15/0,114) E – SD	1	0,21	0,17	0,035	0,04	0,01
	2	0,22	0,13	0,029	0,04	0,01
	3	0,22	0,13	0,029	0,04	0,01
	4	0,22	0,13	0,029	0,04	0,01
Ni Co (15/0,253) E – SC	1	0,08	0,12	0,010	4,09	0,34
	2	0,11	0,35	0,039	0,20	0,02
	3	0,07	0,25	0,018	0,47	0,03
	4	0,06	0,30	0,018	1,02	0,06
Ni Co (15/0,253) E – SD	1	0,15	0,24	0,035	0,22	0,03
	2	0,12	0,28	0,032	0,19	0,02
	3	0,10	0,29	0,031	0,07	0,01
	4	0,15	0,27	0,040	0,05	0,01

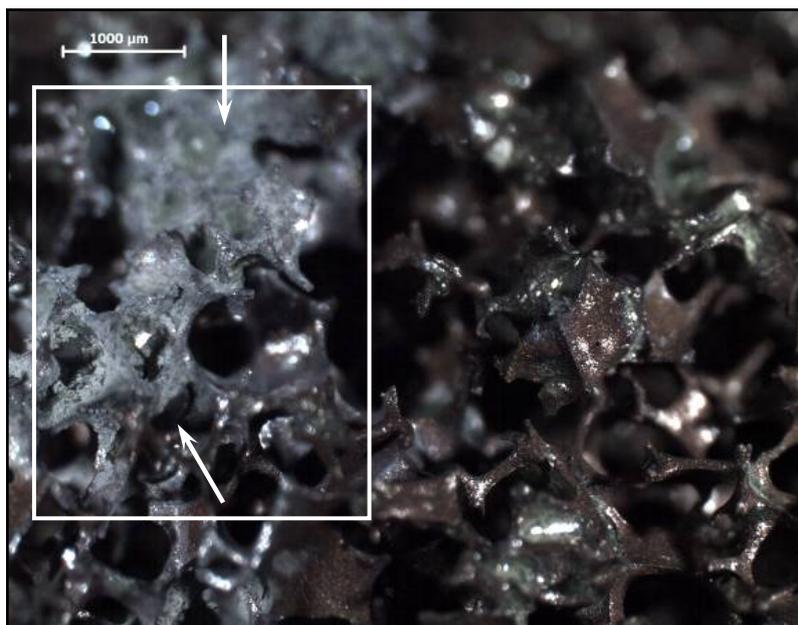


Figura 5.6. Imagen del catalizador Ni (15) E – SC usado, obtenida con un estereomicroscopio. Recuadro: zona de acumulación del metal activo.

De acuerdo con los espectros Láser Raman, la señal principal atribuida al Co₃O₄ está presente en el catalizador bimetálico estructurado NiCo (15/0,114 E) – SC. La relación Co/Ni en algunas áreas de la superficie del cubrimiento fue significativamente mayor que la presentada por el correspondiente catalizador en polvo (Co/Ni = 0,114), lo que indica un aumento en el porcentaje de cobalto. También se observa que en otras áreas este cociente es menor, mostrando una disminución notable en el porcentaje de este metal y, por lo tanto, una distribución no homogénea de los mismos sobre la capa de alúmina. Este comportamiento no fue tan evidente en la muestra NiCo (15/0,114) E – SD, en la cual las relaciones Co/Ni y Ni/Al resultaron, en general, más uniformes y con una mejor distribución de los componentes activos.

Los sistemas con mayor cantidad de cobalto, NiCo (15/0,253) E – SC y NiCo (15/0,253) E – SD presentaron resultados similares comparados con los catalizadores estructurados descritos anteriormente. La utilización de soluciones diluidas en lugar de concentradas en el proceso de impregnación permitió obtener una mejor distribución de los elementos activos.

La presencia de aluminio en todos los sectores y la constancia relativa de la relación Cr/Al confirmó la correcta distribución del soporte (Al₂O₃) sobre las paredes de la espuma. El marcado enriquecimiento de níquel con respecto al sustrato tratado fue evidente, lo que indica que el metal cuantificado corresponde a la fase activa. Además,

es posible la migración de algunos iones (Fe, Cr) de la espuma tratada hacia la capa de alúmina. Este fenómeno fue recientemente observado en otros sistemas estructurados de VO_x/TiO₂ sobre placas de acero inoxidable [29] y en catalizadores de Au/CeO₂ depositados en monolitos de acero AISI 304 [30].

3.4. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano

La Figura 5.7 muestra la conversión de etano a diferentes temperaturas para los catalizadores en polvo y estructurados. La conversión es moderada en todos los casos y se observa que: (i) la incorporación de cobalto mejora ligeramente la actividad de los catalizadores en polvo y (ii) los sistemas estructurados son más activos que sus correspondientes formulaciones en polvo.

El uso de una solución de precursor diluida para la impregnación de los metales activos conduce a un sistema bimetalítico estructurado, NiCo (15/0,114) E – SD, ligeramente más activo (Figura 5.7.b). Sin embargo, las espumas obtenidas con soluciones diluidas para las otras dos formulaciones, no presentan este aparente efecto promotor (comparar los perfiles de Ni (15) E – SC con Ni (15) E – SD y NiCo (15/0,253) E – SC con NiCo (15/0,253) E – SD).

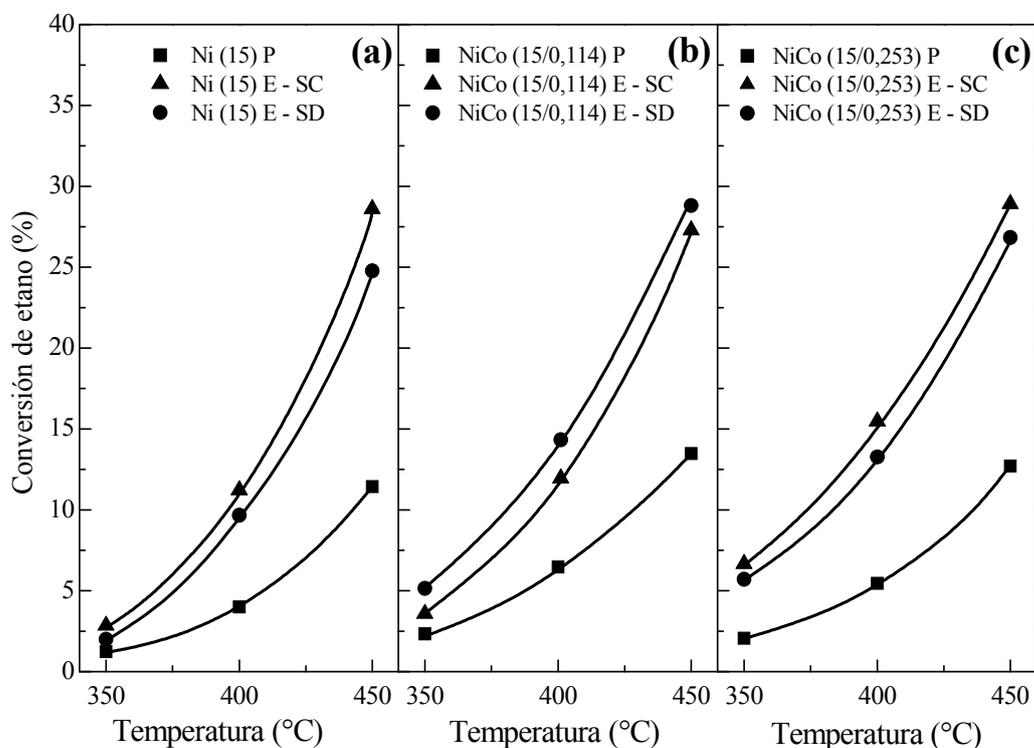


Figura 5.7. Conversión de etano de los sistemas preparados: (a) Ni; (b) Co/Ni = 0,114 y (c) Co/Ni = 0,253. Condiciones de reacción: W/F = 0,48 g s/cm³, C₂H₆/O₂ = 1.

Los valores de selectividad a etileno resultaron mayores en los sistemas en polvo que en los estructurados (Figura 5.8). Para la formulación con relación Co/Ni = 0,253 este efecto es menos significativo (Figura 5.8.c) y la selectividad resulta la más baja del conjunto. Este comportamiento podría deberse a que la presencia de óxidos de cobalto en mayor proporción promueve la oxidación total del hidrocarburo [28].

Los catalizadores estructurados preparados a partir de soluciones diluidas (SD) mostraron mayores valores de selectividad que los preparados con soluciones concentradas (SC). En particular, todos los sintetizados con SC presentan un leve aumento de este parámetro con la temperatura, como se reportó para catalizadores de óxido de níquel masivo [31] y otras formulaciones tipo Ni-zeolitas [32, 33].

El aumento en la selectividad con la temperatura podría explicarse principalmente por dos razones: (i) una, el uso de soluciones concentradas favorece la acumulación de metal activo sobre la capa de soporte y, como consecuencia, la presencia de NiO masivo (Figura 5.6, Tabla 5.3) y (ii) la otra podría estar relacionada con el notorio decrecimiento en la concentración de oxígeno disponible en la fase gas, lo cual es conveniente para alcanzar valores de selectividad más elevados.

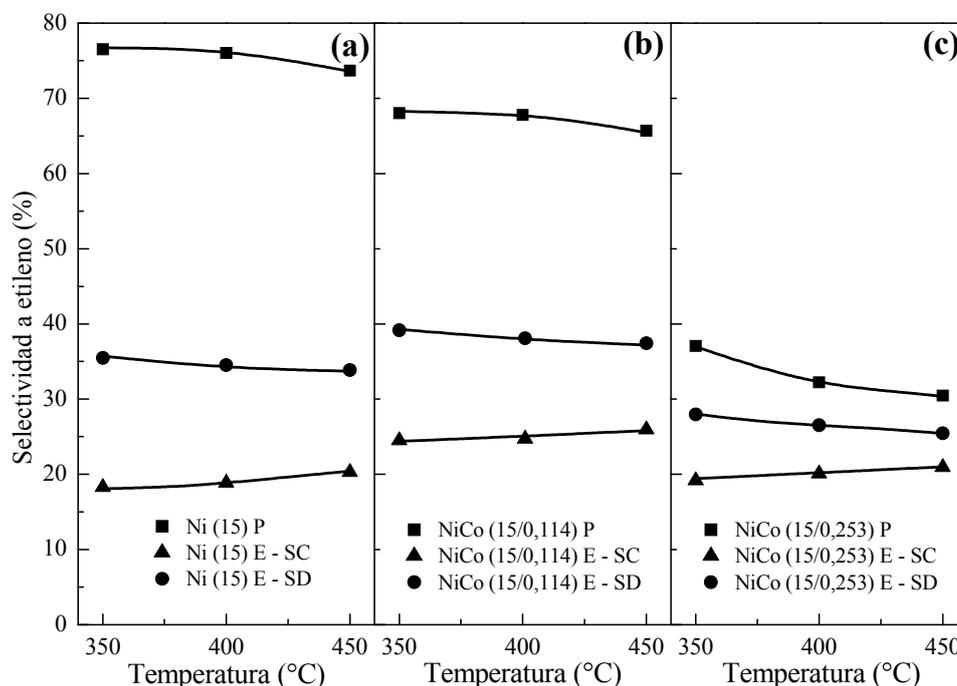


Figura 5.8. Selectividad a etileno de los sistemas preparados: (a) Ni; (b) Co/Ni = 0,114 y (c) Co/Ni = 0,253. Condiciones de reacción: W/F = 0,48 g s/cm³, C₂H₆/O₂ = 1.

De acuerdo al análisis EDX (Tabla 5.3), la distribución de los metales activos resultó más homogénea en los sistemas preparados con soluciones diluidas en

comparación con los sintetizados con soluciones concentradas. Esta correspondencia entre selectividad y dispersión de los componentes activos también se observó en los catalizadores en polvo.

Bajo las mismas condiciones de reacción se evaluaron una espuma tratada térmicamente y una recubierta con el soporte calcinado. La primera presentó una actividad catalítica despreciable en el rango de temperaturas analizado mientras que la segunda tuvo baja conversión de etano con muy baja selectividad a etileno, siendo el CO₂ el producto principal. Esto indica que algunos sitios activos para la reacción de oxidación total del etano están presentes en la capa de alúmina, debido a la migración de algunos componentes (Cr, Fe) desde la superficie de la espuma tratada.

La selectividad a etileno del catalizador estructurado (Ni (15) E – SD) evaluada a temperatura constante (T = 450°C) y variando la relación W/F, mostró un decrecimiento con el aumento de la conversión, en el rango de 18 a 28% (Figura 5.9). En iguales condiciones, la selectividad para NiCo (15/0,114) E – SD presentó valores prácticamente constantes con el incremento en la conversión, lo que sugiere que los sitios activos del catalizador promovido con cobalto (Co/Ni = 0,114) poseen más afinidad hacia la activación del etano que hacia la olefina formada. De esta manera, la oxidación total del etileno disminuye, mientras que en ausencia de promotor la oxidación del producto deseado está más favorecida. Asimismo, debe tenerse en cuenta que la presión parcial del etano dentro del reactor es mayor que la del etileno.

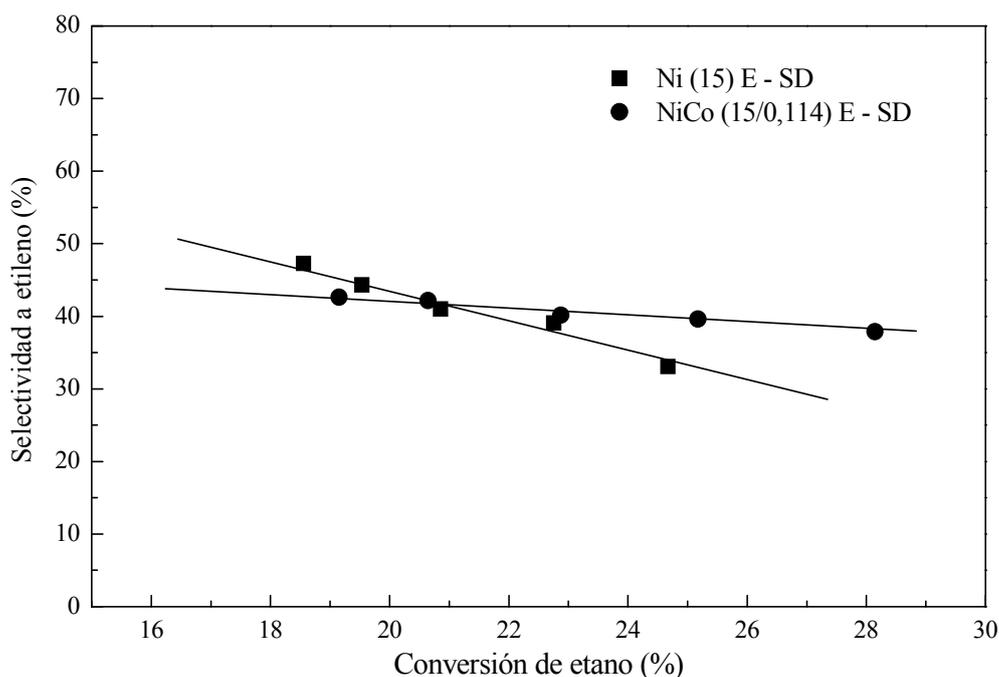


Figura 5.9. Selectividad a etileno en función de la conversión de etano.
Condiciones de reacción: T = 450°C, W/F = variable, C₂H₆/O₂ = 1.

Los catalizadores preparados sólo con cobalto como fase activa mostraron un pobre desempeño en la reacción de deshidrogenación oxidativa (Tabla 5.4).

El sólido Co (2) P presentó, a 450°C, una conversión de alrededor del 5% y una selectividad cercana a ~24% mientras que el catalizador Co (15) P manifestó una conversión de etano más elevada (17,4%) y una menor selectividad (12,5%) para la misma temperatura.

Por otro lado, la conversión de la mezcla mecánica (NiCo (15/0,114) P – MM) resultó similar a los catalizadores Ni (15) P y NiCo (15/0,114) P (Figura 5.7) mientras que la selectividad fue la más baja entre las tres muestras, alrededor de 61%.

Tabla 5.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores Co/Al₂O₃ y de la mezcla mecánica.

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)
Co (2) P	350	0,8	25,2
	400	2,5	24,9
	450	5,6	23,6
Co (15) P	350	4,7	16,2
	400	11,6	15,2
	450	17,4	12,5
NiCo (15/0,114) P – MM	350	1,4	62,7
	400	4,7	61,6
	450	12,5	61,1

En cuanto a la productividad de etileno, la Figura 5.10 muestra que a 450°C este parámetro es cercano a los valores reportados en la bibliografía para catalizadores Ni/Al₂O₃ [14].

La incorporación de cobalto en baja proporción (NiCo (15/0,114) P) favorece levemente la productividad a 450°C mientras que un aumento en la relación Co/Ni tiene efecto opuesto (NiCo (15/0,253) P). Al analizar el comportamiento de las formulaciones que contienen sólo cobalto como fase activa y de la mezcla mecánica, se demuestra que

la adición de este promotor en baja proporción durante la etapa de preparación mejora la distribución del níquel, produciendo ese ligero incremento en la productividad.

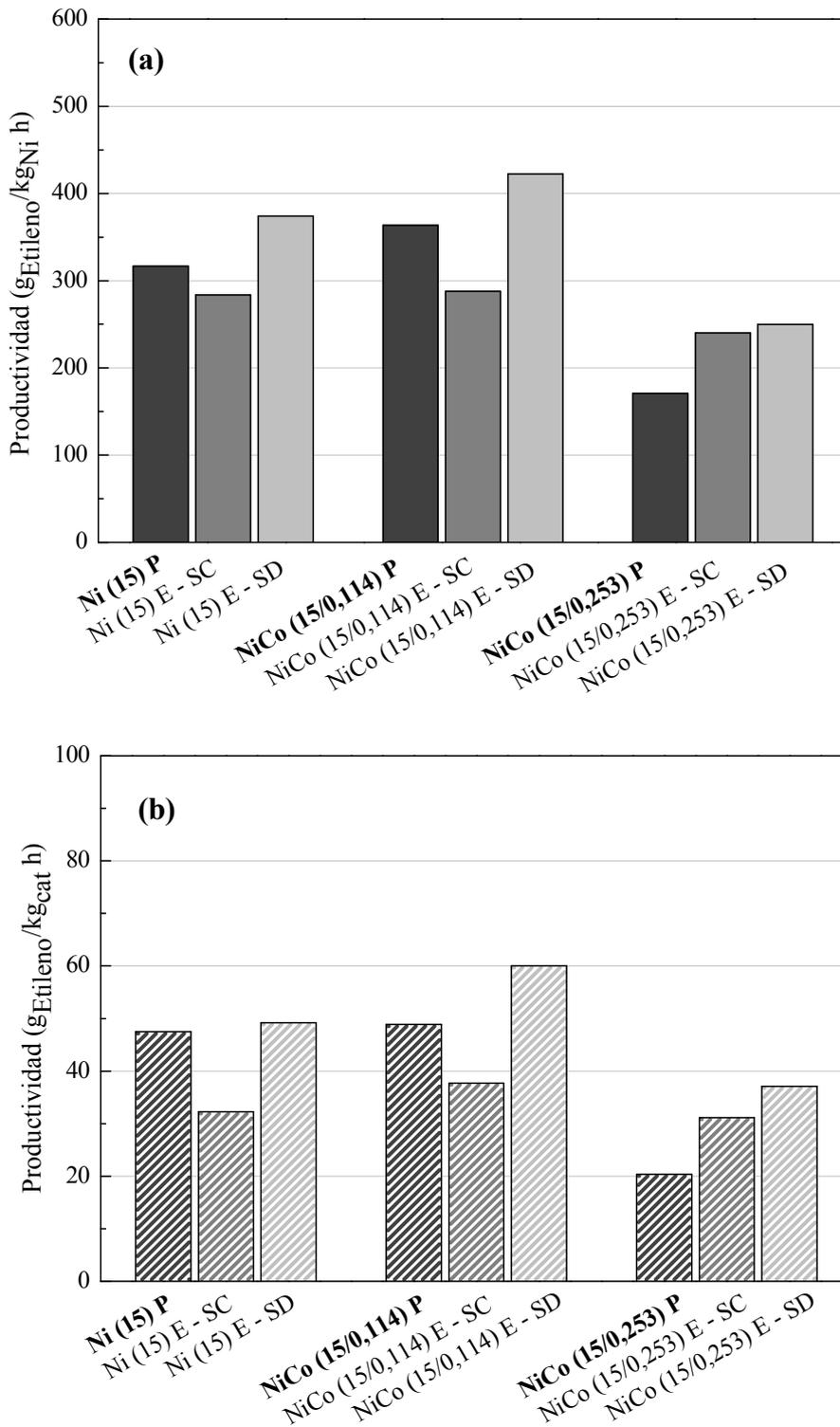


Figura 5.10. Productividad de etileno de los sistemas preparados: kg_{Ni} (a) y kg_{cat} (b) (T = 450°C).

La productividad alcanzada por el sistema estructurado monometálico, Ni (15) E – SC, resultó menor que la de la muestra en polvo correspondiente. Al mismo tiempo, Ni (15) E – SD reveló un valor ligeramente más elevado. Para este último, los resultados EDX indican que el níquel se distribuye razonablemente mejor que en el sistema preparado con solución concentrada (Tabla 5.3).

Los sistemas estructurados bimetalicos con baja relación Co/Ni (NiCo (15/0,114) E – SC y NiCo (15/0,114) E – SD) siguieron la misma tendencia que los resultados anteriores, es decir, la productividad es mayor cuando el catalizador se preparó con solución diluida, en concordancia con la buena distribución superficial de los metales activos (Tabla 5.3). Esta observación junto con la ausencia de las bandas de óxido de cobalto en los espectros Raman (Figura 5.5.b) indican que la concentración de la solución de impregnación del material activo interviene en la segregación de cobalto sobre la superficie.

En los catalizadores con alta relación de Co/Ni (NiCo (15/0,253) E – SC y NiCo (15/0,253) E – SD) la productividad de etileno resultó mayor que la correspondiente a la muestra en polvo. Una vez más, se demuestra el efecto favorable del uso de soluciones diluidas frente a las concentradas. En este caso, la forma en polvo tuvo una marcada caída en la selectividad a etileno. Los sitios finales obtenidos con esta cantidad de cobalto y el incremento en el tamaño de la cristalita de NiO (Tabla 5.1) podrían ser las razones para justificar esta disminución.

Los resultados obtenidos mostraron la misma tendencia para las demás temperaturas evaluadas (350 y 400°C).

En resumen, los catalizadores estructurados mostraron un incremento en la actividad catalítica pero menor selectividad, respecto a los sólidos en polvo. El aumento en la producción de CO₂ se verificó también por el mayor consumo de oxígeno.

La diferencia en el comportamiento podría estar asociada a la distribución de los componentes activos sobre la capa de Al₂O₃, generando aglomeraciones de la fase activa en algunas zonas de las paredes de la espuma, como se muestra en la Figura 5.6 y en la Tabla 5.3. La alta concentración local de óxido de níquel (y/o cobalto) en algunas áreas está relacionada con el proceso de incorporación de los metales, para el cual habría una óptima combinación entre la concentración de la solución de precursores y el número de ciclos de impregnación, que reducirían el proceso de aglomeración.

La presencia del óxido metálico masivo podría favorecer la oxidación total del hidrocarburo y contribuir al rápido consumo de oxígeno y a la disminución de la selectividad. Heracleous et al. [14] y Zhang et al. [34] reportaron que los catalizadores de NiO masivos exhiben actividad para la reacción en estudio, aunque el producto principal obtenido es el dióxido de carbono y por lo tanto la selectividad alcanzada es muy baja.

Además, debe tenerse en cuenta el efecto negativo de la migración/difusión de especies presentes en el sustrato de acero inoxidable hacia el soporte durante el proceso de calcinación que podría influir en el comportamiento catalítico.

Los catalizadores estructurados preparados con solución diluida (SD) presentaron mejores productividades de etileno que los que se prepararon con soluciones concentradas (SC).

El rendimiento de NiCo (15/0,114) E – SD fue el mejor en esta serie. La característica principal de este sistema es la relación Co/Ni más homogénea en los diferentes sectores de la estructura y la ausencia de óxidos de cobalto en el cubrimiento catalítico. Por lo tanto, un factor clave e íntimamente relacionado con el comportamiento catalítico de los catalizadores estructurados es obtener una distribución uniforme de la capa de Al₂O₃ y de los componentes activos sobre las paredes del sustrato.

4. Conclusiones

Catalizadores en polvo

Los catalizadores Ni y Ni-Co/Al₂O₃ resultaron activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano. La presencia de especies de NiO bidimensionales favorece la reacción de formación de la olefina frente a la oxidación total, donde el producto es dióxido de carbono.

Para la carga de metal activo analizada (15%p), el agregado de cobalto con baja relación atómica (Co/Ni = 0,114) produjo una ligera mejora en la productividad de etileno. Sin embargo, la incorporación de una proporción mayor de este metal (Co/Ni = 0,253) condujo a una menor cantidad de etileno producida, debido a la presencia de compuestos de cobalto y a la menor superficie específica (aumento en el tamaño de la cristalita de NiO).

Catalizadores estructurados

Los sistemas estructurados mostraron un rendimiento similar comparado con las correspondientes formas en polvo. No obstante, la heterogeneidad observada en las concentraciones de los componentes activos (especialmente en los sistemas preparados con solución concentrada) produjo modificaciones en la actividad y principalmente en la selectividad de estos sistemas. En este sentido, un efecto adicional y no menos importante que podría modificar ambas variables es la migración de especies Cr (y/o Fe) a la capa de catalizador.

El cubrimiento catalítico depositado en las paredes de las espumas metálicas es estable, con una buena adherencia.

Las características resultantes de los catalizadores estructurados son muy sensibles a las variables implicadas en el método de deposición (tratamiento de la superficie de la espuma, concentración de la solución de precursores, número de ciclos de impregnación, etc.). Por lo tanto, es necesario tener en cuenta tales parámetros con el fin de lograr deposiciones reproducibles de los componentes activos y una correcta distribución del soporte sobre la superficie. En este aspecto, el logro de una relación constante entre los componentes activos es importante porque, de lo contrario, la actividad y la selectividad de estos sistemas pueden verse afectadas.

5. Referencias

- [1] C. Y. Zhao, T. J. Lu, H. P. Hodson, J. D. Jackson; *Materials Science and Engineering A* 367 (2004) 123.
- [2] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4993.
- [3] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola; *Catalysis Today* 127 (2007) 113.
- [4] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti; *Catalysis Today* 69 (2001) 307.
- [5] E. D. Banús, V. G. Milt, E. E. Miró, M. A. Ulla; *Applied Catalysis A: General* 362 (2009) 129.
- [6] X. Wang, B. Zhao, D. Jiang, Y. Xie; *Applied Catalysis A: General* 188 (1999) 201.
- [7] Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan; *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 45.
- [8] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello; *The Journal of Physical Chemistry* 79 (1975) 243.
- [9] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr.; *Journal of Catalysis* 204 (2001) 98.
- [10] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen; *Journal of Catalysis* 156 (1995) 85.
- [11] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina; *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 232.
- [12] S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. V. Sagar, K. V. R. Chary, A. Clearfield; *Journal of Catalysis* 242 (2006) 319.
- [13] S. Palacín, A. Gutiérrez, I. Preda, M. Hernández-Vélez, R. Sanz, J. A. Jiménez, L. Soriano; *Applied Surface Science* 254 (2007) 278.
- [14] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou; *Journal of Catalysis* 231 (2005) 159.
- [15] A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis, V. N. Parmon; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 175 (2001) 189.
- [16] D. Pietrogiacomini, M. C. Campa, S. Tuti, V. Indovina; *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 301.

- [17] M. Alvarez, T. López, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, M. I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D. H. Aguilar, R. D. González; *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 34.
- [18] M. W. Nydegger, G. Couderc, M. A. Langell; *Applied Surface Science* 147 (1999) 58.
- [19] S. -H. Lee, H. M. Cheong, N. -G. Park, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, D. K. Benson, S. K. Deb; *Solid State Ionics* 140 (2001) 135.
- [20] S. S. Chan, I. E. Wachs; *Journal of Catalysis* 103 (1987) 224.
- [21] A. V. Ghule, K. Ghule, T. Punde, J. -Y. Liu, S. -H. Tzing, J. -Y. Chang, H. Chang, Y. -C. Ling; *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 86.
- [22] W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang; *Chemical Physics Letters* 362 (2002) 119.
- [23] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuán, R. I. Merino; *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 186217.
- [24] M. A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, H. Knözinger; *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 217.
- [25] B. Jongsomjit, J. G. Goodwin Jr.; *Catalysis Today* 77 (2002) 191.
- [26] J. Jiang, L. Li; *Materials Letters* 61 (2007) 4894.
- [27] C. -W. Tang, C. -B. Wang, S. -H. Chien; *Thermochimica Acta* 473 (2008) 68.
- [28] L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, A. Kovács, F. Lónyi, J. Valyon; *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 154.
- [29] A. Löfberg, T. Gianneli, S. Paul, E. Bordes-Richard; *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 43.
- [30] L. M. Martínez T., O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola; *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 1082.
- [31] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, G. A. Martin; *Applied Catalysis A: General* 163 (1997) 227.
- [32] X. Lin, C. A. Hoel, W. M. H. Sachtler, K. R. Poepelmeier, E. Weitz; *Journal of Catalysis* 265 (2009) 54.
- [33] X. Lin, K. R. Poepelmeier, E. Weitz; *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 114.
- [34] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180 (2002) 293.

Capítulo 6

Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Espuma Acero AISI 314

Capítulo 6

1. Introducción

Los óxidos de tierras raras han sido ampliamente estudiados en catálisis como promotores para incrementar la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores. El más significativo de ellos es el óxido de cerio, porque cumple un rol fundamental en dos procesos catalíticos muy importantes en términos económicos: los catalizadores de tres vías (TWC) y el craqueo en lecho fluido (FCC). La relevancia de este óxido se manifiesta en el creciente número de publicaciones académicas y patentes industriales [1]. Características químicas particulares, como sus propiedades redox en presencia de metales de transición [2-5], lo hacen muy interesante para aplicaciones en formulaciones catalíticas para muchas reacciones.

En efecto, el destacado papel que tiene la ceria está relacionado con la generación y participación de especies de oxígeno superficiales y de vacancias aniónicas, que pueden modificarse en presencia de otros elementos dentro de la red [6, 7]. En este contexto, y para el interés de esta Tesis, se investiga la combinación Ni-Ce que se ha estudiado para la reducción de óxidos de nitrógeno [8], reformado [9-11], oxidación parcial [12-14] y otros procesos que involucran reacciones redox [15-17].

Este capítulo, presenta los resultados de caracterización y comportamiento catalítico de catalizadores en polvo y estructurados Ni-Ce soportados sobre alúmina. Además se comparan con el desempeño de los sistemas catalíticos de Ni/Al₂O₃ descritos en el *Capítulo 5*. Los sistemas estructurados se construyeron con espumas metálicas de acero inoxidable AISI 314 tratadas térmicamente.

La caracterización fisicoquímica y morfológica de los catalizadores se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Láser Raman (LRS) y Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

2. Resumen de actividades experimentales

2.1. Catalizadores en polvo

Los catalizadores monometálicos (Ni y Ce) y bimetalicos (Ni-Ce) se prepararon por impregnación húmeda y co-impregnación respectivamente, con una carga máxima de metal de 15% en peso. Se utilizó γ -Al₂O₃ PURALOX Condea SBA 230 como soporte. Se emplearon soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂.6H₂O y Ce(NO₃)₃.6H₂O como precursores metálicos. En la mezcla de estos precursores se utilizaron dos relaciones atómicas diferentes: Ce/Ni = 0,114 y 0,253. El solvente se eliminó por evaporación. El polvo resultante se secó en estufa durante 8 h a 120°C. Finalmente se calcinó en corriente de aire a 550°C durante 4 h.

2.2. Catalizadores estructurados

Las espumas de acero inoxidable AISI 314 (Porvair[®], 60 ppi) se trataron en mufla a 900°C durante 2 h. El soporte γ -Al₂O₃ (Nyacol[®] AL20DW) se depositó por inmersión asistida con vacío y se calcinó en aire a 700°C durante 2 h. En una segunda serie de catalizadores el soporte se calcinó a 550°C, para observar la influencia de la temperatura en la composición y morfología del cubrimiento.

La incorporación de los metales activos se realizó con los precursores nombrados anteriormente, siguiendo el ciclo inmersión – soplado – secado – calcinación tantas veces como fue necesario para alcanzar aproximadamente 15%p de carga metálica. Para ello, se utilizó una solución 0,43 M (Solución Diluida – SD). El exceso se eliminó por soplado y luego se secó en estufa a 120°C durante 1 h. Por último, todos los sistemas se calcinaron en corriente de aire a 550°C durante 4 h.

Se prepararon catalizadores estructurados mono (Ni) y bimetalicos (Ni-Ce). Para estos últimos, las soluciones de los precursores se prepararon con relaciones atómicas Ce/Ni = 0,114 y 0,253.

2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica

Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus confocal (Capítulo 2).

El área superficial de los catalizadores en polvo se midió a través de adsorción con N₂ (-196°C) con un equipo Quantachrome Autosorb-1 utilizando el método BET. Los polvos se trataron en vacío a 250°C durante 3 h antes de los experimentos.

Las fases cristalinas de los catalizadores en polvo se estudiaron por Difracción de Rayos X (XRD). El análisis se realizó con un difractómetro Shimadzu XD-D1.

La reducibilidad de las especies (níquel y cerio) para las muestras en polvo se analizó por Reducción a Temperatura Programada (TPR). El ensayo se realizó en un equipo Ohkura TP-2002S utilizando una mezcla de H₂/Ar (5%) como gas reductor. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde 20°C hasta 900°C.

La distribución de los cubrimientos catalíticos y su morfología se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM-35C operado a 20 kV. El equipo cuenta con un sistema de dispersión de energía (EDX) marca EDAX.

Para llevar a cabo las pruebas de estabilidad de los recubrimientos catalíticos se empleó un equipo de ultrasonido TestLab TB04 (40 kHz y 160 W). Los porcentajes de pérdida de peso se determinaron después de exponer las muestras en acetona a 25°C durante 1 h.

2.4. Evaluación catalítica

La deshidrogenación oxidativa de etano se llevó a cabo en un sistema de flujo en un rango de temperatura entre 300 y 450°C. La composición de alimentación fue de 6% de O₂ y 6% de C₂H₆ diluidos en He de alta pureza. La masa de catalizador fue de 400 mg aproximadamente y el flujo total se ajustó para lograr una relación W/F de 0,48 g s/cm³ constante.

Para analizar la selectividad de los catalizadores estructurados en función del nivel de conversión se realizaron experimentos a temperatura constante (T = 400°C) variando la relación W/F.

Los reactivos y productos se analizaron por cromatografía gaseosa con un equipo Shimadzu GC 2014 equipado con una columna empacada (HayeSep D). El cierre del balance de carbono fue de 100 ± 2%.

3. Resultados

3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados

Las principales características de los sistemas catalíticos preparados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Nomenclatura y características de los sistemas preparados.

Catalizador ^a	Carga (%p)	Ce/Ni ^b	Tamaño de cristalita NiO (nm) ^c	Tamaño de cristalita CeO ₂ (nm) ^d	Ciclos de Impregnación
Ni (15) P	15,00	-	12,4	-	-
Ni (15) E – C700 ^e	14,70	-	-	-	4
Ni (15) E – C550 ^e	15,40	-	-	-	4
NiCe (15/0,114) P	15,00	0,114	9,1	4,4 (3,7)	-
NiCe (15/0,114) E – C700	16,00 ^f	0,114	-	-	4
NiCe (15/0,114) E – C550	15,10 ^f	0,114	-	(3,4)	4
NiCe (15/0,253) P	15,00	0,253	-	6,1 (4,6)	-
NiCe (15/0,253) E – C550	16,10 ^f	0,253	-	(4,1)	4

^a P: Polvo – E: Espuma.

^b Relación atómica en la solución precursora.

^c Estimado con la ecuación de Scherrer.

^d Estimado con la ecuación de Scherrer. Entre paréntesis se encuentra el valor calculado por Espectroscopía Láser Raman.

^e Temperatura de calcinación del soporte: C700 = 700°C y C550 = 550°C.

^f Referido a NiO.

3.1.1. Catalizadores en polvo

El área superficial del soporte (γ -Al₂O₃) original es de 249 m²/g. Sin embargo, el valor de este parámetro disminuyó luego de la incorporación de los metales activos, resultando 170 m²/g para el catalizador monometálico, 149 m²/g para el bimetálico con Ce/Ni = 0,114 y 147 m²/g con Ce/Ni = 0,253.

3.1.2. Catalizadores estructurados

Como se describió en los *Capítulos 4 y 5*, las espumas originales se calcinaron en aire a 900°C durante 2 h para estabilizar las paredes, generar rugosidad y, de esta manera, favorecer el anclaje del cubrimiento catalítico.

Por inmersión en una suspensión coloidal del soporte se obtuvo una capa homogénea de γ -Al₂O₃, depositada en las paredes del sustrato. No obstante, se

observaron algunas pequeñas fracturas en ciertos sectores, principalmente en la capa más externa de recubrimiento (Figura 6.1).

No se encontraron diferencias morfológicas significativas luego de la calcinación del soporte a 550°C comparado con el tratado a 700°C. El recubrimiento calcinado a menor temperatura (Figura 6.1) presentó grietas similares las observadas en el recubrimiento calcinado a 700°C (Figura 4.17).

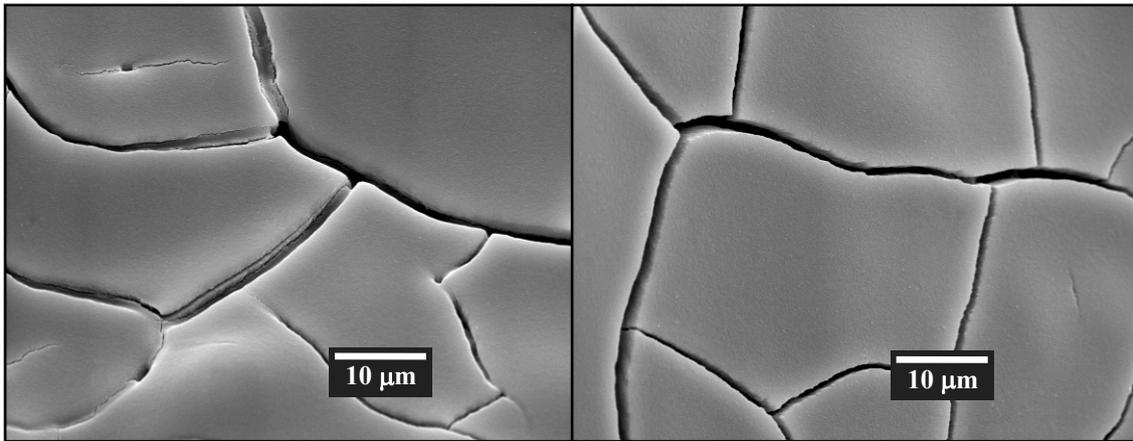


Figura 6.1. Micrografías de la superficie del cubrimiento calcinado a 550°C.

La adherencia del recubrimiento se estudió sometiendo los sistemas estructurados al tratamiento de ultrasonido descrito en el *Capítulo 5*.

Los cubrimientos catalíticos depositados sobre las espumas tratadas presentaron muy buena adherencia. El porcentaje de pérdida de masa (referida a la masa total del sistema) resultó menor a 1,50% luego de 60 min de tratamiento. Este valor aumenta hasta 6,00% si la pérdida se refiere a la masa de recubrimiento. En todos los casos se observaron desprendimientos de pequeñas porciones de las fibras de la espuma, por lo cual la pérdida total de catalizador es menor a este último porcentaje (Figura 6.2).

Por otro lado, el cubrimiento catalítico calcinado a 550°C (Figura 6.2: curvas en línea punteada) presentó una adherencia menor que el correspondiente calcinado a 700°C (Figura 6.2: curvas en línea llena), aunque esta diferencia no es significativa.

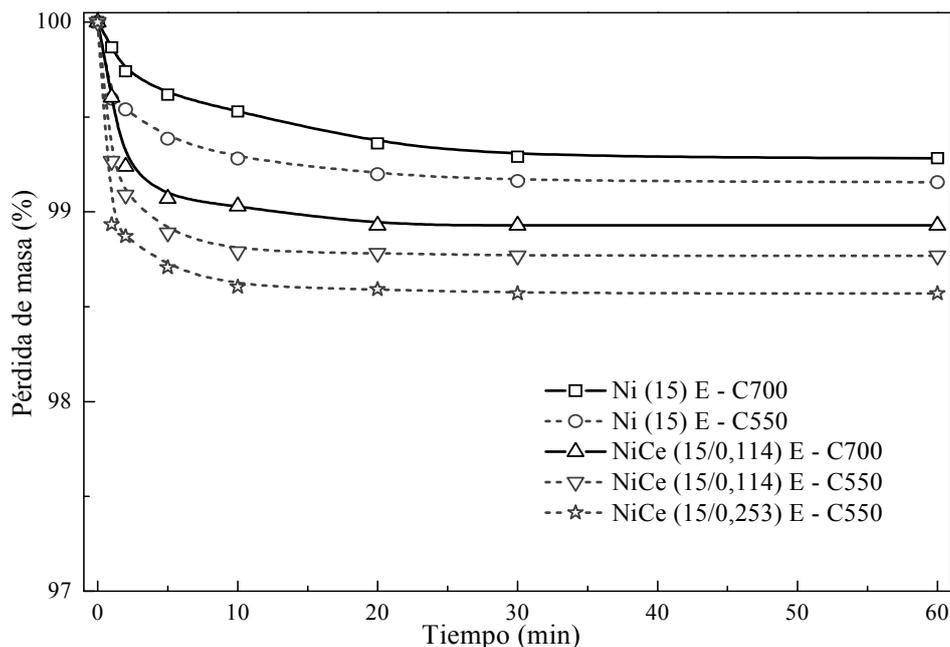


Figura 6.2. Test de estabilidad para los sistemas estructurados: Ni (15) E, NiCe (15/0,114) E y NiCe (15/0,253) E.

3.2. Caracterización: Catalizadores en polvo

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 6.3 se muestran los resultados de difracción de Rayos X de los catalizadores en polvo. Todos los difractogramas presentan los picos del soporte Al₂O₃ (JCPDS 10-425) y del óxido de níquel (NiO) en 37,3; 43,3; 62,9; 75,5 y 79,6° (JCPDS 47-1049). La aparición de los picos del NiO indica la saturación de la superficie del soporte que cubre la monocapa y la incipiente formación de especies tridimensionales. El tamaño de cristalita para el catalizador sin promotor (Ni (15) P) se estimó en 12,4 nm y para el sólido con menor proporción de cerio en 9,1 nm (Tabla 6.1).

En ambos catalizadores promovidos con cerio (NiCe (15/0,114) P y NiCe (15/0,253) P) se identificaron señales adicionales atribuidas a óxido de cerio (CeO₂), ubicadas en $2\theta = 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 59,1; 69,5; 76,8$ y $79,1^\circ$ (JCPDS 43-1002). En el sólido con relación Ce/Ni = 0,253 el ancho a la altura media de los picos correspondientes disminuye, indicando un aumento en el tamaño del dominio cristalino de la ceria. Los valores estimados para esta especie fueron de 4,4 y 6,1 nm para la formulación con menor y mayor proporción de promotor respectivamente (Tabla 6.1).

Solsona et al. [17] reportaron que la presencia de cerio limita el crecimiento de la cristalita de níquel. Asimismo, el menor radio iónico del catión Ni²⁺ (0,69 Å) [18-21] frente al Ce⁴⁺ (0,97 Å) [4, 22, 23] posibilita que una parte del níquel se incorpore a la

ceria, modificando los parámetros de la red cristalina como expresaron Shan et al. y Deraz et. al [24, 25].

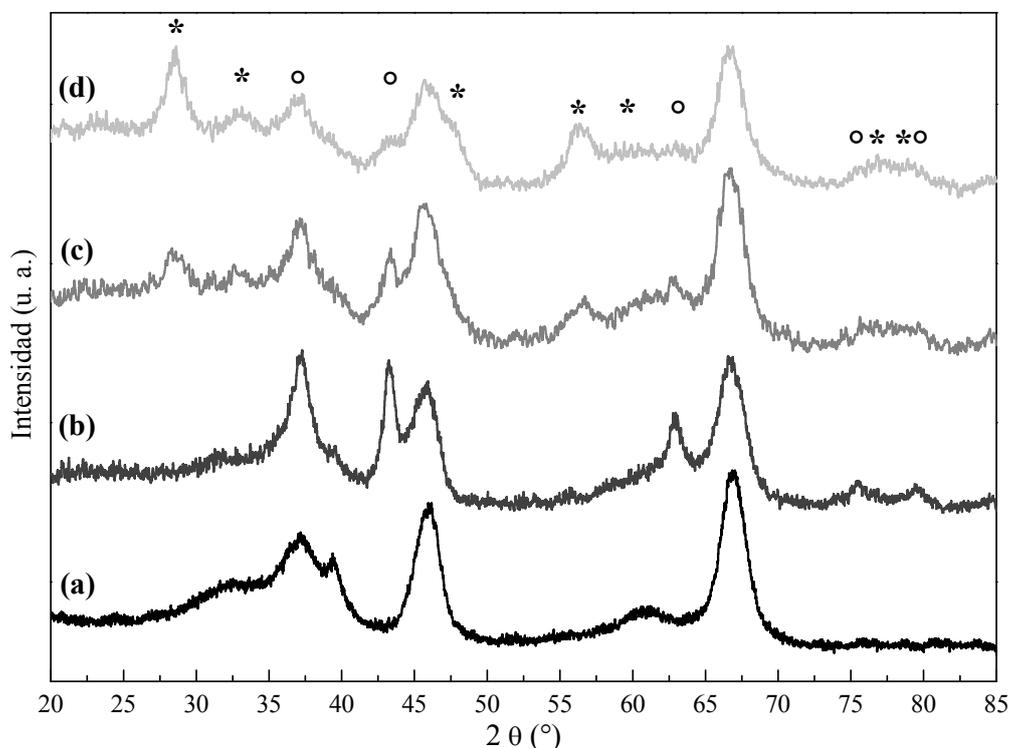


Figura 6.3. Difractogramas de los catalizadores en polvo: Al₂O₃ (a), Ni (15) P (b), NiCe (15/0,114) P (c), NiCe (15/0,253) P (d). Símbolos: ° NiO; * CeO₂.

3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Como se describió en el *Capítulo 5*, mediante reducción a temperatura programada para el catalizador Ni (15) P (Figura 6.4) se confirmó la presencia de NiO con diferente interacción con el soporte. Se visualiza un pequeño pico en el rango de temperaturas de 300-390°C correspondiente al óxido de níquel másico y, a mayor temperatura, la señal ancha y asimétrica asociada a la reducción de especies de Ni muy dispersas y con una fuerte interacción con la alúmina.

El perfil de reducción del catalizador en polvo con relación atómica Ce/Ni = 0,114 no se modifica apreciablemente, aunque se observan un pico adicional en la zona de 200-300°C asociado a especies de oxígeno débilmente adsorbidas y un corrimiento de la temperatura máxima del pico principal hacia valores más altos (~50°C). En el perfil de NiCe (15/0,253) P el pico de reducción a baja temperatura es mayor que en el catalizador NiCe (15/0,114) P y la temperatura máxima asociada con la reducción de cationes Ni en fuerte interacción con el soporte aumenta aproximadamente 60°C, en comparación con el catalizador sin promotor.

La existencia de especies reducibles en el rango de 200-300°C sería consecuencia de la incorporación de pequeñas cantidades de Ni a la red del CeO₂, que conduciría a la formación de una solución sólida Ni-Ce-O, generando vacancias aniónicas capaces de adsorber oxígeno. Estas especies son altamente reactivas y se reducen a baja temperatura dando origen al pico observado a ~245°C [17, 26-28].

El corrimiento en la temperatura de reducción del pico principal es indicativo de una menor reducibilidad de algunas de las especies de níquel presentes. En este sentido, la incorporación de cationes Ni²⁺ a la estructura de la ceria conduce a que su reducción sea más difícil [24]. Consecuentemente, se generarían nuevas especies de Ni de diferente naturaleza. No obstante, este desplazamiento podría indicar también que el Ce modifica la dispersión del níquel y/o su interacción con el soporte [29].

En el catalizador con mayor carga de cerio (Ce/Ni = 0,253) la presencia de especies oxígeno adsorbidas es más importante que en el sistema con menor contenido, por lo que el mayor número de vacancias aniónicas podría conducir a que una mayor cantidad de níquel ingrese a la estructura de la ceria.

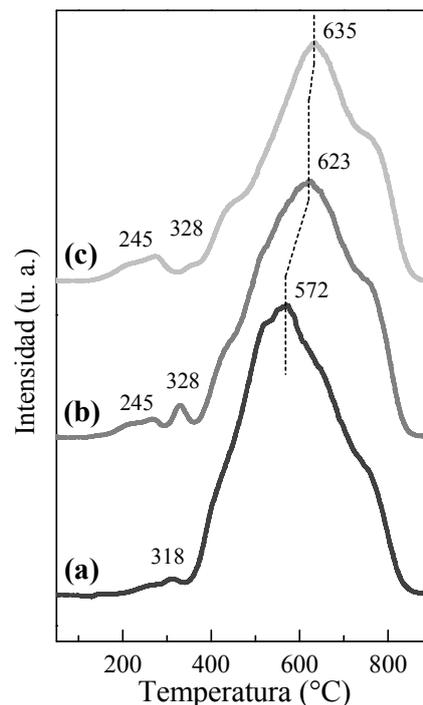


Figura 6.4. Perfiles de reducción de los catalizadores en polvo: Ni (15) P (a), NiCe (15/0,114) P (b), NiCe (15/0,253) P (c).

3.2.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros de XPS en la región Ni 2p de los catalizadores se presentan en la Figura 6.5. El sólido Ni (15) P muestra la señal principal del Ni 2p_{3/2} ubicada en 856,0

eV con su respectivo satélite a mayor energía de enlace (EE) (Tabla 6.2). Las energías correspondientes están asignadas a Ni²⁺ en fuerte interacción con el soporte ubicado en coordinación octaédrica [42-44].

Por otra parte, los catalizadores bimetalicos con ambas relaciones Ce/Ni estudiadas presentaron energías de enlace similares para el Ni 2p_{3/2} con los respectivos satélites a mayores EE (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Energías de enlace de Ni correspondientes a los catalizadores en polvo.

Catalizador	Nivel de energía	EE (eV)
Ni (15) P	Ni 2p _{3/2} main	856,0
	Ni 2p _{3/2} sat	862,1
NiCe (15/0,114) P	Ni 2p _{3/2} main	855,8
	Ni 2p _{3/2} sat	861,9
NiCe (15/0,253) P	Ni 2p _{3/2} main	855,9
	Ni 2p _{3/2} sat	861,9

Las señales Ni 2p_{1/2} y Ce 3d_{5/2}, en la zona de energías de enlace entre 870 y 895 eV, no se diferenciaron correctamente debido a la superposición de las mismas. Sin embargo, en la región correspondiente al nivel 3d_{3/2} del Ce (895 a 925 eV) los espectros de los sólidos presentaron señales que sugieren la presencia mayoritaria de Ce⁴⁺.

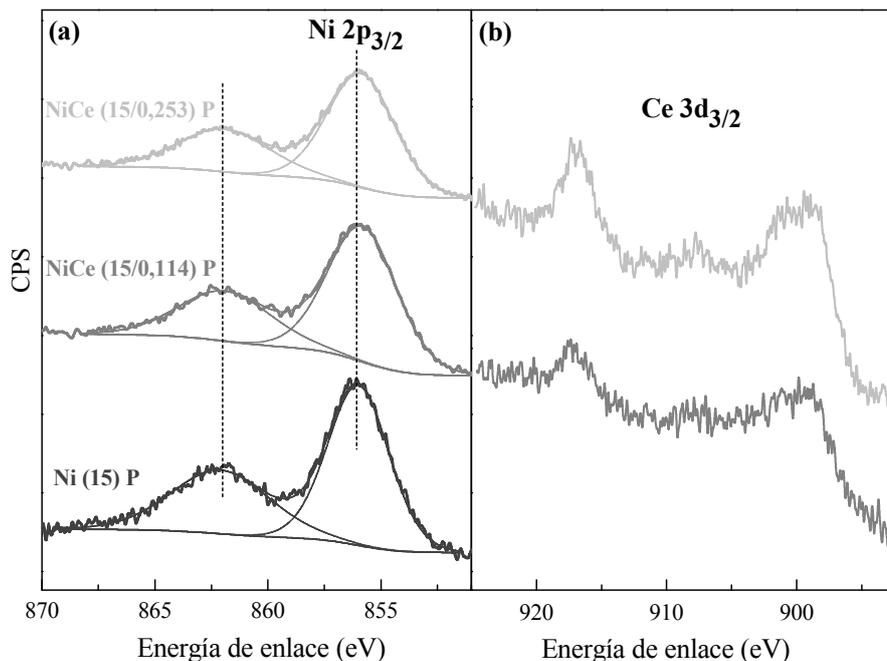


Figura 6.5. Espectros XPS de los catalizadores en polvo: Ni 2p_{3/2} (a) y Ce 3d_{3/2} (b).

3.2.4. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La Figura 6.6.a muestra los espectros LRS de los catalizadores en polvo mono y bimetalicos frescos. El catalizador monometálico presenta una banda asimétrica y ancha correspondiente al estiramiento del enlace Ni–O (fonones de primer orden) en la región entre 500-550 cm⁻¹ (Capítulo 5). La posición de esta banda, desplazada hacia mayores frecuencias respecto del óxido de níquel masivo, está asociada con la interacción entre el soporte y las especies de níquel [30, 31]. También se observan un pequeño hombro en la región de ~400 cm⁻¹, asignado a vacancias en la superficie del material y dos bandas apenas perceptibles en 700 y 1080 cm⁻¹ asociadas a modos fonónicos de 2° orden del óxido de níquel [32]. No se detectaron las señales específicas correspondientes al NiAl₂O₄ cristalino, cuyas frecuencias principales están en 370, 598 y 760 cm⁻¹ [30, 33].

Las muestras que contienen cerio (NiCe (15/0,114) P y NiCe (15/0,253) P) mostraron las mismas bandas atribuidas al enlace Ni–O, aunque la señal principal presentó un marcado corrimiento (~12 cm⁻¹) hacia mayores frecuencias (Figura 6.6.a). También manifestaron una señal intensa cercana a ~465 cm⁻¹ característica del CeO₂ con estructura tipo fluorita y que corresponde a la vibración de átomos de oxígeno alrededor del catión Ce⁴⁺, denominado “*breathing mode*” [34, 35].

Por otro lado, las bandas adicionales situadas en 224 y 632 cm⁻¹ (Figura 6.6.a) confirman la interacción níquel-cerio, ya que la primera no estaría asociada al tamaño de la cristalita de la ceria (modos fonónicos en la superficie del nanocristal). La señal característica de este efecto se presenta en una frecuencia típicamente más alta (~270 cm⁻¹) y está acompañada con otra de mayor intensidad situada en ~315 cm⁻¹ [36, 37]. Entonces, estas nuevas señales pueden relacionarse directamente con distorsiones en la red del oxígeno [28], corroborando que el agregado de cerio conduce a una importante modificación en la estructura del sólido bimetalico, debida a la incorporación del catión Ni²⁺ dentro de la ceria y a la generación de vacancias de oxígeno.

Vlaic et al. [38], mediante estudios de difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman y EXAFS, concluyeron que la introducción de un catión de menor radio iónico dentro del CeO₂ modifica la red de oxígeno produciendo un acortamiento del enlace Ce–O. Sin embargo, la coordinación del átomo de Ce y la estructura tipo fluorita permanecen sin alteraciones.

La intensidad relativa de estas dos señales en 224 y 632 cm⁻¹ fue mayor en la muestra con mayor contenido de promotor, indicando que probablemente más cantidad de níquel ingresó a la red cristalina del óxido de cerio, en concordancia con los resultados de TPR. La relación atómica entre ambos cationes influye en la cantidad de níquel que se incorpora a la red de la ceria [26]. Asimismo, podría formarse mayor cantidad de solución sólida.

El pequeño corrimiento (~3-4 cm⁻¹) hacia menores frecuencias de la señal principal del CeO₂ también indicaría un cambio en los parámetros de la red cristalina y la presencia de vacancias de oxígeno [34]. Al mismo tiempo, el ancho de esta señal principal está relacionado con el tamaño del dominio cristalino del óxido de cerio, siendo ambos inversamente proporcionales.

Graham et al. [39] propusieron una fórmula empírica sencilla para estimarlo, como se representa en la ecuación (6.1):

$$d = \frac{b}{(FWHM - a)} \quad (6.1)$$

donde: d = tamaño de cristalita expresado en Å, $FWHM$ = Full Width at Half Maximum o ancho de la señal a la altura media, medido en cm⁻¹ y a , b son constantes iguales a 10 y 1036 respectivamente.

Para estos sólidos la señal presenta un ancho considerable (~35-40 cm⁻¹), sustentando la presencia de cristalitas con dimensiones del orden de muy pocos nanómetros. Los tamaños estimados con la ecuación (6.1) resultaron 3,7 nm para NiCe (15/0,114) P y 4,6 nm para NiCe (15/0,253) P (Tabla 6.1).

Estos valores son algo menores que los calculados con la ecuación de Scherrer, aunque tienen similar tendencia. En este sentido, Karanakaju et al. [40] también reportaron resultados para films de óxido de cerio y observaron que los tamaños de cristalita calculados por difracción de Rayos X son mayores a los obtenidos a partir de los espectros Raman.

Recientemente, Bourja et al. [41] investigaron la deshidratación de nanopartículas de CeO₂ aplicando tratamientos con alta temperatura. Este proceso conduce a la liberación de agua intercrystalina y provoca alteraciones en la red del sólido. En este estudio, los autores calculan los tamaños de cristalita de las

nanopartículas por ambas técnicas y comparan los resultados, concluyendo que las diferencias se deben a que la estimación a partir de los datos de Raman no contempla dichas modificaciones estructurales.

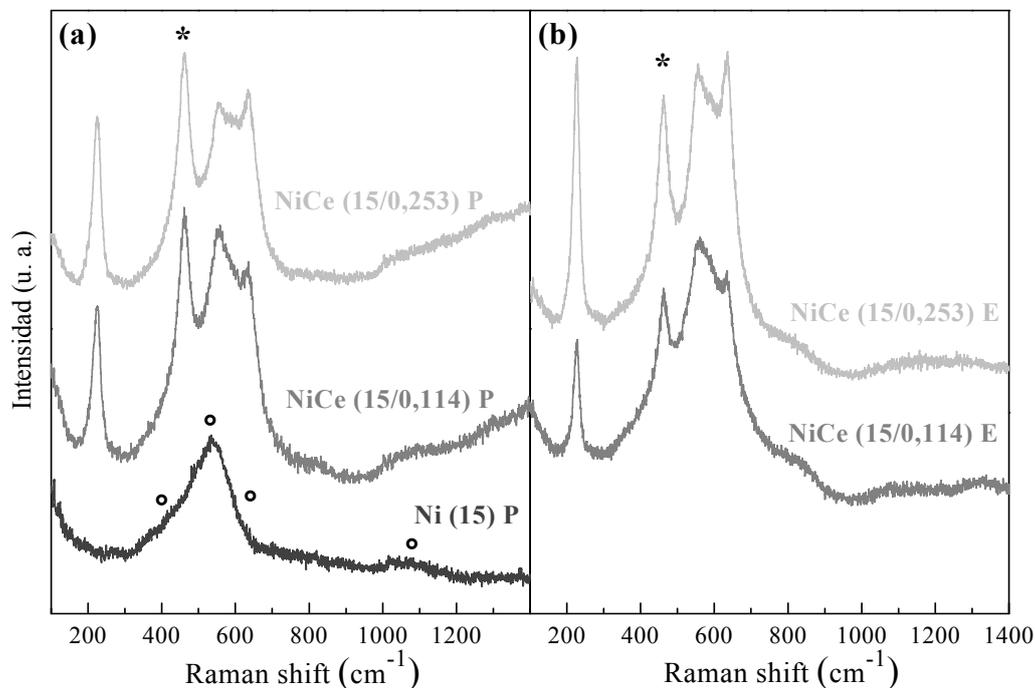


Figura 6.6. Espectros Raman de los catalizadores en polvo (a) y estructurados (b).

Símbolos: ° Ni-O; * Ce-O.

En resumen, los resultados de XRD y TPR de los catalizadores en polvo concuerdan correctamente con los análisis de los correspondientes espectros Láser Raman y XPS. Como se describió, en los catalizadores en polvo, el NiO se encuentra muy disperso e interactuando fuertemente con el soporte y/o el óxido de cerio. Además se observó la presencia de especies tridimensionales de NiO.

3.3. Caracterización: Catalizadores estructurados

3.3.1. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La Figura 6.6.b muestra los espectros LRS de los catalizadores bimetalicos frescos.

Las señales de las especies de Ni-O (400-450, 550, 700 y 1080 cm⁻¹) se observan en ambos espectros Raman de los sistemas estructurados (Figura 6.4.b). Los resultados indican que en estos catalizadores se formaron especies de níquel similares a las presentes en las muestras en polvo.

En los espectros de los sistemas que contienen promotor, se identifica la banda intensa asignada al enlace Ce–O ($\sim 465\text{ cm}^{-1}$, fluorita) indicando la formación del óxido. Las bandas adicionales a $224\text{ y }632\text{ cm}^{-1}$ manifiestan que se produjo la incorporación del catión Ni²⁺ dentro de la ceria, con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. Por lo tanto, en la superficie del cubrimiento se forman especies de cerio semejantes a las que contienen las muestras en polvo.

Los tamaños de cristalita estimados con la ecuación (6.1) resultaron 3,4 y 4,1 nm para los sólidos con menor y mayor contenido de cerio respectivamente. Estos valores son levemente inferiores a los calculados para los catalizadores en polvo, sugiriendo dominios cristalinos aún más pequeños en el recubrimiento del sistema estructurado (Tabla 6.1).

3.3.2. Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Con la técnica EDX se analizaron las relaciones atómicas de los elementos más representativos del cubrimiento (Ni, Al, Ce y Cr). La Tabla 6.2 muestra los resultados obtenidos luego de analizar numerosos sectores de las espumas.

La relación Ni/Al en el catalizador monometálico estructurado resultó cercana a la muestra en polvo y con una distribución homogénea a lo largo de la superficie de la espuma. Este comportamiento se presenta también en las muestras NiCe (15/0,114) E – C700 y NiCe (15/0,114) E – C550. Las relaciones Ce/Ni y Ni/Al fueron, en general, uniformes y evidenciaron una distribución homogénea de los componentes activos.

Las relaciones atómicas de los principales elementos que constituyen los catalizadores estructurados calcinados a 550°C y 700°C muestran que el tratamiento a 700°C conduce a un aumento en la relación Cr/Ni. Esto permite concluir que con esta temperatura la migración de algunos de los componentes que conforman la espuma es mayor.

Con la preparación de los recubrimientos a partir de soluciones diluidas se pueden lograr, en general, distribuciones de la fase activa más homogéneas, como se describió en el *Capítulo 5*.

La presencia de aluminio en todos los sectores confirma también la correcta distribución del soporte (Al₂O₃) sobre las paredes de la espuma. El marcado enriquecimiento de níquel con respecto al sustrato tratado indica que el elemento cuantificado corresponde a la fase activa.

Tabla 6.2. Resultados de EDX de los elementos más representativos del cubrimiento.

Catalizador	Región	Relación atómica			
		Ni/Al	Ce/Ni	Cr/Ni	Cr/Al
Ni (15) E – C700	1	0,13	-	0,05	0,01
	2	0,13	-	0,09	0,01
	3	0,16	-	0,09	0,01
	4	0,15	-	0,05	0,01
Ni (15) E – C550	1	0,15	-	0,02	0,00
	2	0,19	-	0,04	0,01
	3	0,18	-	0,04	0,01
	4	0,17	-	0,02	0,00
NiCe (15/0,114) E – C700	1	0,12	0,16	0,13	0,01
	2	0,13	0,13	0,06	0,01
	3	0,11	0,15	0,13	0,01
	4	0,10	0,13	0,07	0,01
NiCe (15/0,114) E – C550	1	0,18	0,11	0,04	0,01
	2	0,14	0,14	0,05	0,01
	3	0,16	0,14	0,05	0,01
	4	0,17	0,13	0,05	0,01
NiCe (15/0,253) E – C550	1	0,20	0,27	0,05	0,01
	2	0,14	0,22	0,05	0,01
	3	0,15	0,19	0,05	0,01
	4	0,18	0,26	0,05	0,01

3.4. Comportamiento catalítico para la deshidrogenación oxidativa de etano

La Figura 6.7 muestra la conversión de etano de los sistemas preparados a diferentes temperaturas. En todos los casos, se observa una conversión moderada, aunque mayor a la manifestada por los sistemas Ni-Co (Capítulo 5). Para los catalizadores en polvo, la incorporación de cerio a la formulación catalítica mejora notablemente la actividad y se observan niveles de conversión similares a temperaturas

menores (~50°C). Como se indicó en *Resumen de actividades experimentales* de este capítulo (Sección 2.1.) se preparó un catalizador con 15%p de carga máxima con cerio como metal activo (Ce (15) P). Este sólido mostró baja conversión y muy baja selectividad en todo el rango de temperaturas estudiado. A 450°C dichos valores resultaron en 5,2% y 18,5% respectivamente, indicando que este componente posee un pobre desempeño para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.

Si se comparan los sistemas estructurados con las correspondientes formulaciones en polvo se evidencia, en todos los casos, un incremento en los valores de conversión (Figura 6.7).

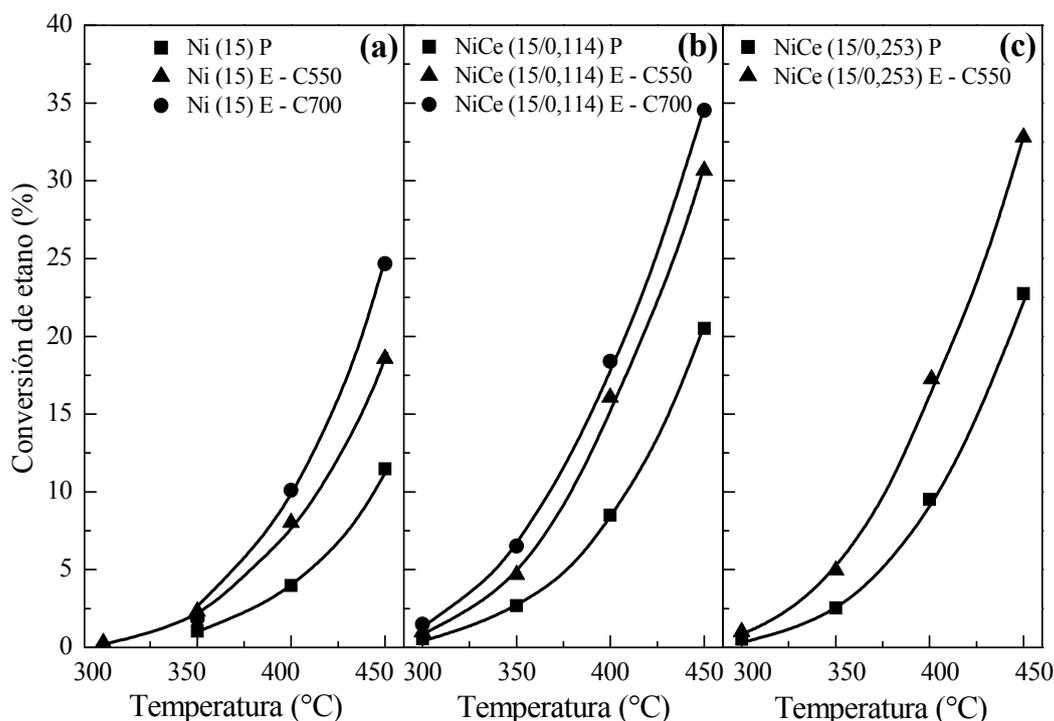


Figura 6.7. Conversión de etano de los sistemas preparados: Ni (a), Ce/Ni = 0,114 (b) y Ce/Ni = 0,253 (c). Condiciones de reacción: W/F = 0,48 g s/cm³, C₂H₆/O₂ = 1.

En la Figura 6.8 se presenta la selectividad a etileno en función de la temperatura. El agregado de cerio conduce a una caída pronunciada de la selectividad con el aumento de temperatura, comparando los catalizadores en polvo Ni-Ce con la formulación monometálica.

Los sólidos en polvo presentan una selectividad más elevada que los sistemas estructurados. En estos últimos, la calcinación del conjunto sustrato-soporte a 550°C

favorece la selectividad a etileno frente al tratado a 700°C (Figura 6.8), aunque la temperatura de tratamiento no modifica significativamente la conversión (Figura 6.7).

A su vez, los sistemas calcinados a la temperatura más alta (C700) mostraron una disminución en la selectividad menos pronunciada que los tratados a 550°C (C550) (Figura 6.8.a y b).

La temperatura de calcinación empleada en la preparación de los sistemas estructurados afecta el proceso de migración de componentes desde el sustrato metálico hacia el soporte y/o el cubrimiento, influyendo en el comportamiento catalítico. Esta observación confirma el efecto negativo que tiene el aumento en la cantidad de cromo en la película catalítica, como se verificó por microanálisis químico (Tabla 6.2).

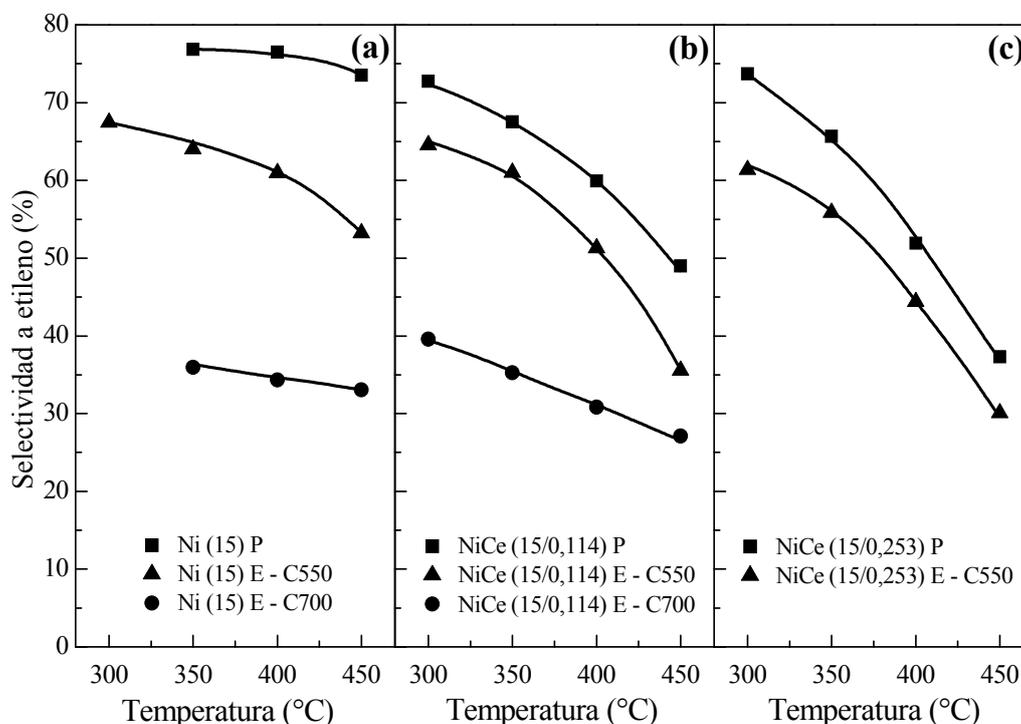


Figura 6.8. Selectividad a etileno de los sistemas preparados: Ni (a), Ce/Ni = 0,114 (b) y Ce/Ni = 0,253 (c). Condiciones de reacción: W/F = 0,48 g s/cm³, C₂H₆/O₂ = 1.

La selectividad a etileno del catalizador estructurado Ni (15) E – C550 evaluada a temperatura constante (T = 400°C) y variando la relación W/F, mostró un decrecimiento con el aumento de la conversión, en el rango de 3 a 18% (Figura 6.9). En las mismas condiciones, para un rango de conversión entre 9 y 20%, el catalizador NiCe (15/0,114) E – C550 presentó la misma tendencia. En cambio, el sistema estructurado

NiCe (15/0,253) E – C550 mostró una disminución de la selectividad más marcada, a medida que aumenta el nivel de conversión.

Estos resultados indican que la oxidación total del etileno está levemente más favorecida en la formulación que contiene mayor proporción de cerio $Ce/Ni = 0,253$ mientras que, en los otros dos catalizadores, la oxidación del producto deseado ocurre en menor medida.

No se observaron diferencias importantes en los valores de selectividad para niveles de conversión similares, aunque el catalizador que contiene menor cantidad de promotor resultó ligeramente más selectivo que los otros dos sistemas (Figura 6.9).

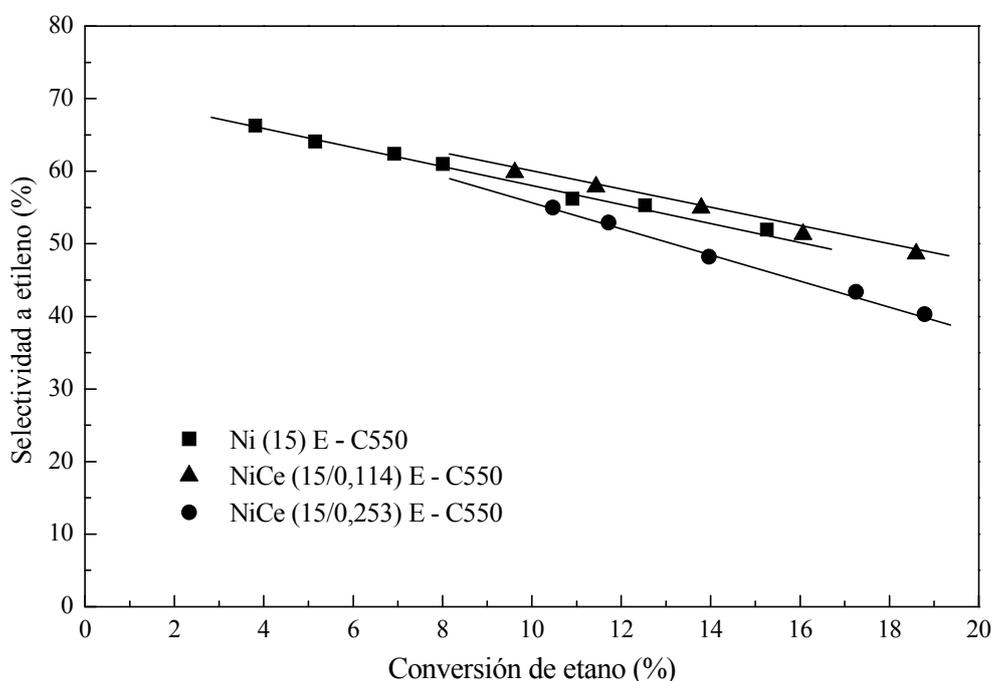


Figura 6.9. Selectividad a etileno en función de la conversión de etano.
Condiciones de reacción: $T = 400^{\circ}C$, $W/F = \text{variable}$, $C_2H_6/O_2 = 1$.

Si se considera la productividad por unidad de masa de metal activo, la Figura 6.10 muestra que a $450^{\circ}C$ la productividad de etileno se favorece con el agregado del cerio. La incorporación del promotor en baja o alta proporción (NiCe (15/0,114) P y NiCe (15/0,253) P) se tradujo en un notable aumento del rendimiento global.

Los sistemas estructurados mostraron, en todos los casos, una productividad mayor que los correspondientes sólidos en polvo.

Además es importante mencionar que los resultados obtenidos a las otras temperaturas de reacción estudiadas (300 , 350 y $400^{\circ}C$) mostraron la misma tendencia.

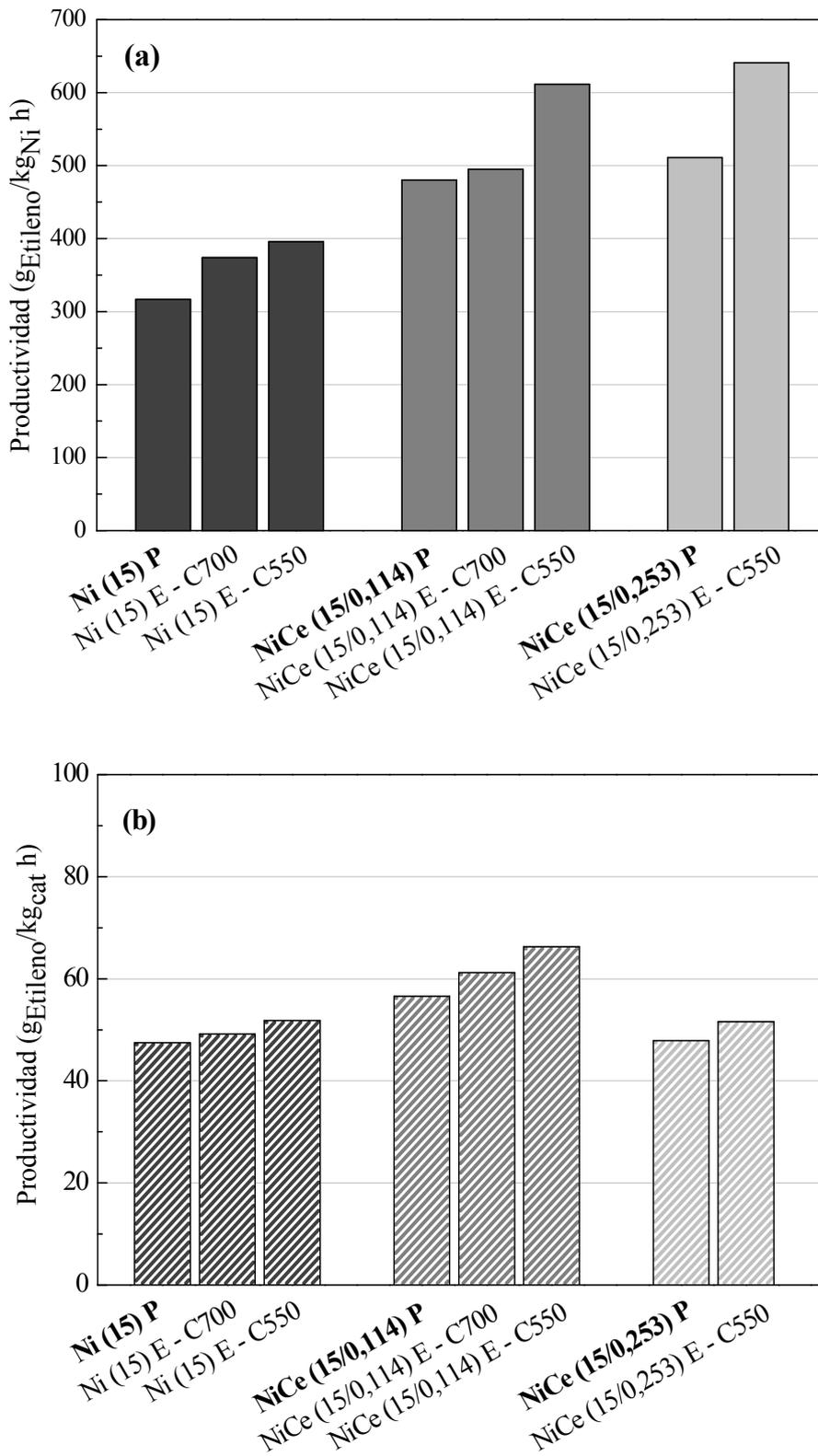


Figura 6.10. Productividad de etileno de los sistemas preparados: kg_{Ni} (a) y kg_{cat} (b) (T = 450°C).

Si la productividad se expresa por unidad de masa de catalizador (kg_{cat}) y se representa en función de la temperatura, para los catalizadores en polvo se observa que a 300°C y 350°C el sólido con mayor contenido de cerio presenta valores de productividad más altos. A 400 y 450°C el catalizador que produce más etileno es el que contiene menos cantidad de promotor (Tabla 6.3).

Este comportamiento indica que existiría una cantidad de cerio óptima, que conduce a una combinación actividad/selectividad adecuada.

Tabla 6.3. Productividad de los catalizadores en polvo en función de la temperatura.

Catalizador	Productividad de etileno			
	$(\text{g}_{\text{Etileno}} / \text{kg}_{\text{cat}} \text{ h})$			
	300°C	350°C	400°C	450°C
Ni (15) P	-	4,6	17,2	47,5
NiCe (15/0,114) P	2,3	10,2	28,7	56,6
NiCe (15/0,253) P	2,5	12,3	27,8	47,8

En resumen, los catalizadores estructurados mostraron un incremento en la actividad catalítica y una menor selectividad que las formulaciones en polvo para la misma temperatura de reacción.

Al comparar los rendimientos de los sistemas NiCe (15/0,114) E – C550 y NiCe (15/0,253) E – C550, este último resulta ligeramente más eficiente en términos de productividad etileno por unidad de masa de metal activo. La característica principal de ambos sistemas es la relación Ce/Ni homogénea en los diferentes sectores de la estructura y la menor relación Cr/Ni encontrada en el cubrimiento, influenciada por la menor temperatura de calcinación del soporte, como se observó por EDX.

4. Conclusiones

Catalizadores en polvo

Los catalizadores en polvo de Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ fueron activos y selectivos para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano. Con esta carga de metal activo (15%p), el agregado de cerio con ambas relaciones atómicas (Ce/Ni = 0,114 y 0,253) produjo un importante incremento en la productividad de etileno en el intervalo de temperaturas estudiado. Esto fue motivado principalmente por el notable aumento de la

conversión de etano. Este comportamiento puede explicarse por dos razones: (i) el menor tamaño de cristalita del níquel y (ii) la formación de la solución sólida Ni–Ce–O, que produce vacancias aniónicas superficiales capaces de adsorber oxígeno. La generación de estas nuevas especies de níquel modifica la naturaleza de los sitios activos disponibles para la reacción.

Catalizadores estructurados

El cubrimiento catalítico depositado en las paredes de las espumas metálicas se distribuyó homogéneamente en toda la superficie con una alta adherencia a este sustrato.

La migración de especies de Cr (y Fe) de la espuma hacia la capa catalítica se favorece con el aumento de la temperatura de calcinación en la etapa de deposición del soporte y modifica principalmente la selectividad hacia etileno. Una menor temperatura de tratamiento reduce la concentración de algunos de los elementos constitutivos de la espuma metálica y, por lo tanto, la participación de especies que contribuyen a la reacción de oxidación total del etano. Así, el rendimiento catalítico global no solamente se ve afectado por la distribución de la fase activa y/o el nivel de conversión sino también por la presencia de otros componentes en el cubrimiento (principalmente Cr). No obstante, los catalizadores estructurados manifestaron un rendimiento más elevado que los correspondientes sólidos en polvo, demostrando que la deposición de la formulación catalítica como un recubrimiento delgado sobre las paredes de un sustrato, conduce a un sistema con un desempeño catalítico superior.

5. Referencias

- [1] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti; *Catalysis Today* 50 (1999) 353.
- [2] F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, J. Kaspar, G. Blanco, J. M. Pintado, S. Bernal, G. Colon, M. Daturi, J. C. Lavalley; *Catalysis Today* 59 (2000) 373.
- [3] H. Vidal, J. Kašpar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally; *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 75.
- [4] Y. –P. Fu, S. –H. Hu, B. –L. Liu; *Ceramics International* 35 (2009) 3005.
- [5] A. Gurbani, J. L. Ayastuy, M. P. González–Marcos, M. A. Gutiérrez–Ortiz; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11582.
- [6] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss; *Journal of Catalysis* 169 (1997) 490.
- [7] S. Hosokawa, S. Imamura, S. Iwamoto, M. Inoue; *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2463.
- [8] Y. Wang, A. Zhu, Y. Zhang, C. T. Au, X. Yang, C. Shi; *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 141.
- [9] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat; *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 29.
- [10] A. Iriondo, V. L. Barrio, J. F. Cambra, P. L. Arias, M. B. Guemez, M. C. Sanchez–Sanchez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11622.
- [11] R. Pérez–Hernández, A. Gutiérrez–Martínez, J. Palacios, M. Vega–Hernández, V. Rodríguez–Lugo; *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6601.
- [12] M. M. Pakulska, C. M. Grgicak, J. B. Giorgi; *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 124.
- [13] M. Dajiang, C. Yaoqiang, Z. Junbo, W. Zhenling, M. Di, G. Maochu; *Journal of Rare Earths* 25 (2007) 311.
- [14] A. S. Larimi, S. M. Alavi; *Fuel* 102 (2012) 366.
- [15] L. Jalowiecki–Duhamel, A. Ponchel, C. Lamonier, A. D’Huysser, Y. Barbaux; *Langmuir* 17 (2001) 1511.
- [16] P. Boizumault–Moriceau, A. Pennequin, B. Grzybowska, Y. Barbaux; *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 55.

- [17] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J. M. López Nieto; *Catalysis Today* 180 (2012) 51.
- [18] M. Azhar Khan, M. U. Islam, M. Ishaque, I. Z. Rahman, A. Genson, S. Hampshire; *Materials Characterization* 60 (2009) 73.
- [19] M. A. Gabal, Y. M. Al Angari, M. W. Kadi; *Polyhedron* 30 (2011) 1185.
- [20] H. M. Zaki; *Physica B* 407 (2012) 2025.
- [21] N. J. Williams, R. T. Gephart III, A. E. Hames, J. H. Reibenspies, R. C. Luckay, A. S. de Sousa, R. D. Hancock; *Polyhedron* 46 (2012) 139.
- [22] M. Ozawa, C. –K. Loong; *Catalysis Today* 50 (1999) 329.
- [23] M. Prekajski, Z. Dohčević–Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović, B. Matović; *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1983.
- [24] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li; *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 1.
- [25] N. M. Deraz; *Ceramics International* 38 (2012) 747.
- [26] N. Yisup, Y. Cao, W. –L. Feng, W. –L. Dai, K. N. Fan; *Catalysis Letters* 99 (2005) 207.
- [27] S. Xu, X. Yan, X. Wang; *Fuel* 85 (2006) 2243.
- [28] Y. –M. Liu, L. –C. Wang, M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H. –Y. He, K. –N. Fan; *Catalysis Letters* 130 (2009) 350.
- [29] G. Wrobel, M. P. Sohier, A. D’Huysser, J. P. Bonnelle, *Applied Catalysis A: General* 101 (1993) 73.
- [30] S. S. Chan, I. E. Wachs; *Journal of Catalysis* 103 (1987) 224.
- [31] A. V. Ghule, K. Ghule, T. Punde, J. –Y. Liu, S. –H. Tzing, J. –Y. Chang, H. Chang, Y. –C. Ling; *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 86.
- [32] W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang; *Chemical Physics Letters* 362 (2002) 119.
- [33] M. A. Laguna–Bercero, M. L. Sanjuán, R. I. Merino; *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 186217.
- [34] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber; *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 2435.
- [35] A. Martínez–Arias, M. Fernández–Garcías, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, J. Soria; *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4038.

- [36] D. S. Chuu, C. M. Dai, W. F. Hsieh, C. T. Tsai; *Journal of Applied Physics* 69 (1991) 8402.
- [37] S. Wang, W. Wang, J. Zuo, Y. Qian; *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 246.
- [38] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. K aspar, M. Graziani; *Journal of Catalysis* 182 (1999) 378.
- [39] G. W. Graham, W. H. Weber, C. R. Peters, R. Usmen; *Journal of Catalysis* 130 (1991) 310.
- [40] S. Kanakaraju, S. Mohan, A. K. Sood; *Thin Solid Films* 305 (1997) 191.
- [41] L. Bourja, B. Bakiz, A. Benhachemi, M. Ezahri, S. Villain, C. Favotto, J. –C. Valmalette, J. R. Gavarrı; *Powder Technology* 215-216 (2012) 66.
- [42] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina; *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 232.
- [43] S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. V. Sagar, K. V. R. Chary, A. Clearfield; *Journal of Catalysis* 242 (2006) 319.
- [44] S. Palacín, A. Gutiérrez, I. Preda, M. Hernández–Vélez, R. Sanz, J. A. Jiménez, L. Soriano; *Applied Surface Science* 254 (2007) 278.

Capítulo 7

Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Papel cerámico

Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Espuma α -Al₂O₃

Capítulo 7

1. Introducción

Los catalizadores estructurados actualmente se utilizan en diversas reacciones químicas [1]. Para la fabricación de los sustratos se emplean distintos tipos de materiales tales como cerámica [2], acero [3], aluminio [4] y aleaciones [5], conformando diversos tipos de estructuras como monolitos [6, 7], mallas [8, 9], espumas [10] o telas [11].

Un material novedoso para la construcción de dichas estructuras son los papeles cerámicos, construidos con fibras entrecruzadas que forman una red. Al introducir modificaciones durante el proceso de preparación pueden obtenerse variaciones en el área superficial, resistencia mecánica y porosidad. Estas características les permiten adaptarse a diversas geometrías, confiriéndoles versatilidad y facilidad de manejo, entre otras ventajas [12]. Recientemente se reportó que con el uso de este tipo de catalizadores se logra mejorar la transferencia de energía en reacciones exotérmicas [13].

Las espumas cerámicas son otro ejemplo de interés. Estos materiales se caracterizan por su alta porosidad, elevada relación superficie geométrica/volumen y bajo peso. Además, presentan bajos coeficientes de dilatación térmica y buena resistencia mecánica y pueden obtenerse regímenes de flujo turbulento, permitiendo un óptimo mezclado de reactivos y un incremento en la transferencia de materia [14].

La presencia de componentes provenientes del sustrato produce variaciones en el comportamiento del sistema sustrato-capa catalítica. Este efecto puede minimizarse de manera parcial, reduciendo la temperatura de tratamiento del soporte depositado sobre la estructura base, como se concluyó en los *Capítulos 5 y 6* de esta Tesis. No obstante, una alternativa para evitar estas especies es la utilización de sustratos cuyos elementos constitutivos sean afines a la formulación catalítica.

En este contexto se prepararon sistemas estructurados de Ni y Ni-Ce soportados sobre papel cerámico (fibras cerámicas de Al₂O₃-SiO₂) y sobre espumas de α -alúmina, aprovechando las ventajas inherentes a estos materiales. En este capítulo se presentan los resultados de caracterización y evaluación catalítica de dichos sistemas. La

caracterización fisicoquímica y morfológica se realizó por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Láser Raman (LRS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

2. Resumen de actividades experimentales

2.1. Catalizadores soportados en papel cerámico

Los papeles cerámicos se obtuvieron utilizando el método de polielectrolito dual, descrito en el *Capítulo 2*.

Para incorporar los metales activos, los papeles se colocaron sobre una placa de Petri y se agregaron pequeñas gotas de soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,43 M (Solución Diluida – SD). Luego se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y finalmente se calcinaron en aire a 550°C durante 2 h.

Se prepararon bajo la forma monometálica (Ni) y bimetalica (Ni, Ce) con una masa total de fase activa cercana a la de los catalizadores en polvo. Para la forma bimetalica la solución de los precursores se preparó con relación atómica Ce/Ni = 0,114.

2.2. Catalizadores soportados en espumas de α-Al₂O₃

Las espumas de α-Al₂O₃ (Goodfellow[®], 65 ppi) se lavaron en ultrasonido con agua desionizada y acetona durante 1 h. El soporte γ-Al₂O₃ (Nyacol[®] AL20DW) se depositó por inmersión asistida con vacío y se calcinó en corriente de aire a 550°C durante 2 h.

Para incorporar los metales activos al cubrimiento se utilizaron soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O. Para ello, se preparó una solución 0,43 M (Solución Diluida – SD). El exceso se eliminó por soplado y luego se secó en estufa a 120°C durante 1 h. Finalmente, todos los sistemas se calcinaron en corriente de aire a 550°C durante 4 h.

Se prepararon bajo la forma monometálica (Ni) y bimetalica (Ni, Ce) con una carga metálica total cercana a 15%p. Para las formas bimetalicas, las soluciones de los precursores se prepararon con relaciones atómicas Ce/Ni = 0,114 y 0,253.

2.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica

Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus confocal (para la iluminación y recolección se utilizó una lente con objetivo de 100X) equipado con un detector CCD.

Las fases cristalinas de los catalizadores se identificaron por Difracción de Rayos X (XRD). El análisis se realizó con un difractómetro Shimadzu XD-D1. Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando radiación Cu-K α en un rango de 20-85° a una velocidad de barrido de 1°/min.

La distribución de los cubrimientos catalíticos y su morfología se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM 35C operado a 20 kV. El equipo cuenta con un sistema de dispersión de energía (EDX).

Para llevar a cabo las pruebas de estabilidad de los cubrimientos catalíticos sobre las espumas cerámicas se utilizó un equipo de ultrasonido TestLab TB04 (40 kHz y 160 W). Los porcentajes de pérdida de peso se determinaron después de exponer las muestras en acetona a 25°C durante 1 h.

2.4. Evaluación catalítica

La deshidrogenación oxidativa de etano se llevó a cabo en un sistema de flujo en un rango de temperatura entre 300 y 450°C. La composición de alimentación fue de 6% de O₂ y 6% de C₂H₆ diluidos en He de alta pureza.

En los catalizadores soportados sobre espumas de α -Al₂O₃ la masa de catalizador fue aproximadamente de 400 mg. El flujo final se fijó de manera tal de alcanzar una relación constante de W/F de 0,48 g s/cm³. Una segunda parte de los experimentos se realizó a temperatura constante (T = 400°C) variando la relación masa de catalizador/caudal total (W/F).

Para efectuar la comparación de todos los sistemas catalíticos, los papeles cerámicos se prepararon con una masa de metal activo similar a los catalizadores en polvo y se evaluaron manteniendo el mismo caudal de reactivos.

3. Resultados

3.1. Características generales de los sistemas catalíticos preparados

Las principales características de los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Nomenclatura y características de los sistemas preparados.

Catalizador ^a	Carga (%p) ^b	Ce/Ni ^c	Tamaño de cristalita NiO (nm) ^d	Tamaño de cristalita CeO ₂ (nm) ^e	Ciclos de Impregnación
Ni (15) – PCer/AC	-	-	18,1	-	1
Ni (15) – PCer/CC	-	-	14,8	7,4 (3,0)	1
Ni (15) E – Alúmina	15,00	-	-	-	4
NiCe (15/0,114) – PCer/AC	-	0,114	12,1	6,3 (1,5)	1
NiCe (15/0,114) – PCer/CC	-	0,114	13,9	7,7 (4,3)	1
NiCe (15/0,114) E – Alúmina	15,90 ^f	0,114	-	(2,6)	4
NiCe (15/0,253) E – Alúmina	17,10 ^f	0,253	-	(5,8)	4

^a E – Alúmina: Espuma Alúmina.

PCer: Papel Cerámico. AC: Alúmina Coloidal (agregada como agente ligante durante la etapa de preparación del papel). CC: Ceria Coloidal (agregada como agente ligante durante la etapa de preparación del papel).

^b Los papeles cerámicos contienen una masa de metal activo similar a los catalizadores en polvo.

^c Relación atómica presente en la solución precursora.

^d Estimado con la ecuación de Scherrer.

^e Estimado con la ecuación de Scherrer. Entre paréntesis se encuentra el valor calculado por Espectroscopía Láser Raman.

^f Referido a NiO.

3.2. Caracterización fisicoquímica y morfológica: Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Papel cerámico

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías de los papeles cerámicos muestran una estructura de fibras interconectadas que conforman una red tridimensional de alta porosidad (Figura 7.1).

Como se mencionó en la descripción de las actividades experimentales, durante la etapa de preparación se utilizaron dos compuestos ligantes diferentes. Los papeles preparados con alúmina coloidal (PCer/AC) presentaron las fibras parcialmente cubiertas por partículas nanométricas de Al₂O₃, observándose la presencia de sectores desprovistos de recubrimiento (Figuras 7.1.a y 7.1.b). En cambio, los papeles preparados con CeO₂ coloidal (PCer/CC) mostraron fibras totalmente cubiertas por el

agente ligante (Figura 7.1.c y 7.1.d), indicando que este último cubre correctamente las fibras cerámicas y posee mejor adherencia sobre la superficie.

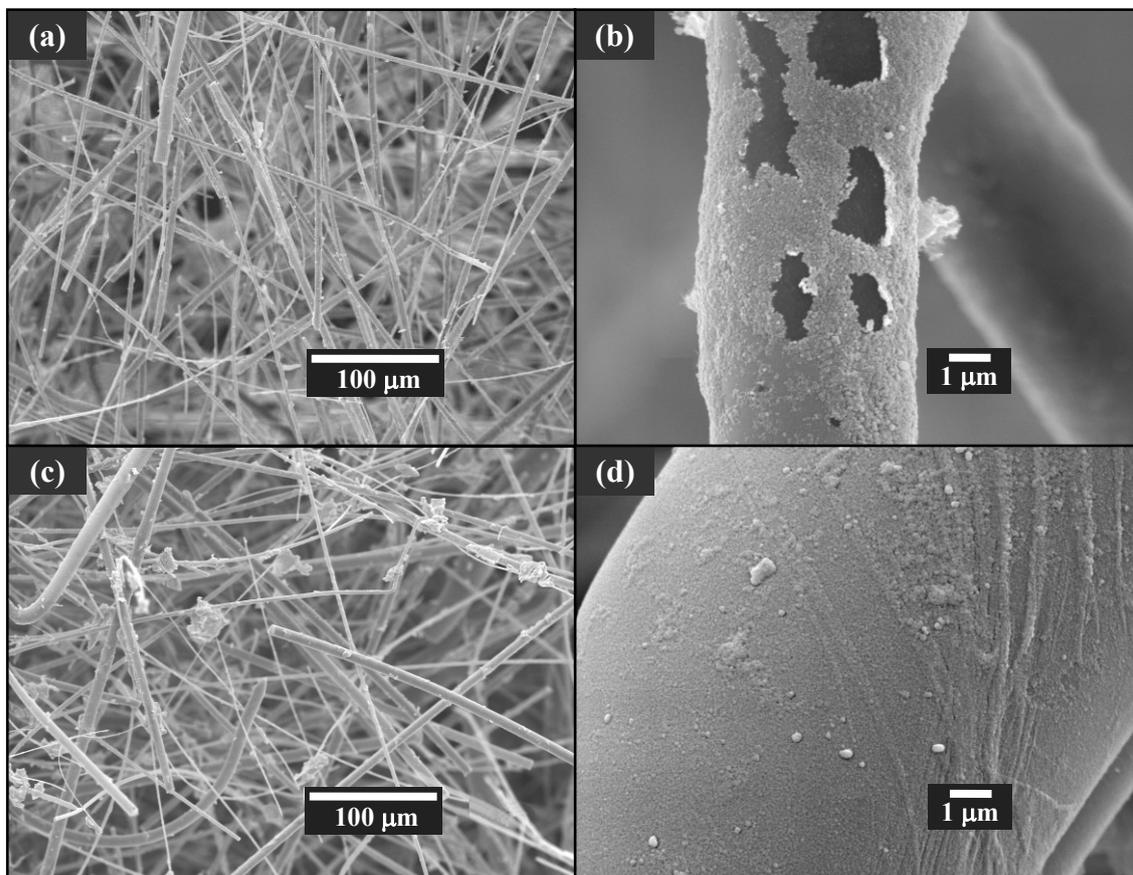


Figura 7.1. Micrografías de los papeles cerámicos preparados: PCer/AC (a, b) y PCer/CC (c, d).

3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 7.2 se presentan los difractogramas de los catalizadores, donde se observan los picos característicos de las fases óxido de níquel ($2\theta = 37,3; 43,3; 62,9; 75,5$ y $79,6^\circ$) y óxido de cerio ($2\theta = 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 59,1; 69,5; 76,8$ y $79,1^\circ$). Los papeles preparados con ceria coloidal presentaron las señales correspondientes a CeO₂ mejor definidas, debido a la contribución de las partículas provenientes del agente ligante.

Los tamaños de cristalita de NiO se estimaron en 18,1 y 12,1 nm para los papeles Ni (15) – PCer/AC y NiCe (15/0,114) – PCer/AC respectivamente, indicando que el tamaño del dominio cristalino del óxido de níquel decrece cuando se incorpora cerio durante el proceso de impregnación. Este comportamiento también se observó en los catalizadores en polvo (Capítulo 6).

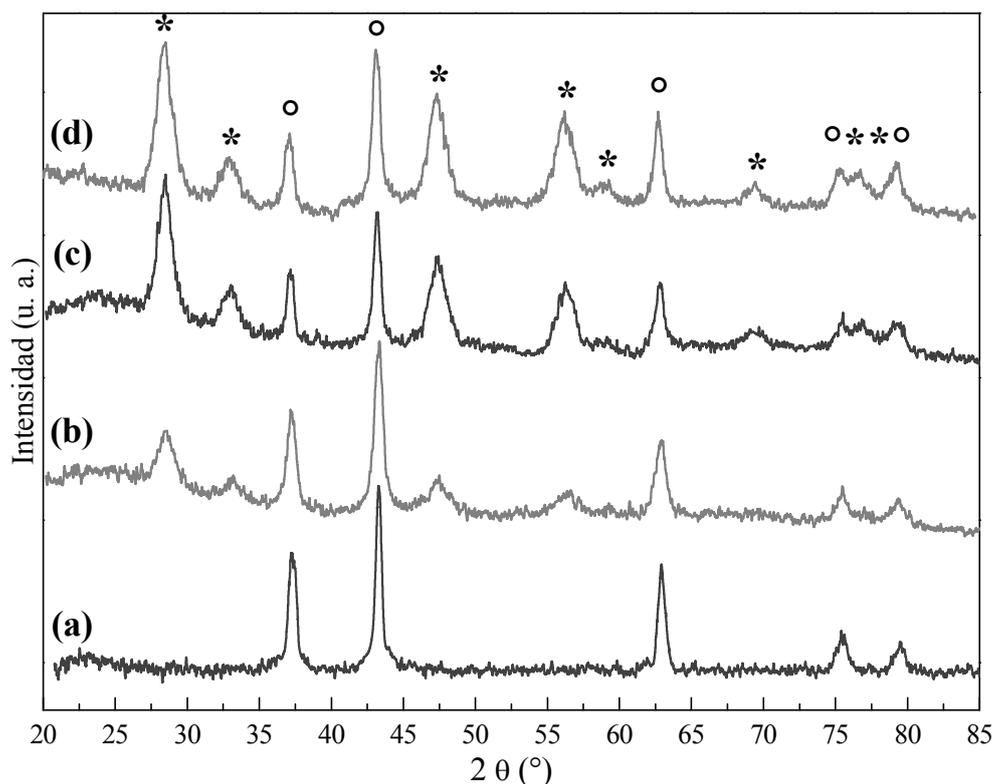


Figura 7.2. Difractogramas de los catalizadores estructurados: Ni (15) – PCer/AC (a), NiCe (15/0,114) – PCer/AC (b), Ni (15) – PCer/CC (c), NiCe (15/0,114) – PCer/CC (d).
Símbolos: \circ NiO, $*$ CeO₂.

3.2.3. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

Los espectros Raman de los catalizadores se presentan en la Figura 7.3. El catalizador Ni (15) – PCer/AC presentó una banda asimétrica y ancha centrada en 500 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace Ni–O. Esta señal manifiesta la presencia de óxido de níquel masivo, en concordancia con lo observado por XRD. No se observó un corrimiento significativo hacia mayores frecuencias, lo que indica una baja interacción entre el NiO y la alúmina coloidal que recubre las fibras. En la zona de 400 cm⁻¹ se visualizó un hombro asociado con vacancias superficiales presentes en el material y en 700 y 1080 cm⁻¹ se apreciaron dos bandas muy débiles asignadas a modos fonónicos de segundo orden del NiO.

Los catalizadores que contienen Ce, agregado como promotor y/o en la etapa de preparación, presentaron un notorio corrimiento (~65-70 cm⁻¹) de la banda principal del Ni–O hacia mayores frecuencias. Además se encontró una señal aguda en el rango 450-460 cm⁻¹ cuya intensidad se incrementó notoriamente en los papeles que contienen ceria coloidal. Esta banda está asociada a la especie CeO₂, en concordancia con el espectro

del papel cerámico preparado con ceria coloidal (PCer/CC) (Figura 7.3.e). El aumento puede relacionarse con la presencia de partículas de ceria provenientes del agente ligante. También se observaron una banda adicional en 224 cm⁻¹ y un hombro en 632 cm⁻¹ relacionadas con distorsiones en la red del oxígeno.

El corrimiento de la señal principal (~5-15 cm⁻¹) correspondiente a la ceria (~465 cm⁻¹) y la presencia de las dos bandas adicionales sugieren la incorporación de una parte del Ni en la red del CeO₂, modificando el oxígeno de red. El oxígeno presente en el sólido está directamente involucrado en el mecanismo de reacción. Por lo tanto, la naturaleza de los sitios activos en estos sólidos es diferente, como se concluyó en el *Capítulo 6*.

El tamaño de cristalita de CeO₂ se estimó en 1,5 nm para el papel preparado con alúmina coloidal (NiCe (15/0,114) – PCer/AC), mientras que para los preparados con ceria coloidal, Ni (15) – PCer/CC y NiCe (15/0,114) – PCer/CC resultó de 3,0 y 4,3 nm respectivamente (Tabla 7.1). Estos valores son inferiores a los estimados por XRD aunque la tendencia es similar, como se detalló en el *Capítulo 6*.

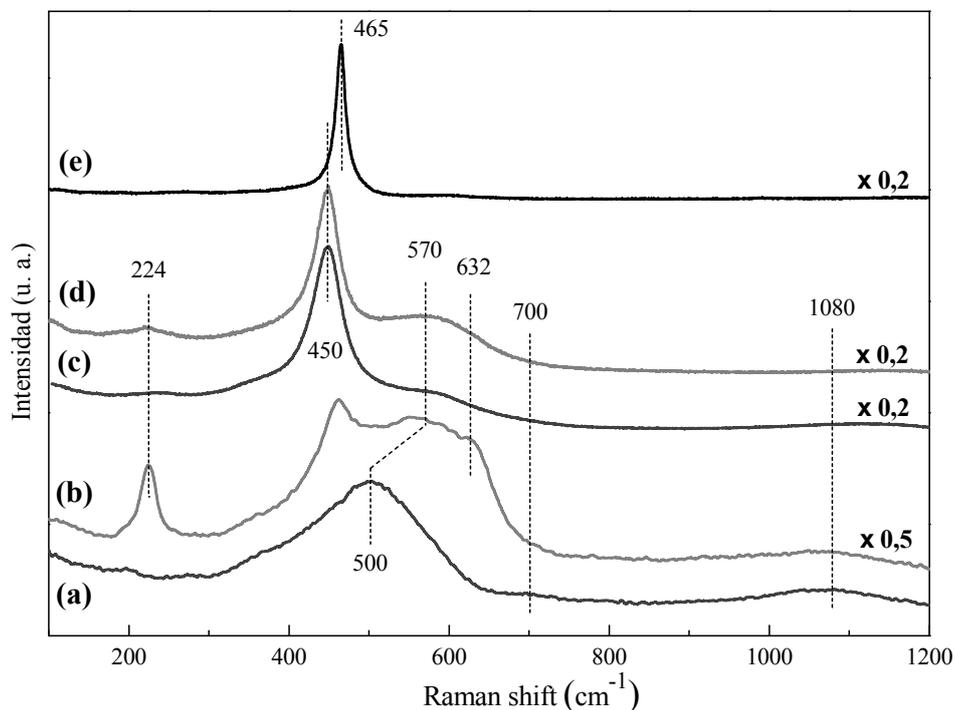


Figura 7.3. Espectros Láser Raman de los papeles catalíticos: Ni (15) – PCer/AC (a), NiCe (15/0,114) – PCer/AC (b), Ni (15) – PCer/CC (c), NiCe (15/0,114) – PCer/CC (d), PCer/CC (e).

3.3. Caracterización morfológica y fisicoquímica: Ni y Ni-Ce/Al₂O₃ – Espumas de α -Al₂O₃

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las paredes de la espuma cerámica poseen rugosidad intrínseca, con granos irregulares de tamaño variable entre 0,5 y 8 μm aproximadamente (Figura 7.4). Por ello, no es necesaria la adecuación de la superficie mediante tratamientos térmicos y/o químicos para generar imperfecciones y lograr su estabilización.

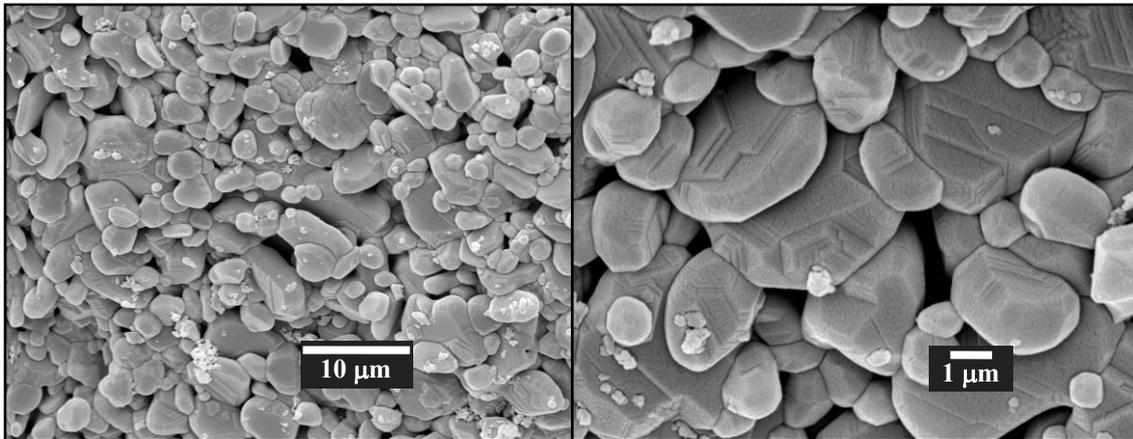


Figura 7.4. Micrografías de la superficie de la espuma de α -Al₂O₃.

Luego de la inmersión en la suspensión coloidal del soporte se obtuvo una película relativamente homogénea de γ -Al₂O₃, depositada de manera uniforme sobre las paredes de la estructura cerámica.

La capa depositada reprodujo apropiadamente las irregularidades del sustrato base. No obstante, en ciertos sectores, se visualizaron algunas grietas pequeñas con un espesor promedio muy por debajo de 1 μm . Se observó además que los poros de tamaños micrométricos presentes en la superficie permanecieron, en su gran mayoría, sin obstrucciones (Figura 7.5).

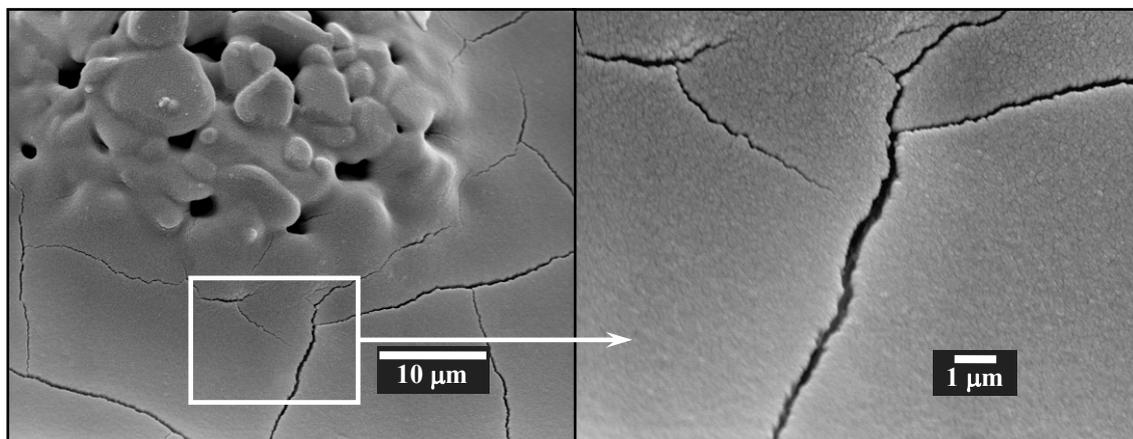


Figura 7.5. Micrografías de la superficie del cubrimiento de γ -Al₂O₃ calcinado a 550°C.

La apariencia del recubrimiento resultó diferente respecto a la obtenida en las espumas de acero inoxidable calcinadas a la misma temperatura, cuyo aspecto fue más liso, con grietas más definidas y de mayor espesor (Figura 6.1).

La capa de alúmina depositada sobre esta estructura presentó microfisuras esparcidas a lo largo de toda su extensión, con dimensiones del orden de pocas centésimas de micrómetro (Figura 7.6).

Las diferencias morfológicas encontradas podrían estar relacionadas con la mayor afinidad física y/o química existente entre el cubrimiento y el sustrato cerámico, en contraposición a lo observado para las espumas de acero inoxidable. En estas últimas, la capa externa producida durante el tratamiento térmico a 900°C está constituida fundamentalmente por cristales micrométricos de óxido de cromo.

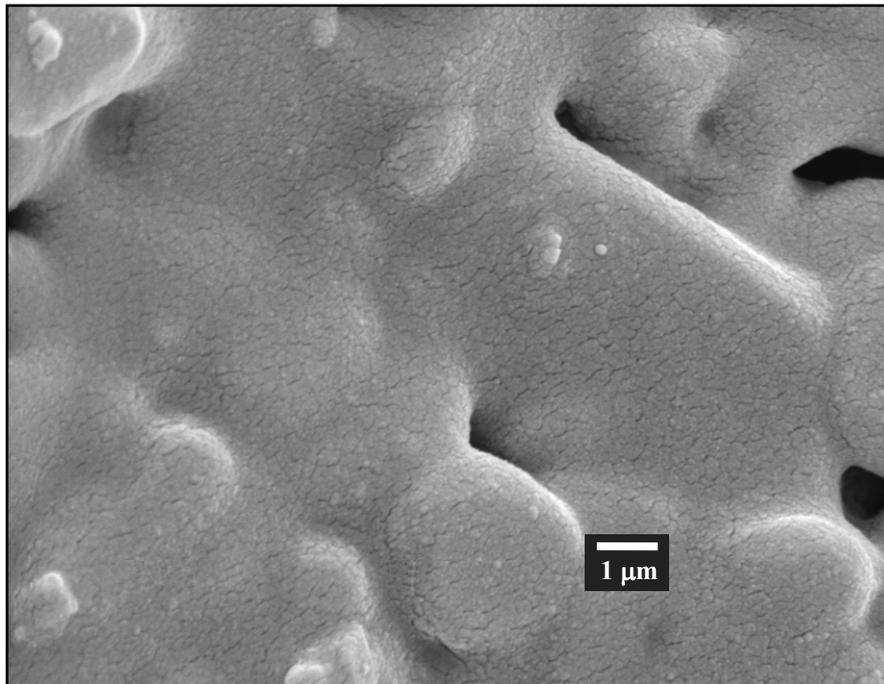


Figura 7.6. Micrografía de la superficie del cubrimiento calcinado a 550°C.
Detalle de las microfisuras.

3.3.2. Estabilidad mecánica

La estabilidad mecánica del recubrimiento se estudió sometiendo los sistemas estructurados al tratamiento de ultrasonido descrito en el *Capítulo 5*.

Los cubrimientos catalíticos depositados sobre las espumas cerámicas presentaron excelente adherencia. El porcentaje de pérdida de masa (referida a la masa total del sistema) resultó menor a 1,00% luego de 60 min de tratamiento (Figura 7.7).

En general, en estos sistemas el cubrimiento catalítico presentó una mayor adherencia que los obtenidos sobre espumas metálicas, probablemente debido a una mayor afinidad física y/o química entre el sustrato y la capa catalítica correspondiente.

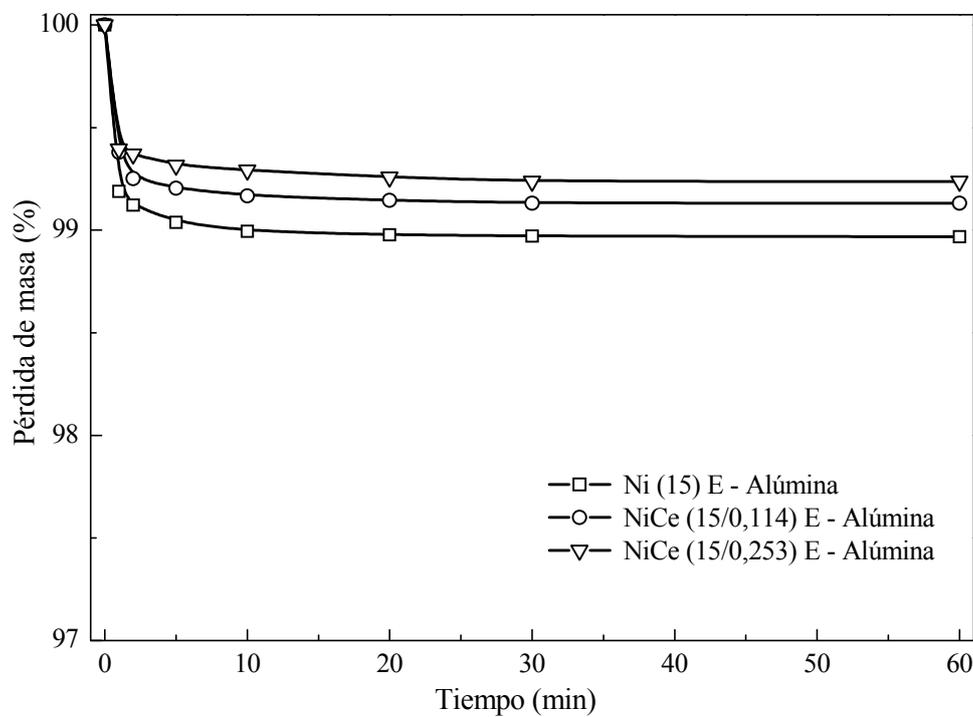


Figura 7.7. Test de estabilidad para los sistemas estructurados: Ni (15) E – Alúmina, NiCe (15/0,114) E – Alúmina y NiCe (15/0,253) E – Alúmina.

3.3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 7.8 se presentan los difractogramas de los sistemas estructurados. Los picos correspondientes al sustrato son intensos y muy estrechos, revelando un alto grado de cristalinidad de la estructura base. El patrón de difracción es coincidente con el obtenido en bibliografía (Anexo) aunque las relaciones de intensidad difieren levemente. En este sentido, es posible que exista un crecimiento preferencial de cristales en la espuma de α -Al₂O₃ comercial, resultante del proceso de fabricación.

No pudieron reconocerse señales adicionales en los difractogramas de los catalizadores debido a que los picos principales del óxido de níquel coinciden con los de la α -Al₂O₃ y también a que el NiO se encuentra altamente disperso. Es necesario recordar que el sistema estructurado en su conjunto (sustrato y fase activa) se molió a un tamaño de partícula adecuado para permitir la realización de los experimentos.

No obstante, en el difractograma del catalizador NiCe (15/0,253) E – Alúmina, se visualizó la señal principal del CeO₂ con muy baja intensidad (Figura 7.8.d).

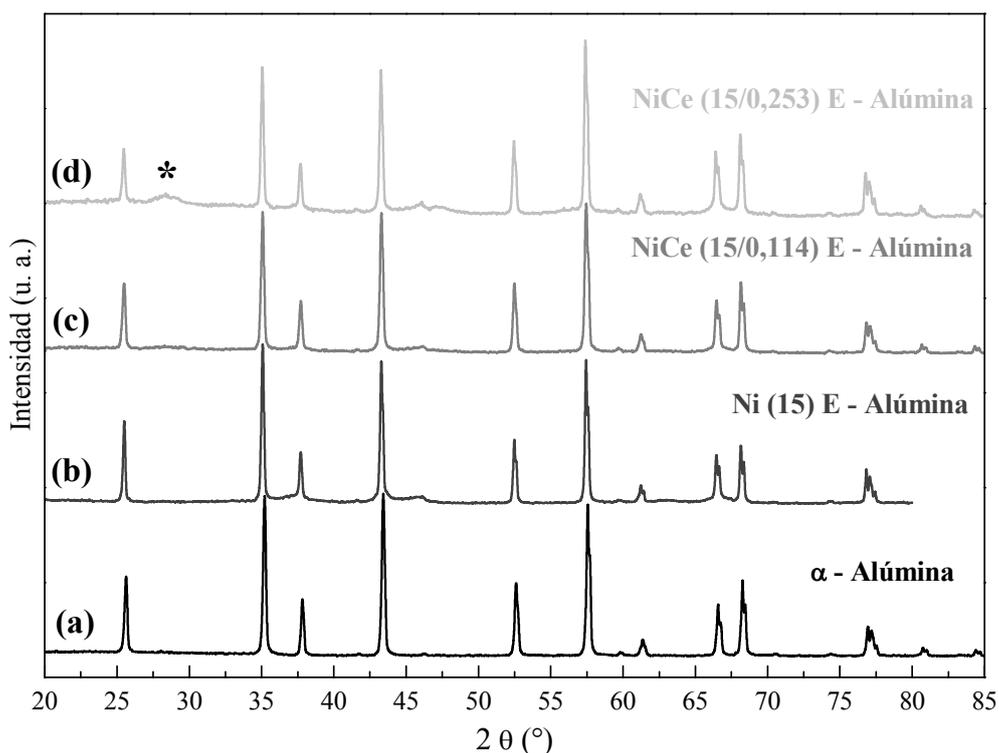


Figura 7.8. Difractogramas de los catalizadores estructurados sobre espumas: α -Al₂O₃ (a), Ni (15) E – Alúmina (b), NiCe (15/0,114) E – Alúmina (c), NiCe (15/0,253) E – Alúmina (d). Símbolos: * CeO₂.

3.3.4. Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La Figura 7.9 muestra los espectros Raman de los sistemas estructurados. El catalizador monometálico presenta una banda asimétrica y ancha correspondiente al estiramiento del enlace Ni–O (fonones de 1° orden) en la región entre 500-550 cm⁻¹ (Figura 7.9.b). La posición de esta banda, desplazada hacia mayores frecuencias respecto del óxido de níquel masivo, está asociada con la interacción entre la alúmina y las especies de níquel presentes. Además se observa un pequeño hombro en la zona de ~400 cm⁻¹, asignado a vacancias en la superficie del material y dos bandas apenas perceptibles en 700 y 1080 cm⁻¹ asociadas con modos fonónicos de 2° orden del Ni–O.

Las muestras que contienen cerio mostraron las mismas bandas correspondientes al enlace Ni–O, aunque la señal principal presentó un corrimiento de ~16 cm⁻¹ hacia mayores frecuencias (Figura 7.9.c y d).

Los espectros de las formulaciones en polvo de NiCe (15/0,114) P y NiCe (15/0,253) P (Figura 6.6) también manifestaron una señal intensa cercana a ~465 cm⁻¹ característica del CeO₂ con estructura tipo fluorita y que corresponde a la vibración de átomos de oxígeno alrededor del catión Ce⁴⁺.

En los espectros de los catalizadores estructurados se observa un desplazamiento hacia menores frecuencias ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$) lo que indicaría un cambio en los parámetros de la red cristalina y la presencia de vacancias de oxígeno. Asimismo se observaron las bandas adicionales en 224 cm^{-1} y 632 cm^{-1} asociadas con distorsiones en la red del oxígeno.

Los tamaños de cristalita estimados para CeO₂ resultaron 2,6 y 5,8 nm para los sistemas NiCe (15/0,114) E – Alúmina, NiCe (15/0,253) E – Alúmina, respectivamente (Tabla 7.1).

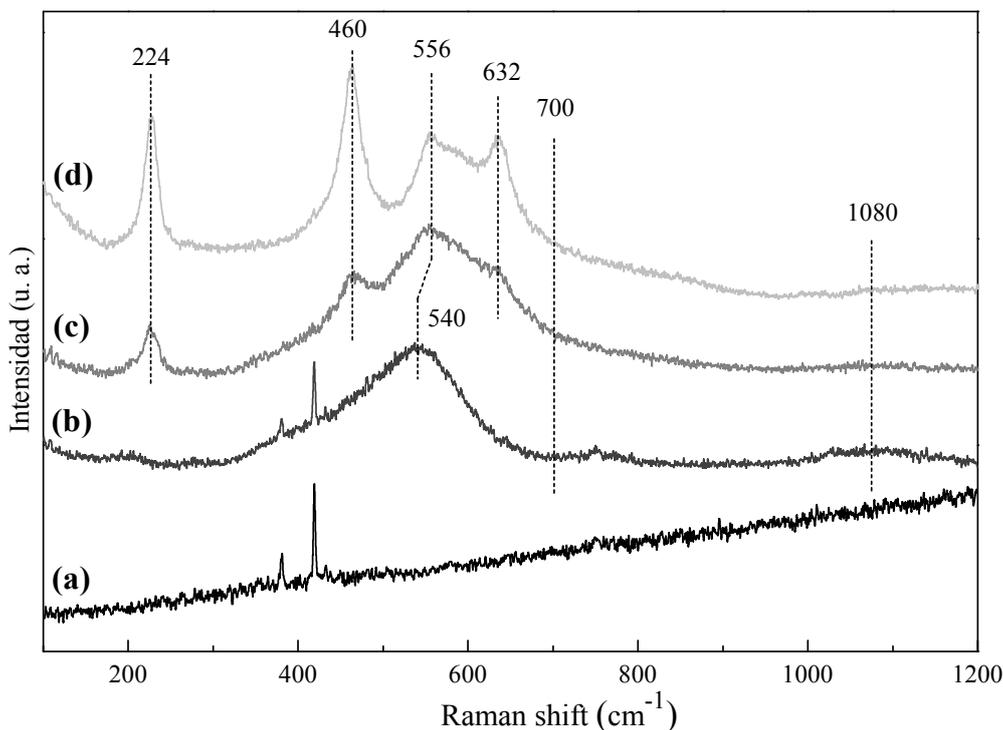


Figura 7.9. Espectros Láser Raman de los catalizadores estructurados sobre espumas: α -Al₂O₃ (a), Ni (15) E – Alúmina (b), NiCe (15/0,114) E – Alúmina (c), NiCe (15/0,253) E – Alúmina (d).

3.3.5. Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Mediante este análisis se cuantificaron las relaciones atómicas de los elementos del cubrimiento catalítico (Ni, Al, Ce). Si bien se analizaron numerosos sectores de las espumas sólo se muestran los resultados más representativos (Tabla 7.2).

El catalizador monometálico mostró una relación Ni/Al homogénea a lo largo de la estructura y cercana a la de la muestra en polvo (Ni/Al = 0,13). Este comportamiento también se observó, en general, en los sistemas NiCe (15/0,114) E – Alúmina y NiCe (15/0,253) E – Alúmina. Las relaciones Ce/Ni y Ce/Al resultaron similares en la mayor

parte de los sectores analizados, revelando una distribución uniforme de los componentes activos.

Tabla 7.2. Resultados de EDX de los elementos presentes en el cubrimiento.

Catalizador	Región	Relación atómica		
		Ni/Al	Ce/Ni	Ce/Al
Ni (15) E – Alúmina	1	0,11	-	-
	2	0,10	-	-
	3	0,11	-	-
	4	0,11	-	-
NiCe (15/0,114) E – Alúmina	1	0,09	0,16	0,01
	2	0,16	0,12	0,02
	3	0,15	0,13	0,02
	4	0,09	0,14	0,01
NiCe (15/0,253) E – Alúmina	1	0,07	0,24	0,02
	2	0,18	0,23	0,02
	3	0,20	0,24	0,02
	4	0,16	0,27	0,02

3.4. Comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano

La Figura 7.10 muestra la conversión de etano a diferentes temperaturas para todos los catalizadores estructurados. Para comparación se presentan también los valores correspondientes a los catalizadores en polvo.

Los papeles presentan un notable aumento en la conversión comparados con los correspondientes sólidos en polvo, mientras que las espumas manifiestan una actividad catalítica intermedia.

En las formulaciones monometálicas depositadas sobre los papeles este incremento es mayor al 200%. En estos sistemas, el papel preparado con alúmina coloidal y con agregado de cerio a la fase activa (NiCe (15/0,114) – PCer/AC) reveló un aumento en la actividad (>45%) respecto del catalizador Ni (15) – PCer/AC. Los papeles preparados con ceria coloidal mostraron la misma tendencia.

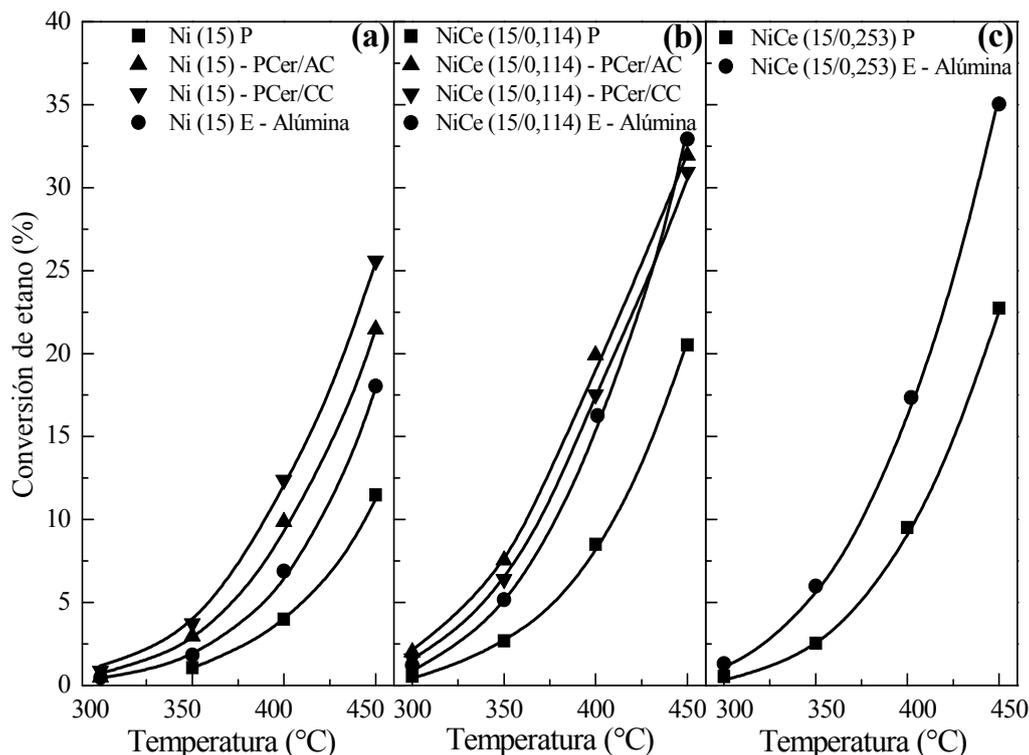


Figura 7.10. Conversión de etano de los sistemas preparados: Ni (a), Ce/Ni = 0,114 (b) y Ce/Ni = 0,253 (c). Condiciones de reacción: C₂H₆/O₂ = 1.

El importante aumento en la conversión puede visualizarse en forma más clara si se calcula el consumo de etano por unidad de masa de metal activo (g_{Etano}/kg_{Ni}) a una temperatura determinada. Los valores de este parámetro son significativamente más elevados para los papeles cerámicos que para los sólidos en polvo, lo que indica una diferencia sustancial en la actividad catalítica de ambos sistemas (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Consumo de etano de los catalizadores en polvo y los papeles catalíticos.

Catalizador	Consumo de etano ($g_{Etano}/kg_{Ni} h$) ^a
Ni (15) P	461,2
Ni (15) – PCer/AC	913,0
Ni (15) – PCer/CC	1178,2
NiCe (15/0,114) P	1049,6
NiCe (15/0,114) – PCer/AC	1760,5
NiCe (15/0,114) – PCer/CC	1834,0
NiCe (15/0,253) P	1466,4

^a Calculado a T = 450°C.

En la Figura 7.11 se presenta la selectividad a etileno de todos los sistemas catalíticos en función de la temperatura. Los catalizadores estructurados sobre espumas de α -alúmina manifiestan valores muy cercanos a los alcanzados por los catalizadores en polvo. Asimismo, el sistema Ni (15) – Alúmina es ligeramente más selectivo que su correspondiente forma en polvo.

Los papeles, en cambio, presentan selectividades menos elevadas. No obstante, el catalizador preparado con alúmina coloidal (NiCe (15/0,114) – PCer/AC) muestra un aumento en la selectividad (>41%) respecto del papel catalítico monometálico (Ni (15) – PCer/AC). Por lo tanto, el agregado de cerio como promotor en la formulación mejora también la selectividad.

Para los sistemas preparados con ceria coloidal se observó similar tendencia.

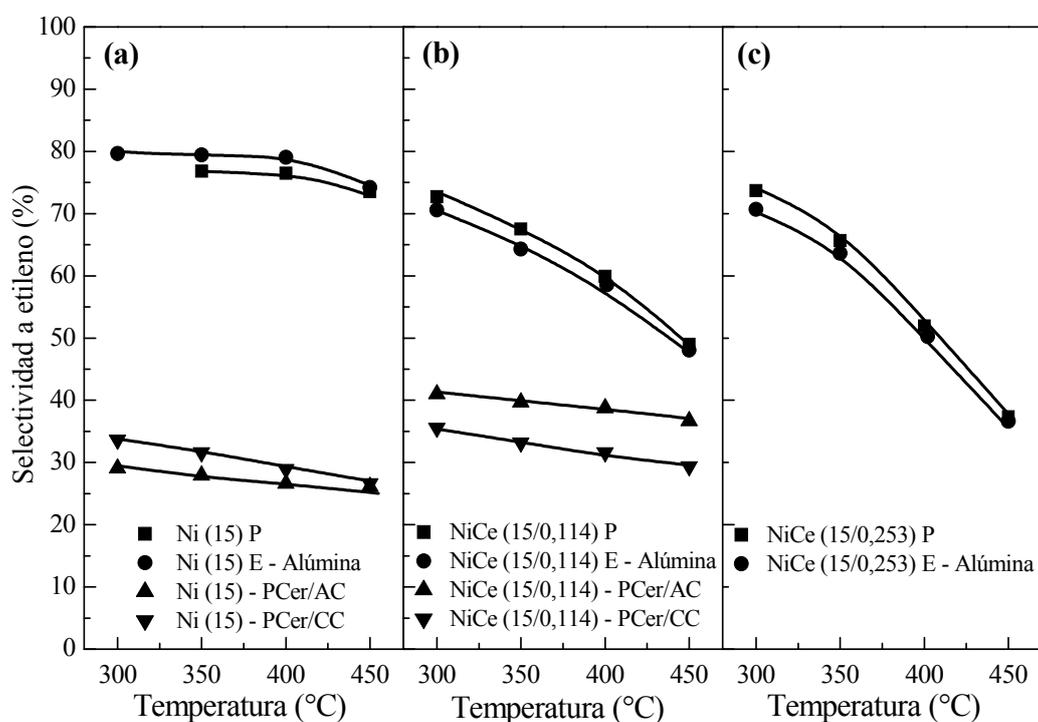


Figura 7.11. Selectividad a etileno de los sistemas preparados: Ni (a), Ce/Ni = 0,114 (b) y Ce/Ni = 0,253 (c). Condiciones de reacción: C₂H₆/O₂ = 1.

La selectividad a etileno del catalizador estructurado Ni (15) E – Alúmina evaluada a temperatura constante (T = 400°C) y variando la relación W/F, reveló un decrecimiento con el aumento de la conversión, en el rango de 4 a 17% (Figura 7.12).

En las mismas condiciones, para un rango de conversión entre 6 y 18%, el catalizador NiCe (15/0,114) E – Alúmina presentó valores levemente menores. El

sistema estructurado con mayor proporción de cerio (NiCe (15/0,253) E – Alúmina) mostró una disminución más acentuada a medida que aumenta el nivel de conversión.

Los resultados son consistentes con los observados para los cubrimientos catalíticos sobre sustratos metálicos (Capítulo 6). Esto demuestra que la oxidación total del etileno producido durante la reacción se favorece en mayor medida con el aumento de la cantidad de Ce incorporada, mientras que en el catalizador monometálico se minimiza la oxidación del producto deseado a dióxido de carbono.

Además, para niveles de conversión similares, el catalizador Ni (15) E – Alúmina resultó más selectivo que los dos sistemas que contienen cerio en su composición, indicando que en las formulaciones soportadas en γ -alúmina el agregado del promotor aumenta la producción de CO₂, a través de la oxidación directa del etano (Figura 7.12).

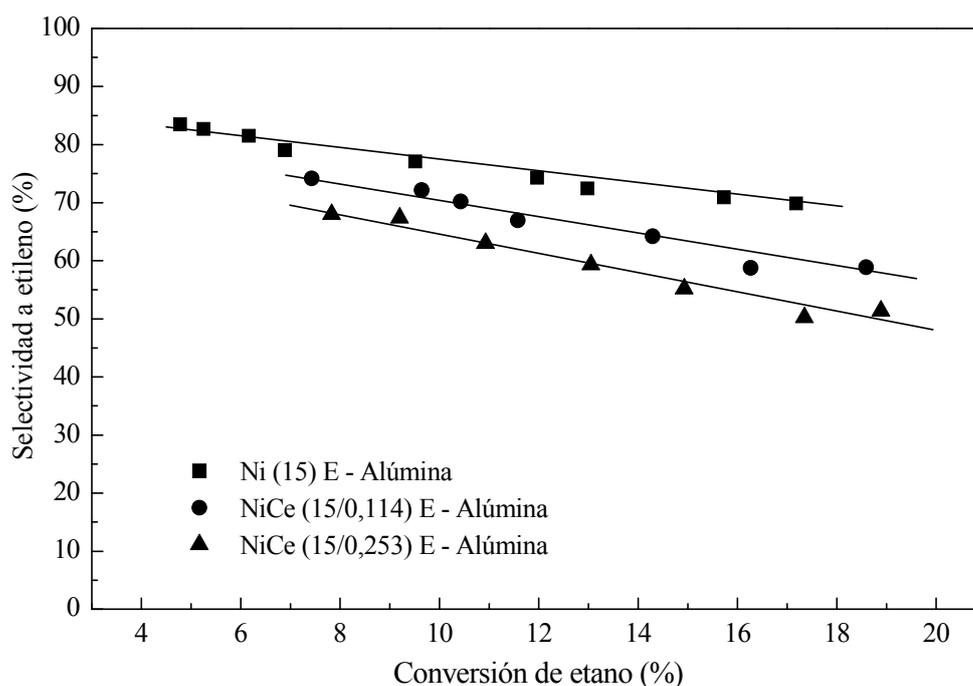


Figura 7.12: Selectividad a etileno en función de la conversión de etano.
Condiciones de reacción: T = 400°C, W/F = variable, C₂H₆/O₂ = 1.

Las Figuras 7.13 y 7.14 muestran la productividad de etileno a 450°C para los sistemas soportados en papeles cerámicos y en espumas de α -alúmina. Se incluyen los catalizadores en polvo para comparación.

Los papeles catalíticos monometálicos presentaron productividades por unidad de masa de metal activo más bajas que la formulación en polvo Ni (15) P e intermedias

en el caso de los promovidos con cerio. El agregado del promotor a la fase activa durante la impregnación se tradujo en un incremento en la productividad de etileno del 171% (comparar NiCe (15/0,114) – PCer/AC y Ni (15) – PCer/AC) y del 84% (comparar NiCe (15/0,114) – PCer/CC y Ni (15) – PCer/CC), para los sistemas preparados con alúmina y ceria coloidal respectivamente (Figura 7.13).

La sinergia entre el Ce y el Ni además se evidencia observando la productividad de etileno de la formulación monometálica, en los papeles cerámicos preparados con los dos agentes ligantes: Al₂O₃ (Ni (15) – PCer/AC) y CeO₂ coloidal (Ni (15) – PCer/CC). Este último presenta mayor productividad que el primero y su valor es próximo al obtenido para el catalizador en polvo, indicando que el cerio proveniente del agente ligante también interacciona con el níquel de la fase activa.

Por otro lado, todos los sistemas sobre espumas cerámicas presentaron mayor productividad (Figuras 7.13 y 7.14) que la formulación en polvo correspondiente. Al mismo tiempo, la incorporación de cerio en baja o alta proporción condujo a un notable aumento del rendimiento global respecto del sistema sin promotor.

Es importante destacar que los resultados obtenidos a las otras temperaturas de reacción estudiadas (300, 350 y 400°C) mostraron la misma tendencia en todos los catalizadores evaluados.

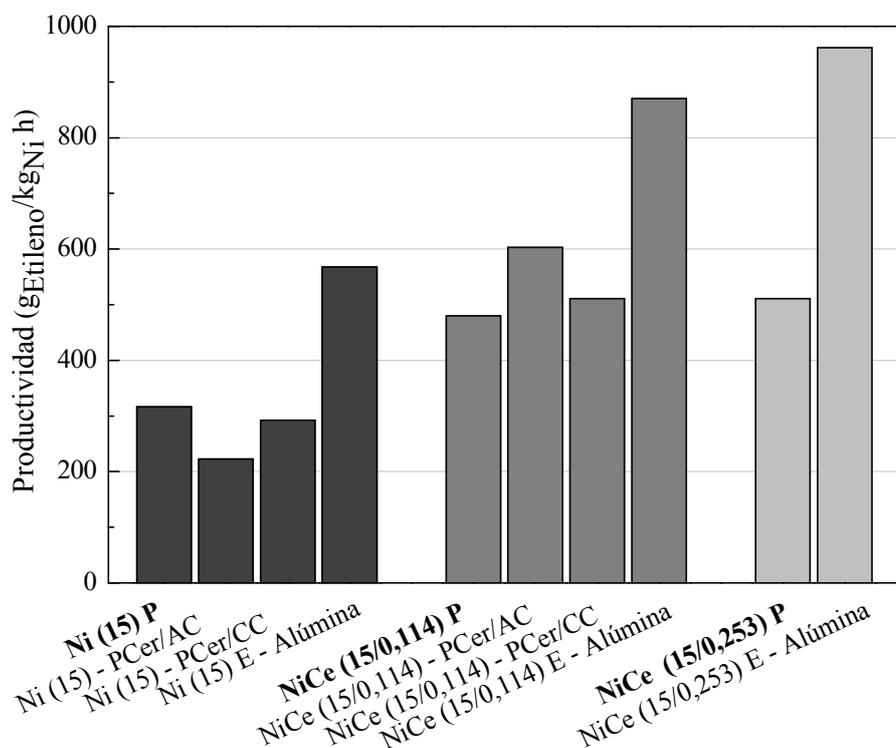


Figura 7.13. Productividad de etileno por kg_{Ni} de todos los sistemas preparados (T = 450°C).

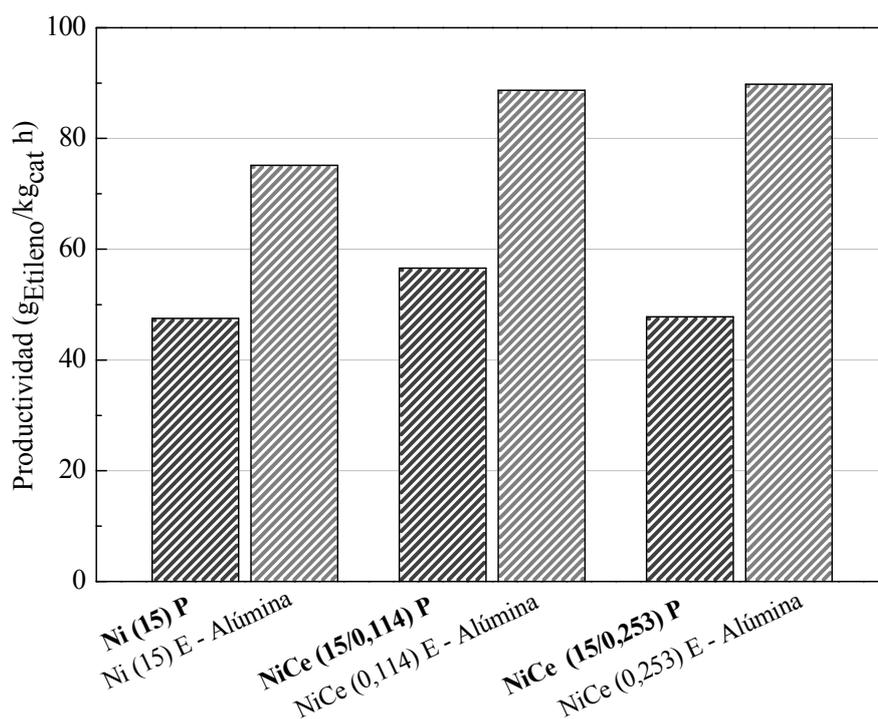


Figura 7.14. Productividad de etileno por kg_{cat} para los catalizadores en polvo y estructurados sobre espumas de α -Al₂O₃ (T = 450°C).

4. Conclusiones

Papeles catalíticos

Los papeles cerámicos obtenidos utilizando alúmina o ceria coloidal como agentes ligantes están formados por una estructura de fibras entrecruzadas que resulta estable y sencilla de manipular. La incorporación de los precursores de los componentes activos Ni y Ni-Ce por impregnación conduce a una correcta distribución de los óxidos sobre las fibras, con la formación de especies de Ni que interactúan con el soporte y que son de interés como sitios activos para la reacción en estudio. Asimismo, la interacción entre el níquel y el cerio genera una nueva especie que participaría activamente en el mecanismo de reacción.

El agregado de Ce como promotor durante la etapa de incorporación de los componentes activos mejoró la actividad catalítica y la selectividad.

Los valores de conversión de etano alcanzados con estas estructuras fueron elevados en comparación con los obtenidos para los otros sistemas preparados. Sin embargo, la selectividad fue menor, alcanzándose valores intermedios de productividad de etileno.

Espumas de α -Alúmina

El cubrimiento catalítico depositado en las paredes de las espumas cerámicas resultó muy estable mecánicamente y su aspecto fue uniforme, aunque con presencia de grietas pequeñas y microfisuras. La morfología obtenida fue distinta a la que presentaron los sistemas sobre espumas de acero inoxidable, debido a la diferente naturaleza del material del sustrato.

Estos sistemas estructurados resultaron muy eficientes en términos de productividad de etileno, debido a que presentaron alta selectividad con valores de conversión intermedios. El rendimiento global del sistema NiCe (15/0,253) E – Alúmina incrementó más del 300% la cantidad de etileno producida por unidad de masa de metal activo, respecto al catalizador en polvo monometálico con 15% de carga.

5. Referencias

- [1] J. A. Moulijn, M. T. Kreutzer, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn; *Advances in Catalysis* 54 (2011) 249.
- [2] W. Wei, X. M. Cao, C. Tian, J. S. Zhang; *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 521.
- [3] M. I. Domínguez, M. Sánchez, M. A. Centeno, M. Montes; J. A. Odriozola; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007) 145.
- [4] O. Sanz, L. C. Almeida, J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, M. Montes; *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 166.
- [5] N. Gokon, Y. Osawa, D. Nakazawa, T. Kodama; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1787.
- [6] M. A. Ulla, R. Mallada, L. B. Gutierrez, L. Casado, J. P. Bortolozzi, E. E. Miró, J. Santamaría; *Catalysis Today* 133-135 (2008) 42.
- [7] Q. Liua, Z. Liu, J. Su; *Catalysis Today* 158 (2010) 370.
- [8] K. S. Yang, Z. Jiang, J. S. Chung; *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 103.
- [9] Y. Li, Y. Li, Q. Yu, L. Yu; *Catalysis Communications* 29 (2012) 127.
- [10] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi; *Industrial Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4993.
- [11] B. S. Balzhinimaev, E. A. Paukshtis, S. V. Vanag, A. P. Suknev, A. N. Zagoruiko; *Catalysis Today* 151 (2010) 195.
- [12] H. Koga, S. Fukahori, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi; *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 408.
- [13] S. Fukahori, H. Koga, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1661.
- [14] L. J. Gibson, M. F. Ashby; “*Cellular Solids: Structure and Properties*”, Second Edition, Cambridge, United Kingdom, 1999.

Capítulo 8

Conclusiones

Capítulo 8

1. Conclusiones

En esta Tesis se presentó el desarrollo de catalizadores estructurados sobre sustratos metálicos y cerámicos para su aplicación en las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y, principalmente, en la deshidrogenación oxidativa de etano a bajas temperaturas. Los estudios se centraron en:

(i) La preparación, caracterización y evaluación de catalizadores en polvo, el análisis de las especies activas presentes y la correlación entre actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas. También se incluyó el estudio del efecto de elementos promotores con diferentes relaciones atómicas sobre el rendimiento de los sistemas catalíticos. Para ello, inicialmente se prepararon y evaluaron sólidos basados en óxido de níquel con diferentes cargas metálicas y agregado de distintos promotores, de los cuales se seleccionaron los que presentaron mayor productividad de etileno por unidad de masa de metal activo.

(ii) La modificación de las condiciones superficiales de sustratos metálicos. Se realizó un análisis detallado sobre los tratamientos térmicos a espumas de acero AISI 314 de 50 y 60 poros por pulgada, con el objetivo de obtener una superficie adecuada y estable para la conformación de un catalizador estructurado. Además se preparó un sistema que se evaluó en la oxidación de monóxido de carbono.

(iii) El desarrollo de sistemas catalíticos mediante la deposición de las formulaciones más eficientes derivadas de los catalizadores en polvo sobre tres sustratos diferentes: espumas de acero inoxidable y α -alúmina y papeles cerámicos. Se realizaron análisis fisicoquímicos, morfológicos, de adherencia y de estabilidad mecánica.

(iv) La evaluación catalítica de todos los sistemas estructurados en las reacciones test propuestas.

A continuación se resumen los resultados más relevantes sobre el trabajo realizado:

Catalizadores en polvo

El níquel es un componente promisorio para producir etileno a partir de etano a temperaturas relativamente bajas. La conversión de etano depende de la cantidad de fase

activa, de la distribución y del tamaño del dominio cristalino. La fuerte interacción entre el soporte y el níquel lo vuelve selectivo hacia etileno.

Una carga metálica cercana al porcentaje correspondiente al cubrimiento de la monocapa sobre la alúmina produce una formulación catalítica activa y selectiva. Los valores de productividad de etileno por unidad de masa de níquel son elevados comparado con formulaciones de mayor contenido de este componente.

El agregado de promotores modifica el comportamiento catalítico:

- El *vanadio* tiene un efecto negativo en la conversión de etano y en la selectividad, respecto del catalizador sin promotor. Como resultado global la productividad de etileno es menor respecto a la formulación monometálica.

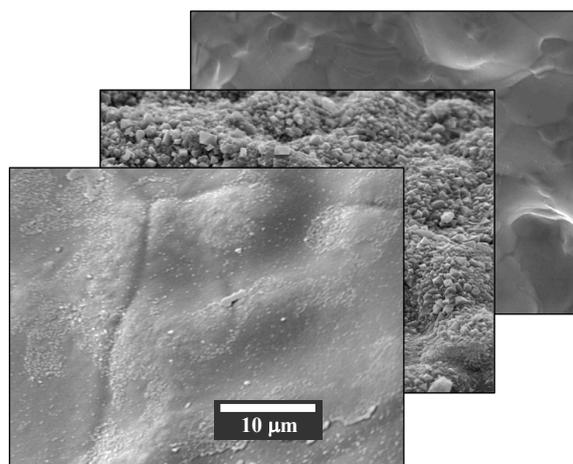
- El *cobalto* produce un aumento en la actividad catalítica. La incorporación en baja relación atómica respecto al níquel es beneficiosa para incrementar la productividad de etileno, a través de una mejora en la distribución del componente activo. Sin embargo, una mayor cantidad conduce a la segregación de óxidos de cobalto que son sitios activos que favorecen la reacción de oxidación total.

- El *cerio* promueve notablemente la actividad a expensas de una caída leve en la selectividad a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas elevadas la selectividad disminuye en forma más pronunciada que para los demás catalizadores estudiados. La incorporación de este elemento permite disminuir la temperatura de operación y, en consecuencia, la productividad de etileno se incrementa en forma significativa.

Sustratos de acero y cubrimiento de alúmina

Los tratamientos aplicados a espumas de acero austenítico AISI 314 y a alta temperatura (850 - 1050°C) promueven la formación de una capa superficial que contiene óxido de cromo y compuestos tipo espinela de cromo, hierro y manganeso.

La aplicación de un tratamiento térmico simple a un sustrato de acero



inoxidable genera un sistema adecuado para la deposición de un cubrimiento catalítico. De esta forma se consigue un correcto balance entre adherencia, espesor de la capa

formada y rugosidad de la superficie. Además, una temperatura de tratamiento de 900°C permite que el núcleo de la espuma metálica, es decir, el interior de las fibras, se mantenga inalterado y resulte una estructura mecánicamente resistente.

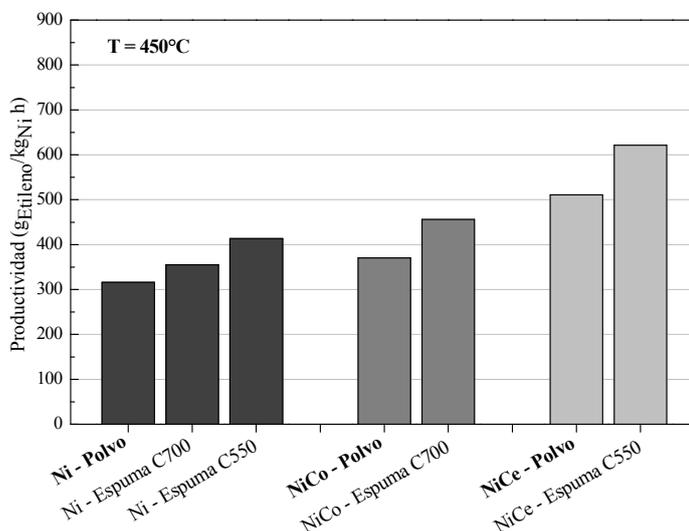
El método de inmersión es adecuado para obtener una película de alúmina uniformemente depositada sobre el sustrato metálico y para lograr una apariencia homogénea, estable frente a tratamientos térmicos y con buena adherencia.

Deshidrogenación oxidativa de etano: Catalizadores estructurados

Con la metodología utilizada para obtener el catalizador estructurado, el cubrimiento catalítico depositado se adhiere correctamente a las paredes de las espumas metálicas.

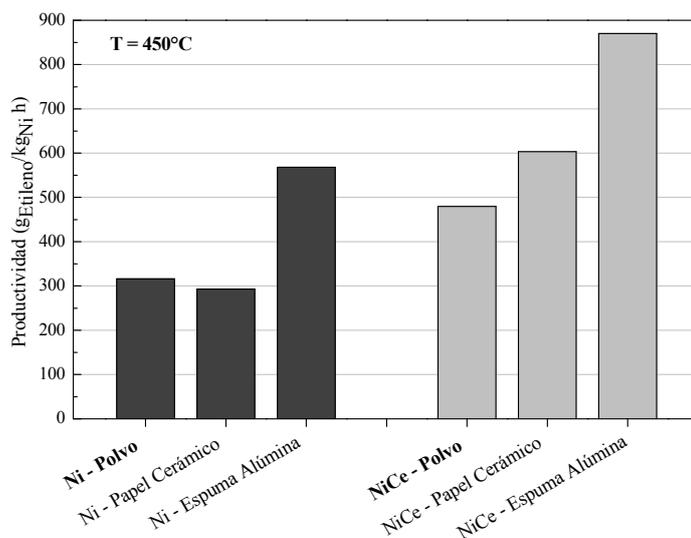
La concentración de las soluciones de precursores metálicos y el número de ciclos de impregnación – soplado – secado – calcinación influyen en la distribución de los componentes activos del catalizador y en la adherencia del recubrimiento catalítico. La heterogeneidad en las concentraciones de la fase activa perjudica el desempeño catalítico afectando principalmente la selectividad hacia el producto deseado.

Los sistemas Ni y Ni-Co/Espuma Acero AISI 314 tienen rendimientos similares a las correspondientes formas en polvo mientras que los sistemas Ni y Ni-Ce/Espuma Acero AISI 314 muestran producciones de etileno superiores.



La difusión de componentes (Cr, Fe) del sustrato de acero tratado hacia la capa catalítica está influenciada por la temperatura de calcinación de la película de Al_2O_3 . La aplicación de tratamientos de calcinación a temperaturas de 550°C en lugar de 700°C reduce la concentración de elementos ajenos al catalizador, y por lo tanto, la participación de especies de cromo y/o hierro, que son sitios activos para la oxidación total del etano.

Los catalizadores Ni y Ni-Ce/Papeles cerámicos presentan una conversión de etano muy elevada aunque con una selectividad intermedia, mientras que los sistemas soportados sobre espumas cerámicas Ni y Ni-Ce/Espuma α -Alúmina exhiben los valores de productividad de etileno más altos entre todos los catalizadores preparados.



El rendimiento global de los sistemas es afectado principalmente por: (i) la distribución de la fase activa, (ii) el nivel de conversión y (iii) la presencia de otros componentes en el cubrimiento (especialmente Cr).

Los rendimientos que se alcanzan con los catalizadores estructurados son mejores frente a los correspondientes sólidos en polvo, demostrando que la deposición de una formulación como una película delgada sobre la estructura de un sustrato conduce a un sistema con un desempeño catalítico superior.

2. Futuras líneas de acción

Durante el transcurso de las actividades relacionadas con esta Tesis surgieron aspectos interesantes para continuar investigando y/o profundizar en su desarrollo. Entre los más importantes pueden destacarse los siguientes:

Dispersión del óxido de níquel

La presencia de especies bidimensionales y de cristalitas pequeñas de NiO soportado favorece la selectividad a etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano. Por lo tanto, la obtención de nanopartículas de este óxido y su aplicación como catalizador resulta un tópico atractivo para desarrollar.

Promotores

El cerio resultó un componente promisorio para incrementar el rendimiento global de las formulaciones catalíticas basadas en óxido de níquel, así también como para disminuir la temperatura de reacción. Sin embargo, es necesario un estudio más exhaustivo para encontrar una relación Ce/Ni óptima que maximice la productividad de etileno. Asimismo, el empleo de otros promotores como niobio demostró resultados prometedores.

Sustratos

Los catalizadores estructurados podrían continuar desarrollándose con la utilización de otros sustratos tipo espuma. Las aleaciones especiales como Fecralloy[®], que contienen aluminio en su composición química, resultarían particularmente interesantes. Mediante la aplicación de tratamientos térmicos se segrega alúmina en la superficie, fase que resultaría con mayor afinidad respecto de la formulación catalítica depositada.

Los monolitos metálicos o cerámicos representan opciones aún no exploradas en profundidad.

Por otro lado, los papeles cerámicos muestran potencialidad para emplearse como sustratos debido a su versatilidad, facilidad de fabricación y a su estructura de red tridimensional, que maximiza la transferencia de energía y materia. Es necesario un estudio minucioso sobre el proceso de preparación del papel cerámico (tipo y concentración de agentes ligantes, temperatura de calcinación, etc.) y de la incorporación de los componentes activos (método de deposición, tipo de precursores, concentración de las soluciones precursoras, ciclos de impregnación, etc.) para obtener sistemas catalíticamente más eficientes.

Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción podrían optimizarse variando la relación de reactivos en la alimentación. También podrían evaluarse mezclas reactivas sin agregado de inerte. Otro aspecto interesante sería evaluar otros agentes oxidantes, como aire o dióxido de carbono, o directamente estudiar el desempeño de los catalizadores sin la presencia de un oxidante.

El mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos para los catalizadores en polvo y el modelado de los sistemas estructurados son temas aún no explorados.

Estabilidad

Si bien se han realizado algunos estudios acerca de la estabilidad de los sólidos durante largos períodos de reacción, es un aspecto escasamente reportado en literatura. De la misma manera no existe investigación relacionada con la estabilidad de sistemas estructurados.

Anexo

Anexo

I. Principales formulaciones catalíticas para deshidrogenación oxidativa de etano reportadas en literatura (Adaptado de: F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola; Catalysis Today 127 (2007) 113).

Catalizador	Temperatura	W/F (g s/cm³)	Productividad (kg_{Etileno}/kg_{cat} h)
Zr-V/P/O	475	1,05	0,07
Mo/V/Sb/O	400	1,80	0,33
V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	510	0,04	0,79
Mo/V/O	500	11,25	0,00
V/Ce/O	590	0,04	0,37
V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ mesop	580	0,06	0,43
V/Ti/P/O	700	0,20	0,15
V ₂ O ₅ -TiO ₂	550	0,36	0,06
V/P/O-TiO ₂	550	0,03	0,80
V/P/O-Al ₂ O ₃	550	0,75	0,03
V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ mesop	600	0,06	0,63
V/Mg/O mesop	700	0,10	1,45
V/Mg/O mesop	600	0,10	0,82
Mo/V/Te/O mesop	340	0,55	0,28
V/Mo/O-Al ₂ O ₃	580	0,06	0,67
V/Mo/O-Al ₂ O ₃	580	0,06	0,34
VAPO-5	600	0,60	0,03
Mg-VAPO-5	600	0,60	0,02

Mo/V/Te/Nb/O	400	3,21	0,09
Mo/V/Te/Nb/O	400	2,35	0,34
Mo/V/Nb/O	400	0,92	0,18
V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	570	0,15	0,24
Co-VAPO-5	600	0,30	0,10
V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	600	0,06	0,53
V-MCM-41	600	0,13	0,14
V-MCM-41	600	0,02	0,76
V ₂ O ₅ -MgO-SiO ₂	500	0,31	0,06
V-CoAPO-18	600	0,18	0,19
VAPO-18	600	1,02	0,02
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	540	0,28	0,13
Ni/Nb/O	400	0,54	0,41
NiO-Al ₂ O ₃ + prom	400	0,55	0,04
Ga/Cr/O-Zr/P/O	400	0,13	0,06
Co-APO-18	600	0,18	0,11
Co/Cr/Sn/W/O	500	1,00	0,18
Cr/Mo/O	500	1,00	0,14
NiO-MgO	600	0,12	6,35
MoO ₃ -Al ₂ O ₃ mesop	580	0,06	0,33
Nb/P/Mo/O/Pyr	380	0,60	0,09
Mo/V/Te(Sb)/Nb/O	400	–	0,18
MoO ₃ -Al ₂ O ₃	550	0,36	0,16
La/Na/Al/O	700	0,12	0,30

La-SAPO-34	700	0,12	0,25
SAPO-34	700	0,12	0,44
Ni/Ta/Nb/O	300	2,88	0,08
NiO-Al ₂ O ₃	450	1,07	0,15
Fe/P/O	660	1,20	0,13
Sr/La/Nd/O	700	0,20	3,86
Co/Cr/Sn/W/O	500	0,40	0,37
MoO ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	600	2,29	0,03
Sm/Na/P/O	867	0,04	23,90
Sm/Sr/O	855	0,04	18,00
Sr/La/Nd/O	940	0,08	15,65
La/Sr/Fe/Cl/O	660	0,60	1,20
La/Sr/Cu/Cl/O	660	0,59	1,28
Y/Ba/Cu/O	680	0,59	1,23
Na/Ca/O	650	0,20	0,66

II. Tarjetas de Difracción de Rayos X utilizadas en esta Tesis.

33-397 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

2-theta	Int.	h	k	l
43.619	100	1	1	1
50.835	45	2	0	0
74.768	26	2	2	0
90.788	30	3	1	1
96.067	12	2	2	2
118.310	3	4	0	0

Cr Fe Ni
0.19 0.7 0.11

Chromium Iron Nickel (Austenitic Steel)

Rad: CuKα Lambda: 1.541880 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Pfoeritsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1982)

Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 3.5911(1) b: c: A: Z: 4 C:
A: B: C: mp:
Ref: Ibid.

DX: 7.950 Dm: SS/FOM: F(6)=56.6(.0177,6)
ea: nwb: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Black
Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: Chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%. Austenitic Steel. \Cu\ type. Also called: 304-stainless steel. Silicon used as internal standard. PSC: cf4.
Mwt: 55.43. Volume[CD]: 46.31.

38-1479 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

Cr ₂ O ₃		2-theta		Int.		h k l	
Chromium Oxide							
Eskolaite, syn							
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.				
Cutoff: 17.7	Int:	I/Icor:					
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 2 45 (1987)							
Sys: Rhombohedral (Hex)							
a: 4.95876(14)	b:	S.G.: R-3C (167)	A:	C: 2.7415			
B:	C:	C: 13.5942(7)	Z:	6			
Ref: Ibid.							
DX: 5.23	Dm:	SS/FOM: F(30)=75.7(.0094,42)					
ea:	nw8:	ey:	Sign:	2V:			
Ref:							
Color: Dark grayish yellow-green							
The mean temperature of data collection was 26.1 C. Further literature citations may be found in reference 3. CAS no.: 1308-38-9. Chromium nitrate hydrate, Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, was heated to 500 C for 4 hours then annealed at 1200 C for 1 day in a chromium crucible. sigma(Iobs)=+/-0.02. The structure of chromium oxide was determined by Wretblad (1) and later on was redetermined by Saalfeld (2). Al ₂ O ₃ type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: green cinnabar. Also called: chrome green. Silicon used as internal standard. PSC: HR10. To replace 6-504. Swanson et al. (3). Structure references: (1) Wretblad, P., Z. Anorg. Allg. Chem., 189 329 (1930); (2) Saalfeld, H., Z. Kristallogr., Kristallphys., Kristallchem., 120 342 (1964). Additional powder pattern references: (3) Swanson, H., Gilfrich, N., Ugurimic, G., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5 22 (1955). Mwt: 151.99. Volume[CD]: 289.49.							
24.516	73	0	1	2			
33.628	100	1	0	4			
36.221	93	1	1	0			
39.778	7	0	0	6			
41.514	35	1	1	3			
44.231	6	2	0	2			
50.262	38	0	2	4			
54.897	87	1	1	6			
57.159	<1	2	1	1			
58.447	7	1	2	2			
63.505	28	2	1	4			
65.162	39	3	0	0			
73.008	14	1	0	10			
73.396	6	1	1	9			
76.924	9	2	2	0			
79.129	6	3	0	6			
80.274	1	2	2	3			
82.165	4	3	1	2			
84.323	7	0	2	10			
85.760	2	0	0	12			
86.625	7	1	3	4			
90.287	13	2	2	6			
93.292	1	0	4	2			
95.421	9	2	1	10			
96.837	1	1	1	12			

34-140 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

FeCr₂O₄

Iron Chromium Oxide

Chromite, syn

Rad: CuKα Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
 Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19 50 (1982)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)

a: 8.3790(2) b: c: A: Z: 8 C:
 A: B: C: mp:

Ref: Ibid.

DX: 5.05 Dm: SS/FOM: F(27)=72.2(.0110,34)

ea: nwb: ey: Sign: 2V:

Ref:

Color: Dark reddish brown
 Pattern taken at 25°C. CAS no.: 12068-77-8. The sample was prepared from a 1:1 molar ratio of Fe₂O₃ and Cr₂O₃ in a controlled atmosphere furnace. The procedure adapted from Katsura, Muan (1964) was followed. Spinel group, spinel subgroup. Silver used as internal standard. PSC: CF56. Mwt: 223.84. Volume[CO]: 588.27.

2-theta	Int.	h	k	l
18.334	13	1	1	1
30.171	33	2	2	0
35.539	100	3	1	1
37.183	7	2	2	2
43.196	22	4	0	0
53.576	11	4	2	2
57.120	39	5	1	1
62.726	48	4	4	0
65.960	2	5	3	1
71.175	3	6	2	0
74.220	10	5	3	3
75.219	5	6	2	2
79.192	3	4	4	4
82.140	1	7	1	1
87.021	4	6	4	2
89.949	12	7	3	1
94.762	5	8	0	0
102.671	2	6	6	0
105.650	10	7	5	1
106.647	2	6	6	2
110.772	2	8	4	0
119.350	1	6	6	4
122.737	5	9	3	1
128.692	12	8	4	4
139.495	1	10	2	0

33-664 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

		2-theta	Int.	h k l
Fe ₂ O ₃				
Iron Oxide				
Hematite, syn				
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.				
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icon: 2.4				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 37 (1981)				
Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167) C: 2.7303				
a: 5.0356(1) b: c: 13.7489(7) A: Z: 6 mp: 1350-1360 deg.				
Ref: Ibid.				
DX: 5.27 Dm: 5.26 SS/FOM: F(30)=69.3(-.0111,39)				
ea: 2.94 nw8: 3.22 ey: Sign: - 2v:				
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 529 (1944)				
Color: Dark reddish brown				
Pattern taken at 25.C. Sample from Pfizer, Inc., NY, USA, heated at 800.C for 3 days. CAS no.: 1309-37-1. Opaque mineral optical data on specimen from Elba, RIRO=30.2, RR2Re=26.1, D15p.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1.299, .309, 29.8, 2.299, .309, 25.7, Ref.: JMA Commission on Ore Microscopy QFF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, \ITICDD Grant-in-Aid\RG (1990). Agress well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed. Also called: crocus mantis. Also called: venetian red. Also called: ferrite. Also called: indian red. Also called: crocus. \A12 O3\ type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: burnt ochre. Also called: cochothal. Also called: rouge. Silver used as internal standard. PSC: HR10. To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 301.93.				

10-425 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality:

gamma-Al ₂ O ₃		2-theta	Int.	h	k	l
Aluminum Oxide						
Rad: CuKα Filter: Ni d-sp:						
Cutoff: Int: Visual I/Icor:						
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)						
Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)						
a: 7.90	b:	A: 10.7		C:		
A:	B:	Z: 10.7		mp:		
Ref: Ibid.						
DX: 3.674 Dm: SS/FOM: F(12)=4.3(0.093,30)						
ea: nwb: ey: Sign: 2V:						
Ref:						
CAS no.: 1344-28-1. Similar powder data given in second edition, page 384 (1961). Synthetic form. Slow transition to corundum at 1000.C. (Al ₂ Mg _{0.4}) type. PSC: CF53.50. To replace 1-1303. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 493.04.						

47-1049 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

		2-theta	Int.	h	k	l
NiO						
Nickel Oxide						
Bunsenite, syn						
Rad: CuK α Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff. Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/Icor: 6.15 Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)						
Sys: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225) a: 4.1771(8) b: c: A: 4 C: B: Z: 4 mp: Ref: Ibid.						
DX: 6.81 Dm: SS/FOM: F(8)=258.6(.0039,8) ea: nwb: 2.27 ey: Sign: 2V: Ref: winchell, winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)						
Color: Green Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. CAS no.: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. \Cl Na\ type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as internal standard. PSC: cf8. To replace 4-835. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.88.						
		37.279	61	1	1	1
		43.311	100	2	0	0
		62.934	35	2	2	0
		75.485	13	3	1	1
		79.483	8	2	2	2
		95.156	4	4	0	0
		107.113	3	3	3	1
		111.253	7	4	2	0

42-1467 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

		2-theta	Int.	h	k	l
Co O						
3 4						
Cobalt Oxide		19.016	19	1	1	1
		31.297	34	2	2	0
		36.882	100	3	1	1
		38.573	9	2	2	2
		44.846	19	4	0	0
Rad: CuK α	Lambda: 1.540598					
Cutoff: 15.0	Int: Diffractometer					
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-1n-A1d, (1990)	I/Icor: 3.1(0.3)					
	S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)					
Sys: Cubic						
a: 8.0837	b: C: A: C:					
A: B: Z: 8	mp:					
Ref: Ibid.						
DX: 6.056	Dni: SS/FOM: F(21)=285.4(.0029, 25)					
ea: nwb: ey: Sign: 2V:						
Ref:						
Color: Black						
Peak height intensities. Sample obtained from Fischer Scientific. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts=4.0%. Validated by calculated pattern. \Al2 Mg O4\ Type. Silicon used as internal standard. Single-crystal data used. PSC: CF56. To replace 9-418. Mwt: 240.80. Volume[CD]: 528.24.						

43-1002 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: C

CeO ₂		2-theta	Int.	h	k	l
Cerium oxide						
Cerianite, syn						
Rad: CuKα Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Calculated						
Cuttoff: 15.0 Int: Calculated I/Icor: 13.20						
Ref: Grier, D.; McCarthy, G.; North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)						
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)						
a: 5.41134	b:			A:	C:	
A:	B:			Z:	4	mp:
Ref: Ibid.						
DX: 7.22 Dm: SS/FOM: F(10)=572.5(.0017,10)						
ea:	nw8:	ey:	Sign:	zv:		
Ref:						
Peak height intensities. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD V. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 34-394. Atomic positions from Wyckoff for fluorite structure with Ce in 4a and O in 8c. Isotropic thermal parameters estimated as 1.0 for each atom. \Ca F2\ type. PSC: cF12. Mwt: 172.12. Volume[CD]: 158.46.						

46-1412 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180

		2-theta	Int.	h	k	l
alpha-Al ₂ O ₃						
Aluminum Oxide						
Corundum, syn						
Rad: CuKα Lambda: 1.540562 Filter: d-sp: Diff.						
Cutoff: 4.4 Int: Diffractometer I/Icor:						
Ref: Huang, T. et al., Adv. X-Ray Anal., 33 295 (1990)						
Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167)						
a: 4.7587(1) b: c: 12.9929(3) A: C: 2.7303						
Ref: Ibid. B: C: Z: 6 mp:						
DX: 3.99 Dm: SS/FOM: F(25)=357.5(.0028,25)						
ea: 1.7604 nw8: 1.7686 ey: Sign: - 2V:						
Ref: Ibid.						
The sample is an alumina plate as received from \ITICDD\RG. Unit cell computed from obs. \A12 O3\ type. Corundum group, corundum subgroup. PSC: hR10. Structure reference: Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49 973 (1993). Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.						
25.599	45			0	1	2
35.182	100			1	0	4
37.807	21			1	1	0
41.710	2			0	0	6
43.392	66			1	1	3
46.215	1			2	0	2
52.594	34			0	2	4
57.545	89			1	1	6
59.791	1			2	1	1
61.169	2			1	2	2
61.353	14			0	1	8
66.580	23			2	1	4
68.276	27			3	0	0
70.483	1			1	2	5
74.363	2			2	0	8
76.939	29			1	0	10
77.300	12			1	1	9
80.493	1			2	1	7
80.779	2			2	2	0
83.299	1			3	0	6
84.441	3			2	2	3
85.229	<1			1	3	1
86.443	2			3	1	2
86.586	3			1	2	8
89.088	9			0	2	10

III. Espumas de Acero Inoxidable.



Metpore® EFCS



Exhaust Filtration/Catalyst Support

Diesel Particulate Filter Media

from **Porvair Advanced Materials** (ISO 9000:2000 and ISO 14001 certified)

Porvair Advanced Materials is the leading commercial manufacturer of a wide range of metal foam products and has successfully developed foams which are now sold into a number of demanding applications. Porvair has been supplying metal foam for diesel particulate filters for five years and retrofit filters employing Porvair **Metpore® EFCS** are employed in a number of vehicle applications.

The success of **Metpore® EFCS** in this application is due to its unique combination of low pressure drop and therefore back pressure, fast thermal response, depth filtration efficiency, physical robustness and Porvair's ability tailor key performance attributes to meet specific customer needs.

Metpore® EFCS offers a patented and proven catalyst support technology to assist designers in developing solutions to meet ever tightening emissions regulations. Low density "tortuous path" structure and unique alloy composition of **Metpore® EFCS** provides many features and benefits simply not possible with straight channel substitutes. **Metpore® EFCS** cell geometry provides a significant improvement to conversion efficiency by breaking the boundary layers and therefore extending the area of turbulent flow for greater catalytic activity.

Metpore® EFCS readily accepts any catalyst coating requirement and is familiar to most leading catalyst suppliers and coaters. The density is carefully controlled to meet today's stringent exhaust flow specifications and offers a durable and cost effective alternative to ceramic substrates. The metal media and cellular construction provide a more robust substrate than ceramic alternatives. **Metpore® EFCS** enables designers to easily combine porosity, density and shape to engineer the optimum solution for retrofit or new build.

Features of Metpore® EFCS:

- Cell structure provides "tortuous path", deep bed filtration
- Can be produced in range of metals, pore sizes, densities and shapes
- Density and porosity can be independently modified to optimise filtration and back pressure
- Physical strength to withstand vibration and shock in use as well as in canning
- Foam pieces can be shaped to give designers maximum flexibility
- Manufactured to close dimensional tolerances using low cost process

Benefits of Metpore® EFCS:

- Low pressure drop and fast thermal response makes it ideal for retrofit applications
- High internal surface area and high reactivity enhances catalytic activity
- Optimisation of geometric surface area for specific applications via pore size and density
- Low back pressure and high filtration efficiency enables 90% particulate removal



BRC2005-08
Rev: 2, 12/17/05



Metpore[®] EFCS Material Property Data

Properties	Units	Specifications				
Pore Density	Pores Per Inch	30ppi	40ppi	50ppi	60ppi	
Maximum Operating Temperature	°C	1600				
Density Range	% Bulk	3-15%				
Coefficient of Thermal Expansion	X10 ⁻⁶ in/in/°C	11				
Thermal Shock Resistance	n/a	Excellent				
Modulus of Rupture at 25°C	psi	210				
Compressive Strength @ 5% Density	N/mm ²	0.86				
Custom Shapes available from any blank not exceeding the maximum dimensions listed	Length	in	24	24	24	24
	Width	in	30	30	30	30
	Thickness	in	1	1	1	1
Tolerance Specifications are +2% for Length and Width, +0.06" Thickness for an as fired part.						
Tolerance Specifications are +0.10" for Length and Width, +0.06" Thickness for a post fired cut part.						

Stock materials:

Metpore[®] EFCS diesel particulate filter media is available from stock in two standard sizes for immediate trial

- 144mm diameter x 25mm thickness
- 160mm diameter x 25mm thickness

Contact:

For more information on how Metpore[®] EFCS can help your design team meet current and future emission regulations, please contact:

Mark Heamon (USA)
+1 828 696 9854
mheamon@pamus.com

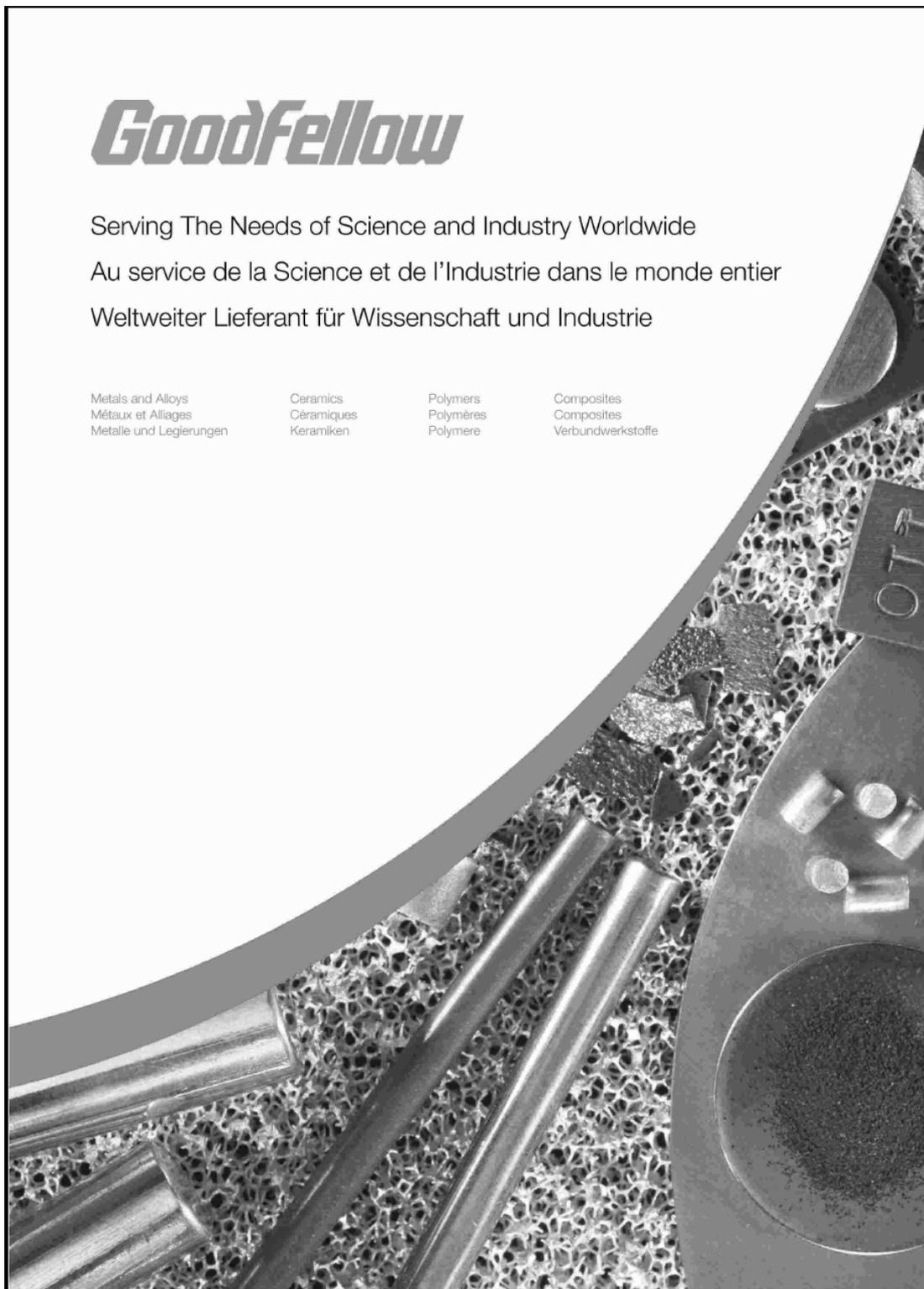
Ian Stirling (UK)
+44 1553 765500
istirling@porvair.com

Porvair Advanced Materials

700 Shepherd Street
Hendersonville, NC 28792
Tel: (800) 843-6105
(828) 696-9854
Fax: (828) 697-7960
www.porvairmetalfilm.com

BRC2005-08
Rev: 2, 12/17/05

IV. Espumas de α -Alúmina.



Goodfellow

Serving The Needs of Science and Industry Worldwide
Au service de la Science et de l'Industrie dans le monde entier
Weltweiter Lieferant für Wissenschaft und Industrie

Metals and Alloys Métaux et Alliages Metalle und Legierungen	Ceramics Céramiques Keramiken	Polymers Polymères Polymere	Composites Composites Verbundwerkstoffe
--	-------------------------------------	-----------------------------------	---

Goodfellow

Descripción de los productos

Balls



Barra

Longitud recta de material de sección cuadrada, oval o rectangular.

Tolerancias

Dimensiones de la sección:	≤ 10 mm	
	± 10%	
Longitud:	> 10 mm	± 1mm
	< 100 mm	± 1mm
	≥ 100 mm	+5% / -1%



Blanco de sputtering

Material de alta pureza utilizado como fuente de sputtering, proceso de evaporación en frío donde los átomos son desplazados de la superficie del blanco por bombardeo iónico.

Tolerancias

Espesor:	± 0,5 mm
Tamaño:	± 0,5 mm



Copo

Piezas de material planas e irregularmente formadas. El tamaño máximo del copo está indicado pero copos individuales pueden tener tamaños sensiblemente superiores.

Tolerancias

Las dimensiones indicadas son nominales

Crucibilo



Esfera

Pequeñas bolas de precisión rectificadas.

Tolerancias

Diámetro:	± 5 %
-----------	-------



Espuma

Estructura de baja densidad permeable compuesta por celdas y ligamentos continuos que ofrecen una relación superficie/volumen elevada así como una alta relación resistencia/peso. Debido a la naturaleza de este material, las dimensiones son nominales.



Fibra

Hilos o estopas formados por varios filamentos individuales más o menos paralelos. Cada filamento suele tener un diámetro inferior al de un monofilamento. Los hilos contienen un número definido de filamentos, típicamente desde tres hasta varios centenares; las estopas contienen millares de filamentos. Su número sólo puede definirse aproximadamente. Ambos se especifican por su densidad lineal medida en "tex", el peso en gramos de 1 km de material.

Tolerancias

Diámetro de la fibra:	+25%
Número de torones:	+10%
Número Tex:	+10%
Longitud:	+5%/-1%



Fibra picada

Fibras cortadas en pequeñas longitudes llamadas fibra cortada o picada

Tolerancias

Diámetro de la fibra:	+ 25%
Número de torones:	+ 10%
Número Tex:	+ 10%
Longitud:	+ 5% / -1%



Gránulo

Pastillas de forma casi regular. El tamaño de los gránulos puede variar y de hecho las dimensiones indicadas son nominales. Cabe destacar que la forma del gránulo puede variar de un artículo al otro.

Tolerancias

Las dimensiones indicadas son nominales

Goodfellow Corporation 125 Hookstown Grade Road, Coraopolis, PA 15108-9302. USA
 Telephone 1-800-821-2870 : Fax 1-800-283-2020



Alúmina													
Al ₂ O ₃													
 Blanco de sputtering													
AL609501	Espesor..... 5,0 mm Pureza 99,5% <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 275-986-525</td> <td style="width: 30%;">Diám. del Disco 50 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 disco PAP</td> </tr> </table> Análisis Típico : Consútenos These targets are normally available for immediate shipment from stock. Other sizes are available to special order.	Código Web 275-986-525	Diám. del Disco 50 mm	Cantidad 1 disco PAP									
Código Web 275-986-525	Diám. del Disco 50 mm	Cantidad 1 disco PAP											
AL609600	Espesor..... 6,35 mm Pureza 99,5% <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 547-758-519 102-921-838</td> <td style="width: 30%;">Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 disco PAP PAP</td> </tr> </table> Análisis Típico : Consútenos These targets are normally available for immediate shipment from stock. Other sizes are available to special order.	Código Web 547-758-519 102-921-838	Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm	Cantidad 1 disco PAP PAP									
Código Web 547-758-519 102-921-838	Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm	Cantidad 1 disco PAP PAP											
AL609601	Espesor..... 6,35 mm Pureza 99,99% <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 015-349-248 538-215-151</td> <td style="width: 30%;">Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 disco PAP PAP</td> </tr> </table> Análisis Típico : Consútenos These targets are normally available for immediate shipment from stock. Other sizes are available to special order.	Código Web 015-349-248 538-215-151	Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm	Cantidad 1 disco PAP PAP									
Código Web 015-349-248 538-215-151	Diám. del Disco 50,8 mm 76,2 mm	Cantidad 1 disco PAP PAP											
 Espuma													
AL603820	Espesor..... 7 mm Poros/cm 26 Porosidad..... 86 % <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 168-090-570 442-421-181</td> <td style="width: 30%;">Tamaño 50 x 50 mm 100 x 100 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 Pza 2 Pzas USD 182,00 USD 236,00 USD 324,00</td> </tr> </table>	Código Web 168-090-570 442-421-181	Tamaño 50 x 50 mm 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza 2 Pzas USD 182,00 USD 236,00 USD 324,00									
Código Web 168-090-570 442-421-181	Tamaño 50 x 50 mm 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza 2 Pzas USD 182,00 USD 236,00 USD 324,00											
AL603821	Espesor..... 12,7 mm Poros/cm 26 Porosidad..... 86 % <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 641-877-929</td> <td style="width: 30%;">Tamaño 100 x 100 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 Pza USD 370,00</td> </tr> </table>	Código Web 641-877-929	Tamaño 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza USD 370,00									
Código Web 641-877-929	Tamaño 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza USD 370,00											
AL603825	Espesor..... 12,7 mm Poros/cm 8 Porosidad..... 84 % <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 365-948-387</td> <td style="width: 30%;">Tamaño 100 x 100 mm</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 Pza USD 409,00</td> </tr> </table>	Código Web 365-948-387	Tamaño 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza USD 409,00									
Código Web 365-948-387	Tamaño 100 x 100 mm	Cantidad 1 Pza USD 409,00											
 Fibra													
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">Coeficiente de Expansión Térmica - Longitudinal</td> <td style="width: 10%;">x10⁻⁶ K⁻¹</td> <td style="width: 30%;">5,7</td> </tr> <tr> <td>Densidad</td> <td>g cm⁻³</td> <td>3,9</td> </tr> <tr> <td>Módulo</td> <td>GPa</td> <td>380</td> </tr> <tr> <td>Tenacidad</td> <td>GPa</td> <td>1,4</td> </tr> </table>	Coeficiente de Expansión Térmica - Longitudinal	x10 ⁻⁶ K ⁻¹	5,7	Densidad	g cm ⁻³	3,9	Módulo	GPa	380	Tenacidad	GPa	1,4
Coeficiente de Expansión Térmica - Longitudinal	x10 ⁻⁶ K ⁻¹	5,7											
Densidad	g cm ⁻³	3,9											
Módulo	GPa	380											
Tenacidad	GPa	1,4											
AL605720	Número Tex..... 210 Diámetro del Filamento... 0,02 mm Número de Filamentos... 200 Calidad FP <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 211-103-753 387-971-492 496-434-220 054-283-919 785-496-213 187-032-568 379-069-714</td> <td style="width: 30%;">Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m 50 m 100 m</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 Bobina USD 151,00 USD 170,00 USD 216,00 USD 281,00 USD 396,00 USD 708,00 USD 987,00</td> </tr> </table> Fabricado a partir de material de calidad Alfa.	Código Web 211-103-753 387-971-492 496-434-220 054-283-919 785-496-213 187-032-568 379-069-714	Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m 50 m 100 m	Cantidad 1 Bobina USD 151,00 USD 170,00 USD 216,00 USD 281,00 USD 396,00 USD 708,00 USD 987,00									
Código Web 211-103-753 387-971-492 496-434-220 054-283-919 785-496-213 187-032-568 379-069-714	Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m 50 m 100 m	Cantidad 1 Bobina USD 151,00 USD 170,00 USD 216,00 USD 281,00 USD 396,00 USD 708,00 USD 987,00											
AL605725	Número Tex..... 250 Diámetro del Filamento... 0,01 mm Número de Filamentos... 1000 Calidad AMX <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">Código Web 383-719-904 964-999-399 624-915-295 114-410-898 301-357-986</td> <td style="width: 30%;">Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m</td> <td style="width: 40%;">Cantidad 1 Bobina USD 150,00 USD 169,00 USD 215,00 USD 279,00 USD 393,00</td> </tr> </table>	Código Web 383-719-904 964-999-399 624-915-295 114-410-898 301-357-986	Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m	Cantidad 1 Bobina USD 150,00 USD 169,00 USD 215,00 USD 279,00 USD 393,00									
Código Web 383-719-904 964-999-399 624-915-295 114-410-898 301-357-986	Longitud 1 m 2 m 5 m 10 m 20 m	Cantidad 1 Bobina USD 150,00 USD 169,00 USD 215,00 USD 279,00 USD 393,00											

Cerámica – Alúmina