



ESTUDIO DE CATALIZADORES DE PTSN EN SOPORTES ESTRUCTURADOS OBTENIDOS POR “DIP-COATING” EN CICLOS CATALÍTICOS SIMILARES A LAS CONDICIONES EN INDUSTRIA

Godoy, Erika

*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera” (INCAPE-CONICET)
Director/a: Ballarini, Adriana
Codirector/a: Bocanegra, Sonia*

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Catalizadores, Dip-coating, Deshidrogenación

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores obtenidos por recubrimiento de películas delgadas de diferentes materiales con técnicas de “dip-coating”, que contienen las especies activas sobre sustratos inertes han adquirido importancia recientemente debido a sus ventajas en las transferencias de masa y calor, respecto a los catalizadores en polvo (conformados en pellets cilíndricos o de otras formas), en reacciones rápidas llevadas a cabo a altas temperaturas como la deshidrogenación de n-alcanos a alquenos. De esta forma, en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica indagamos en esta técnica donde la originalidad del trabajo está en la simetría esférica del material a recubrir, muy poco estudiada, en las técnicas empleadas y en el material de recubrimiento con pocos antecedentes en este tipo de aplicación.

OBJETIVOS

- Preparar catalizadores de Pt con Sn como promotor metálico, sobre un soporte obtenido por “dip-coating” que consiste en esferas compactas de alfa-álumina recubiertas con una capa porosa de $MgAl_2O_4$.
- Caracterizar y evaluar los catalizadores en la reacción industrial de deshidrogenación de n-butano en ciclos de reacción-regeneración.
- Comparar los resultados con un catalizador comercial usado para esta reacción.

Título del proyecto: Estudio de catalizadores de PtSn en soportes estructurados obtenidos por “dip-coating” en ciclos catalíticos similares a las condiciones en industria
Instrumento: CAI+D y PIP 075
Año convocatoria: 2019
Organismo financiador: CONICET
Director/a: Ballarini, Adriana

METODOLOGÍA

Para preparar los catalizadores se usaron esferas compactas de una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (diámetro de 2 mm y Sup. de $4,7\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Las mismas se sometieron a un pretratamiento ácido para generar rugosidad y mejorar la posterior adhesión de la capa porosa. El método de recubrimiento usado consistió en la generación de un gel a partir de soluciones de nitrato de aluminio, nitrato de magnesio y ácido cítrico. En dicho gel se sumergieron las esferas (método “dip-coating”), se secó en estufa de vacío el gel con las esferas y luego éstas fueron sometidas a un complejo proceso de calcinación con gases nitrógeno, mezcla de oxígeno con nitrógeno y finalmente aire a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el MgAl_2O_4 . Este proceso generó una capa uniforme rugosa y muy porosa sobre las esferas de un espesor de unos 3 micrómetros. Para aumentar el espesor de la capa se repitió el proceso anterior con las esferas ya recubiertas, obteniendo se un espesor de unos 6 micrómetros (ver Figura 1). Los soportes estructurados obtenidos se caracterizaron a través de microfotografías tomadas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) y por análisis de difracción de rayos-X (DRX) del material de la capa. La primera técnica permite ver el espesor y características de la capa y la segunda técnica la composición química de la misma.

Los catalizadores de Pt y PtSn se prepararon por la técnica de impregnación incipiente de los soportes con soluciones de los precursores ácido cloroplatínico y cloruro estannoso con posterior calcinación en aire. Se obtuvieron porcentajes en masa de Pt y de Sn de 0,3. Los catalizadores se llamaron Pt-E-Mg-C y PtSn-E-Mg-C.

Los catalizadores se ensayaron en la reacción de deshidrogenación de n-butano a butenos empleando 5 ciclos de reacción – regeneración. Se llevó a cabo en un reactor de cuarzo tubular en flujo continuo a $530\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, alimentando con una mezcla de butano e hidrógeno en relación 1:1,25 y analizando los productos en un cromatógrafo de gases. Los productos obtenidos son alcanos livianos como metano, etano y propano y los butenos: 1-buteno, 2-cis y trans-buteno y butadieno. Luego se realiza la regeneración con una mezcla de 5 % de oxígeno en nitrógeno por 6 h a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con el objetivo de eliminar el carbón formado sobre el catalizador. La formación de carbón está muy favorecida al haber hidrocarburos a alta temperatura. Éste se deposita sobre el catalizador haciéndole perder actividad. También se incluyó resultados de ciclos de un catalizador comercial usado en la deshidrogenación industrial de alcanos. Está en forma de esferas y contiene Pt, Sn y otros metales como Li.

Resultados de caracterización de los soportes estructurados

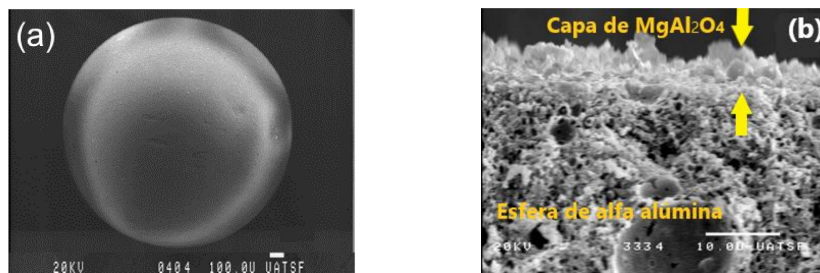


Figura 1: Microfotografías SEM de: una esfera recubierta (a) y un corte de la esfera (b)

Los resultados de DRX mostraron la formación de MgAl_2O_4 en la capa que recubre las esferas luego del tratamiento de calcinación.

Resultados de los ciclos de reacción-regeneración

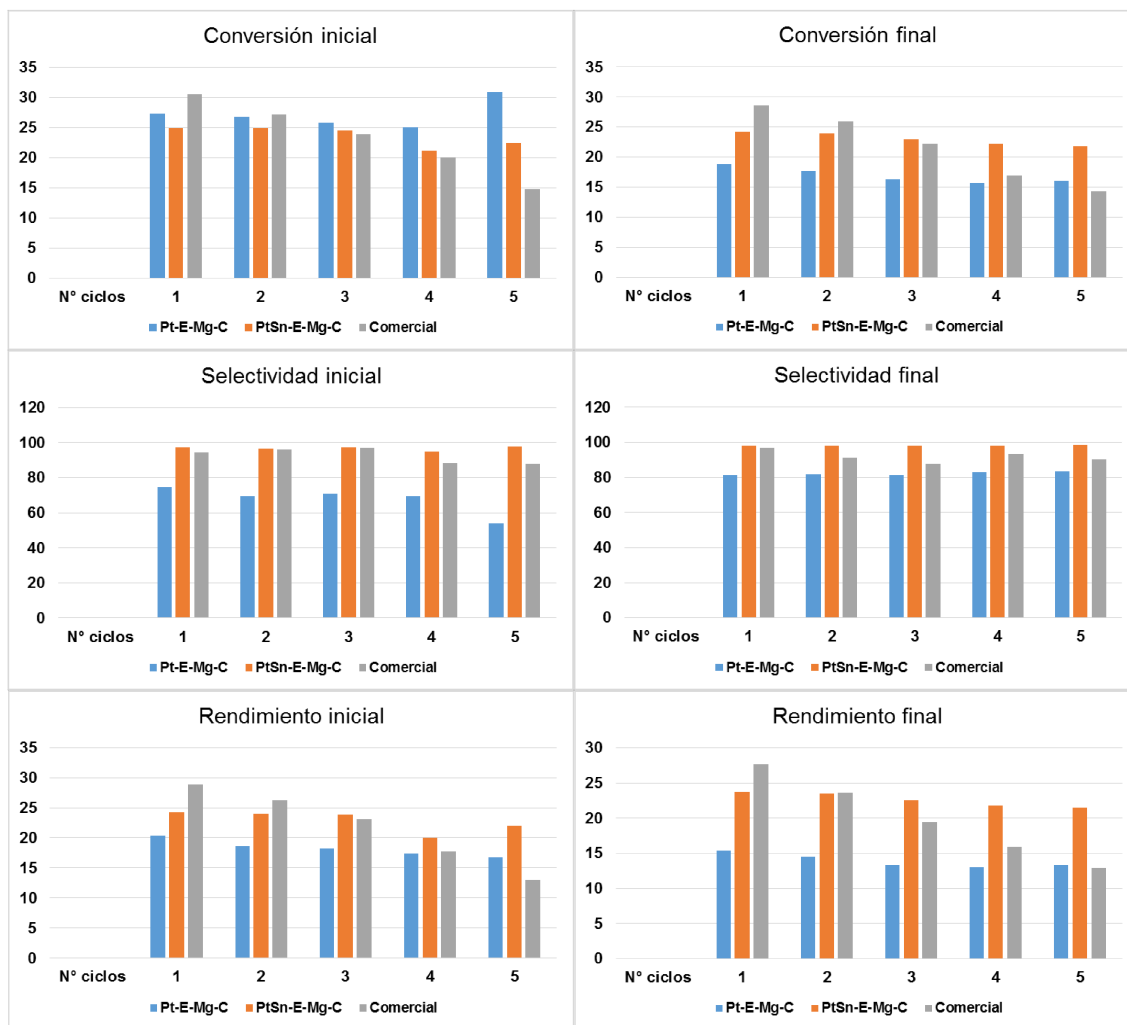


Figura 2: Resultados en porcentaje de conversión de n-butano, selectividad a butenos y rendimiento a butenos (producto de la conversión por la selectividad).

Comparando los resultados de conversión de n-butano entre el catalizador Pt-Mg-C y PtSn-Mg-C observamos que las conversiones iniciales del catalizador de Pt son superiores a las del catalizador de PtSn, pero las conversiones finales de éste superan en todos los ciclos a las del catalizador Pt-Mg-C, indicando la estabilidad de la actividad del catalizador PtSn-Mg-C, así como también son altos y estables sus valores de selectividad a butenos. Estos factores redundan en rendimientos iniciales y finales a butenos del catalizador PtSn-Mg-C superiores en todos los ciclos a los del catalizador Pt-Mg-C.

En cuanto al catalizador comercial en los dos primeros ciclos tuvo mejores rendimientos a butenos inicial y final que el catalizador PtSn-Mg-C, pero en los tres últimos ciclos mermó su rendimiento y fue superado por el catalizador PtSn-Mg-C, el cual mantuvo su rendimiento estable a lo largo de los ciclos.

CONCLUSIONES

La adición de Sn al catalizador Pt-Mg-C mejoró su selectividad a butenos y estabilidad en los ciclos de reacción-regeneración.

El catalizador PtSn-Mg-C tuvo una muy buena performance catalítica a lo largo de los ciclos, destacándose su excelente estabilidad, superior a la del catalizador comercial.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Meille V., 2006. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, Appl. Catal. A 315, p. 1-17.

De Miguel, S.; Vilella, I.; Zgolicz, P.; Bocanegra, S., 2018. Bimetallic catalysts supported on novel spherical MgAl₂O₄-coated supports for dehydrogenation processes, Appl. Catal. A 567 p. 36-44.