

Sección: 05. Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

DISEÑO DE UN MATERIAL COMPUESTO POR UNA CAPA POROSA DE $MgAl_2O_4$ SOBRE UN NÚCLEO DE $\alpha-Al_2O_3$ COMO SOPORTE DE CATALIZADORES

Hugo Andrada, Adriana Acosta, Gabriel Papa, Sonia Bocanegra

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. Miguel Parera”, Fac. de Ingeniería Química, Univ. Nac. del Litoral, CONICET. Predio CCT Santa Fe, Ruta Nac. N° 168 Km 0 Paraje El Pozo, Santa Fe 3000. E-mail: sbocane@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes en la transferencia de calor y materia, con mayor rendimiento a las sustancias deseadas, y capaces de resistir mayor cantidad de tratamientos de regeneración es un desafío constante en la tecnología química. Por ellos, las reacciones rápidas llevadas a cabo a altas temperaturas como la deshidrogenación directa de alcanos para obtener alquenos, necesitan materiales con una eficiente transferencia de calor y masa [1] y que minimicen las reacciones secundarias indeseables como craqueo de alcanos y formación de carbón. El desarrollo de soportes estructurados con nuevos materiales y técnicas es un área que ha adquirido relevancia en años recientes [2].

Resultados

Desarrollo de una capa de $MgAl_2O_4$ sobre un núcleo de $\alpha-Al_2O_3$ por el método bohemita-nitrato (BN):

Se preparó una dispersión de una bohemita comercial (Sup.: $260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y diám. partícula: $45 \mu\text{m}$) con una relación de 5 g de bohemita por 100 g de agua y agregado de HNO_3 para estabilizarla. Luego de la disolución de la bohemita y agregado del ácido, se esperaron 24 h para la formación del gel. Para la deposición de la capa las esferas ($\alpha-Al_2O_3$ comercial de diámetro = 2 mm y Sup. = $4,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) se sumergieron durante 2 h con agitación en el gel de bohemita y se secaron en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Las esferas así recubiertas se sometieron al mismo procedimiento con solución de bohemita 10 % y luego con solución al 15 %. A continuación se preparó una solución de la sal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Las esferas con una capa de bohemita se sumergieron en la solución. Se dejaron impregnar las esferas durante 6 h. Posteriormente se secaron en estufa y se calcinaron en flujo de aire (60 mLmin^{-1}) por un tiempo de 4 h a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ para lograr la formación del $MgAl_2O_4$. Las esferas recubiertas con $MgAl_2O_4$ fueron sometidas a un proceso de purificación a fin de eliminar posibles impurezas de MgO en la capa, producto de una reacción incompleta. Se preparó una solución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y en ella se sumergieron las esferas durante 20 min con agitación suave, luego se eliminó la solución por filtrado. Este proceso fue repetido 5 veces. Finalmente las esferas fueron lavadas con abundante agua destilada y secadas en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

Desarrollo de una capa de $MgAl_2O_4$ sobre un núcleo de $\alpha-Al_2O_3$ por el método de combustión citrato-nitrato (CN):

Se preparó una solución con ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en relación molar ácido cítrico/iones NO_3^- igual a 0,5 y se llevó a ebullición durante 30 min. Luego de formado el gel se sumergieron las esferas en el mismo con agitación durante 5 min. Luego el gel con las esferas se secó durante 20 h en estufa de vacío, una hora a 75 °C y 19 h a 100 °C. Posteriormente el gel seco con las esferas se calentó hasta 500 °C en N_2 y se mantuvo durante 2 h, luego se llevó a 700 °C 2 h en una mezcla $N_2(95\%)/O_2(5\%)$, 2 h a 700 °C en aire y 3 h a 800 °C en aire. El caudal volumétrico de los gases fue de $100 mLmin^{-1}$. Estos tratamientos térmicos tuvieron por objeto formar la espinela $MgAl_2O_4$. Las esferas recubiertas se sometieron nuevamente al mismo proceso para lograr la deposición de más cantidad de $MgAl_2O_4$.

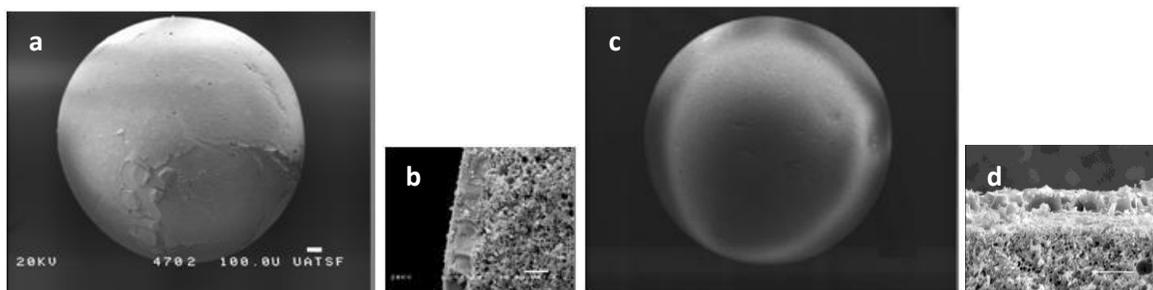


Figura 1. Microfotografías SEM del material estructurado preparado por los métodos: bohemita-nitrato (a y b) y citrato-nitrato (c y d).

Las microfotografías de la **Figura 1** muestran el desarrollo de una capa de espesor uniforme y porosa sobre los núcleos de $\alpha-Al_2O_3$. Los resultados de los análisis por difracción de rayos-X del material de las capas revelaron que en el caso del método citrato-nitrato se observaron sólo señales de difracción correspondientes a la espinela $MgAl_2O_4$. En cambio, en el método bohemita-nitrato, además de los picos de difracción correspondientes al $MgAl_2O_4$, se observaron señales de baja intensidad correspondientes al MgO , por ello se procedió a someter a las esferas recubiertas al proceso de purificación con $(NH_4)_2CO_3$.

Deposición de Pt y Sn sobre las esferas recubiertas de $MgAl_2O_4$

Se depositó Pt con una concentración de 0,3 % W por impregnación de las esferas recubiertas con los dos métodos descritos anteriormente con solución de H_2PtCl_6 , utilizando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de de $1,4 mLg^{-1}$. Luego de la impregnación (6 h, 25 °C), las muestras fueron secadas en estufa a 100°C por 12 h. Luego los soportes ya secos se impregnaron con solución de $SnCl_2$ con HCl usando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de de $1,4 mLg^{-1}$ y de modo de obtener una concentración de 0,3 % W de Sn. Después las esferas fueron secadas en estufa a 100°C por 12 h y calcinadas a 500 °C en aire por 3 h. De este modo se obtuvieron los catalizadores PtSn/E- $MgAl_2O_4$ -BN y PtSn/E- $MgAl_2O_4$ -CN.

Ensayo de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-butano

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo a 530°C, el cual se alimentó con una mezcla en proporción 1,25:1 de H_2/C_4H_{10} .

Los resultados de conversión de n-butano y selectividad a butenos de la **Figura 2** indican una buenos resultados de la conversión n-butano para los dos catalizadores preparados comparados con el catalizador comercial, en especial hay que destacar al catalizador PtSn/E-MgAl₂O₄-CN con una conversión inicial superior al 30 %. Por otra parte los tres catalizadores muestran similares selectividades a butenos, aunque los valores del catalizador comercial son un poco superiores a la de los catalizadores preparados.

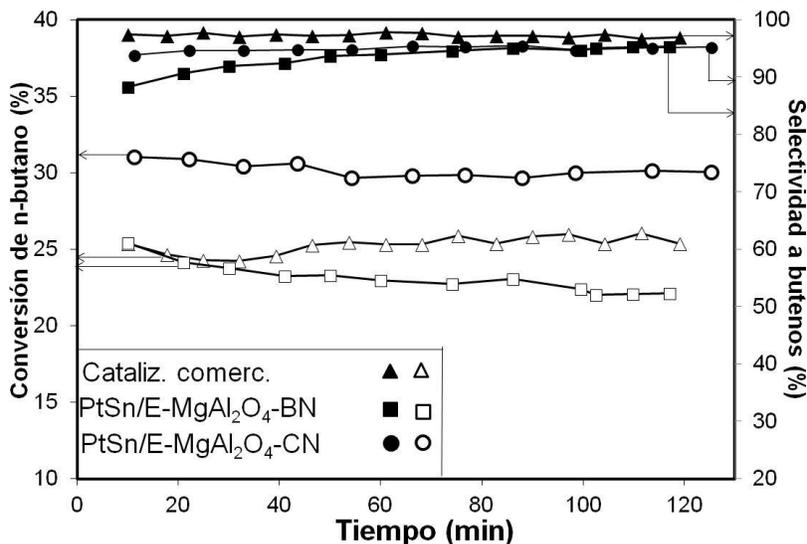


Figura 2. Resultados de conversión de n-butano y selectividad a butenos de la reacción de deshidrogenación de n-butano para los catalizadores PtSn/E-MgAl₂O₄-BN y PtSn/E-MgAl₂O₄-CN y un catalizador comercial usado para deshidrogenación de n-parafinas.

Conclusiones

Se logró desarrollar una capa de MgAl₂O₄ porosa y de espesor uniforme sobre los núcleos esféricos de α -Al₂O₃ con los dos métodos utilizados. Los catalizadores de PtSn preparados con estos materiales demostraron buena actividad y selectividad en la deshidrogenación de n-butano comparables a un catalizador comercial.

Referencias

1. G. Groppi; W. Ibais; E. Tronconi; P. Forzatti, Chem. Eng. J. 2001, 82(1), 57-71.
2. V. Meille, Appl. Catal. A: General 2006, 315, 1–17.