

SÍNTESIS DE MATERIALES ESTRUCTURADOS POR TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO CON PELÍCULAS DELGADAS DE ESPINELAS PARA APLICACIONES EN CATÁLISIS

Cornaló, Juan Carlos¹

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

²Facultad de Ingeniería Química UNL

Directora/a: Bocanegra, Sonia

Área: Ingeniería

Palabras clave: Materiales estructurados, Espinelas, Catálisis.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores estructurados constituidos por un sustrato inerte recubierto de por película delgada donde se encuentran las especies activas en catálisis es la nueva tecnología en catalizadores utilizada para mejorar los coeficientes de transferencia de masa y calor (Kapteijn, 2020) en las reacciones rápidas llevadas a cabo a alta temperatura, como los procesos de deshidrogenación de n-alcanos a alquenos. Tanto la geometría de los sustratos como los materiales de recubrimiento y las técnicas usadas son muy variados (Meille 2006). En el presente trabajo utilizamos una película delgada de la espinela $MgAl_2O_4$ para el recubrimiento de esferas de $\alpha-Al_2O_3$ de 2 mm de diámetro. El material soporte de los metales activos cumple un rol importante en la deshidrogenación de n-alcanos, ya que al ser una reacción endotérmica realizada a alta temperatura se pueden producir reacciones indeseables como el craqueo de alcanos favorecida por sitios ácidos. Un soporte neutro como el $MgAl_2O_4$ minimiza esta reacción, presenta estabilidad térmica y una muy buena interacción con los metales (de Miguel, 2018). La técnica para el recubrimiento de las esferas se basa en el desarrollo de una suspensión de espinela donde se introducen las mismas, conocida como “dip-coating”. Incluye el agregado de distintos aditivos como dispersantes y aumentadores de la viscosidad para mejorar la adhesión del material a las esferas. En nuestro trabajo presentamos el desarrollo de suspensiones de $MgAl_2O_4$ con distintos aditivos para obtener el soporte estructurado por recubrimiento de las esferas. En estos soportes con agregado de Pt como metal activo y Sn como promotor se prepararon catalizadores que fueron probados en la reacción de deshidrogenación de n-butano a butenos.

Título del proyecto: Desarrollo de catalizadores estructurados basados en recubrimiento de películas delgadas de espinelas de Zn y Mg en distintos materiales para procesos de deshidrogenación de alcanos y reformado seco de metano.

Instrumento: Proyecto de Investigación Plurianual PIP N° 11220170100417CO

Año convocatoria: 2017

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Sonia Bocanegra

OBJETIVOS

El objetivo es el desarrollo de materiales estructurados para ser usados como soportes en la preparación de catalizadores metálicos eficientes para la reacción de deshidrogenación de n-alcanos a n-alquenos. Para lograr este objetivo se debe obtener una capa delgada, estable y porosa de $MgAl_2O_4$ sobre las esferas de $\alpha-Al_2O_3$ mediante la técnica de “dip coating” en una suspensión del material que cumpla con las propiedades reológicas adecuadas para lograr un recubrimiento estable y uniforme del $MgAl_2O_4$ sobre las esferas, incluyendo también los tratamientos térmicos y químicos previos y posteriores a la deposición del material en las esferas. Para obtener los catalizadores, en la película formada sobre las esferas de alúmina, se depositaron los metales. La fase metálica elegida es el metal activo Pt, con Sn como promotor.

METODOLOGÍA

Los objetivos propuestos requieren de varias etapas:

- Síntesis del $MgAl_2O_4$, para ello se eligió el método de co-precipitación de nitratos de aluminio y magnesio con carbonato de amonio como agente precipitante.
- Deposición del $MgAl_2O_4$ mediante un método de recubrimiento de las esferas de $\alpha-Al_2O_3$ con una suspensión del polvo de $MgAl_2O_4$ con agua y aditivos.
- Tratamiento térmico posterior al recubrimiento consistente en calcinación a alta temperatura de las esferas recubiertas.
- Preparación de los catalizadores por impregnación de las esferas recubiertas con una solución de un precursor de Pt (ácido cloroplatínico) y posterior secado en estufa.
- Calcinación del catalizador preparado en aire a alta temperatura para formar el óxido de platino.
- Luego de la impregnación con ácido cloroplatínico y secado en estufa se impregnan nuevamente las esferas recubiertas con solución de cloruro estannoso y posterior secado en estufa. Luego se realiza una calcinación en aire a alta temperatura para formar los óxidos respectivos.
- Ensayo en la reacción de deshidrogenación de n-butano a 530 °C, con previa reducción del catalizador a la misma temperatura en flujo de gas hidrógeno.

Síntesis del $MgAl_2O_4$

Se preparó una solución con nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ y nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en relación molar Al/Mg igual a 2, y también se preparó una solución de $(NH_4)_2CO_3$ 1 M con el doble de volumen que la solución de nitratos. La solución de $(NH_4)_2CO_3$ se agitó vigorosamente y se adicionó la solución de nitratos de Al y Mg con un caudal de 120 mL/h con auxilio de una bomba peristáltica. Se formó un gel que se deja madurar durante 48 h y luego se filtra. El gel precipitado se somete a lavado con agua destilada. El gel se seca en estufa y se muele en mortero y se coloca en un reactor de cuarzo, luego se calina en flujo de aire durante 3 h a 800°C.

Preparación de la suspensión de $MgAl_2O_4$ y recubrimiento de las esferas

Se preparó una suspensión acuosa con 15 % en peso de $MgAl_2O_4$, con el agregado de distintos

aditivos. Las cantidades de aditivos se informan en % en peso en relación al $MgAl_2O_4$. Se usaron alcohol polivinílico (3 %) y gel precursor de $MgAl_2O_4$ (20 %) como aumentadores de viscosidad y un polímero de amida-amonio de marca ISOBAM (0,5 %) como dispersante. El gel precursor se obtuvo de una suspensión de $AlOOH$ a la que se agregó nitrato de magnesio en la proporción molar $Al/Mg = 2$. Todos los componentes de la suspensión se mezclaron en un vaso de precipitados con agitación intensa. Luego de 15 min. la suspensión se colocó en una jarra de molienda de material cerámico con bolas de zirconia en relación másica bolas/polvo igual a 10. Se molió la suspensión durante 10 h en molino de rodillos horizontal a una velocidad de 150 rpm. Luego de la molienda se midió la viscosidad de la suspensión en un viscosímetro Brookfield dando un valor de 500 cp. Para el recubrimiento se colocaron las esferas en una canasta de alambre de acero inoxidable unida a un eje en rotación (ver Figura 1), y se sumergieron en la suspensión en rotación suave.

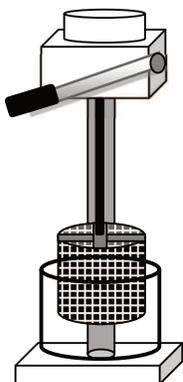


Figura 1: equipo de recubrimiento

Se hicieron dos recubrimientos de 5 min. con secado de aire caliente entre ellos. Se llevaron las esferas recubiertas a estufa a 110 °C durante 12 h. Luego se repitió este procedimiento de recubrimiento una vez más. Se determinó un 10,4 % de aumento de peso de las esferas por el recubrimiento. Posteriormente al secado en estufa las esferas se calcinaron 2 h en aire a 700 °C. La superficie específica por isoterma de BET y el volumen de poros de las esferas desnudas y recubiertas fueron obtenidos en un sortómetro marca Micromeritics modelo ASAP 2020 mediante la adsorción de N_2 a -196 °C. Los resultados para las esferas desnudas fueron de 5,0 $m^2 \cdot g^{-1}$ de superficie específica y volumen de poros 0,009 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Para las esferas recubiertas la superficie específica es de 11,4 $m^2 \cdot g^{-1}$ y el volumen de poros es de 0,047 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Eso significa un aumento de alrededor de 130 % en la superficie y de más de 40 % en el volumen de poros.

Preparación de los catalizadores

Para incorporar el Pt se usó una solución precursora de ácido cloroplatínico. Se impregnaron las esferas recubiertas con $MgAl_2O_4$ durante 6 h con la solución precursora en concentración adecuada para obtener 0,3 % en peso de Pt en el catalizador. Las esferas impregnadas se secaron en estufa a 110 °C 12 h y luego se impregnaron con solución de cloruro de estaño (II) durante 6 h con la concentración adecuada para obtener 0,3 % de Sn en el catalizador final. Se secaron en estufa 12 h y se calcinaron a 500 °C 3 h en aire para formar los óxidos respectivos. El catalizador se llamó PtSn/E-Mg-CNH-s.

Prueba en la reacción de deshidrogenación de n-butano

La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo y la masa de catalizador usada fue de 0,2 g. Los productos de reacción (metano, etano, etileno, propano, propileno, 1-buteno, cis- y trans-2-buteno y butadieno) se analizaron en un cromatógrafo de gases provisto de un detector FID.

Reacción. Gases de alimentación: hidrógeno y n-butano. Caudal: 10 $mL \cdot min^{-1}$ de hidrógeno y 8 $mL \cdot min^{-1}$ de n-butano. Temperatura: 530 °C. Tiempo: 2 h. Previo a la reacción los catalizadores se redujeron 2 h con gas H_2 a la misma temperatura de la reacción.

Los resultados que se pueden observar en la Figura 2 de la conversión de n-butano y la selectividad a todos los butenos muestran que el catalizador estructurado preparado es activo en la reacción,

muestra un nivel de conversión aceptable de entre 26 y 22 %, con una leve caída del nivel de conversión a lo largo de la experiencia, o sea una buena estabilidad. En cuanto a la selectividad a butenos, tiene un muy buen nivel entre 94 y 96 %.

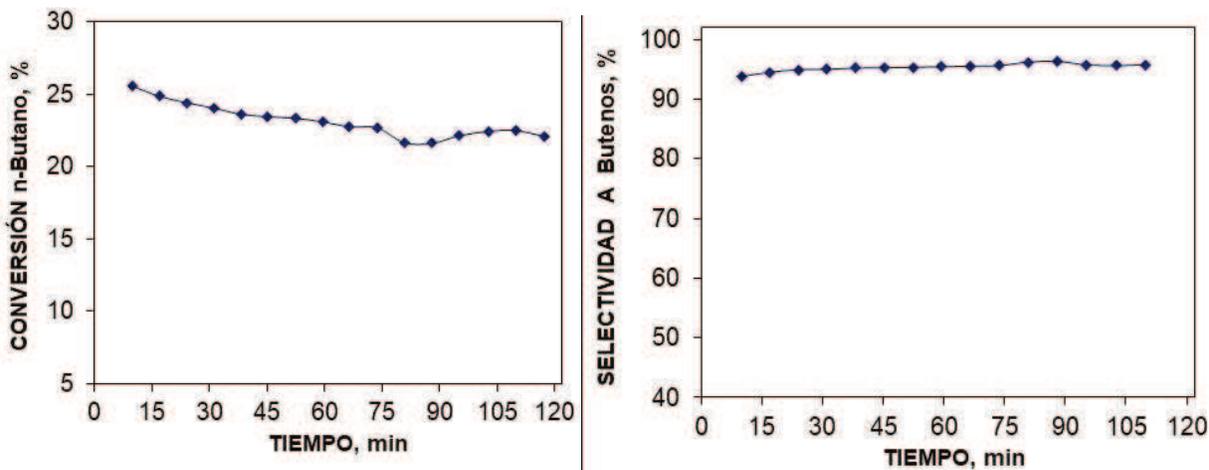


Figura 2: Resultados de la reacción de deshidrogenación de n-butano

CONCLUSIONES

El método de recubrimiento de las esferas logró la deposición de una capa de $MgAl_2O_4$ que permitió la incorporación de los metales para formar el catalizador, pero deberían completarse análisis de espesor y uniformidad de capa mediante fotos obtenidas con microscopía electrónica de barrido, así como también un estudio de la estabilidad de la capa. El catalizador de estructurado de PtSn preparado mostró un nivel de conversión del reactivo, n-butano, aceptable y una muy buena selectividad a butenos. Sería deseable mejorar el nivel de conversión y uno de los factores involucrados podría ser una mejora en la formación de la capa.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Kapteijn, F., Moulijn, J.**, 2020. Structured catalysts and reactors – Perspectives for demanding applications. Catalysis Today in press.
- Meille, V.**, 2006. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. Applied Catalysis, A, 315, 1-17.
- De Miguel, S., Vilella, I. M. J., Zgolicz, P., Bocanegra, S.**, 2018. Bimetallic catalysts supported on novel spherical $MgAl_2O_4$ -coated supports for dehydrogenation processes. Applied Catalysis, A, 567, 36-44.