



PRODUCCIÓN DE ETILENO MEDIANTE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CATALIZADA POR SISTEMAS Ni-Al-Zr.

Mehring, Erika¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET

²Facultad de Ingeniería Química UNL

Director/a: Bortolozzi, Juan Pablo

Codirector/a: Banús, Ezequiel

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El etileno es un intermediario de importante uso en la industria química, ya que se utiliza en a fabricación de productos de uso masivo, tales como polietileno, óxido de etileno, etilbenceno, entre otros. Actualmente, es mayormente producido por craqueo de fracciones livianas de nafta o etano, que involucra altas temperaturas de operación (900-1100°C) y, consecuentemente, un elevado consumo de energía. En estas condiciones, el rendimiento del proceso se ve disminuido porque se ven favorecidas reacciones indeseables que producen CO y CO₂ (Gärtner et al., 2013).

Actualmente, se estudian distintas alternativas para la producción de esta olefina liviana. Entre ellas, la deshidrogenación oxidativa de etano (DOE) resulta una opción prometedora, ya que permite operar al sistema a temperaturas entre 300-500°C, debido al carácter exotérmico de las reacciones implicadas. Esto permite el empleo de menores temperaturas de trabajo respecto a los métodos tradicionales y resulta en un balance energético global más conveniente.

En el presente trabajo se sintetizaron papeles cerámicos como sustratos, a los cuales se les incorporó un catalizador adecuado para la reacción de interés. Estos sustratos presentan ventajas con respecto a los convencionales, ya que se encuentran constituidos por un lecho fibroso con capacidad de adaptación a diversas geometrías. Además, la porosidad del lecho resultante favorece la difusión de los reactivos gaseosos presentando una pérdida de carga mínima. Estas propiedades son deseables en catalizadores aplicados a procesos comerciales (Koga et al., 2011) (Tuler et al., 2014).

De estudios previos se conoce que el óxido de níquel presenta actividad para la reacción DOE pero muy baja selectividad, del orden de 25% (Solsona et al., 2012). Por lo tanto, mediante las diferentes modificaciones propuestas, se intenta mejorar las propiedades catalíticas maximizando el rendimiento hacia el producto de interés (Bortolozzi et al., 2014).

OBJETIVO

El objetivo principal del presente trabajo es el desarrollo de papeles cerámicos catalíticos basados en níquel-circonio-aluminio, buscando obtener máximos rendimientos a etileno mediante la deshidrogenación oxidativa de etano.

Título del proyecto: Sistemas estructurados rígidos y flexibles con aplicación en catálisis ambiental e industrial

Instrumento: CAI+D 2016 TIPO II Proyecto Joven

Año convocatoria: 2016
Organismo financiador: UNL
Director/a: Dr. Juan Pablo Bortolozzi.

METODOLOGÍA

Preparación de papeles cerámicos catalíticos

Para la síntesis de los papeles cerámicos catalíticos se empleó una técnica estándar de fabricación de papel, utilizando fibras cerámicas de sílice-alúmina, fibras celulósicas y óxido de aluminio coloidal como agente ligante. Los elementos activos se agregaron a la estructura resultante mediante impregnación. La misma se realizó por dos métodos distintos, spray y goteo. Se varió además la composición de los elementos activos y el solvente utilizado para preparar las soluciones.

Para la impregnación se utilizaron soluciones precursoras de níquel de 0,2 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Estos dos últimos se agregaron en distintas proporciones (100:0, 50:50 y 0:100), manteniendo constante la concentración de níquel.

Los sistemas se nombraron de acuerdo a la fase activa (NiZr, NiAl, NiAlZr), al método de impregnación utilizado (spray o goteo) y al solvente empleado (agua o etanol 40%v/v).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Figura 1** se muestran los difractogramas de los papeles catalíticos preparados con las diferentes soluciones y mediante los distintos métodos. Además se muestra el difractograma correspondiente al papel sin fase activa.

Los resultados muestran la presencia de óxido de níquel (NiO) con picos en $2\theta = 36,5^\circ$; $42,6^\circ$ y $62,3^\circ$. Además se observa un pico muy ancho, centrado en $2\theta = 24^\circ$ correspondiente a la fracción amorfa de las fibras cerámicas del papel (sílice).

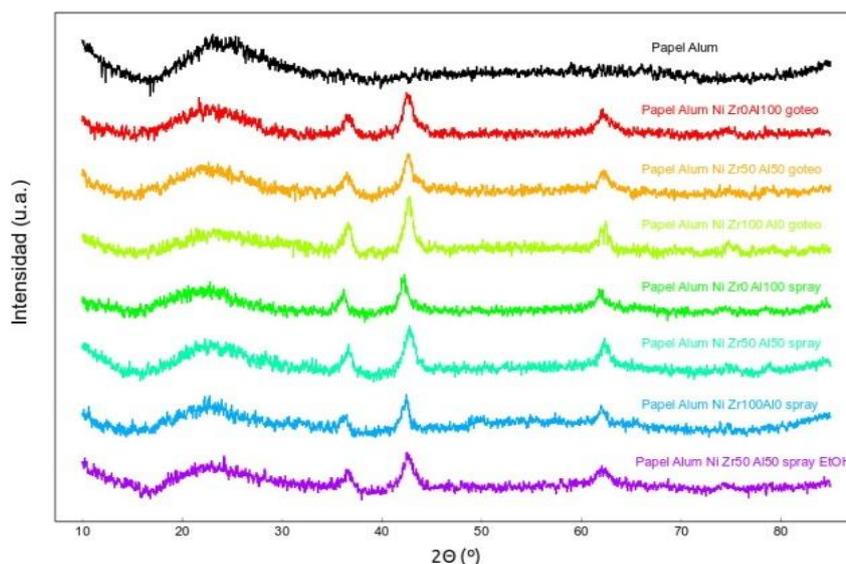


Figura 1. Difractograma de los papeles cerámicos y catalíticos.

Los espectros Raman de los papeles catalíticos preparados con solución precursora NiAl50Zr50 goteo se pueden observar en la **Figura 2**.

Se obtuvieron resultados similares para todos los restantes sistemas preparados (no se muestran).

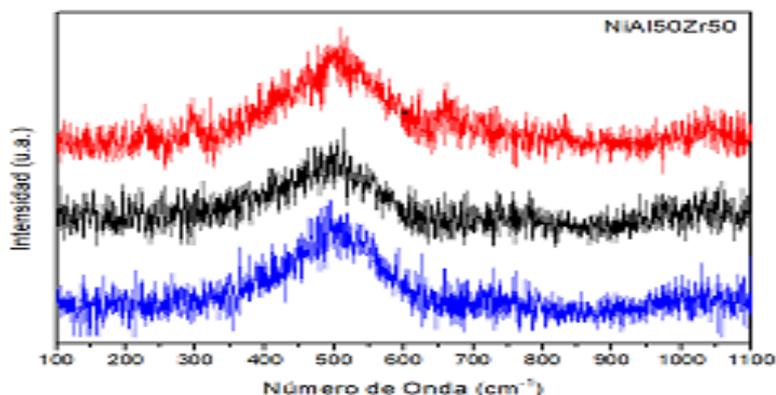


Figura 2. Espectros Láser Raman de los papeles cerámicos catalíticos NiAl50Zr50 goteo en agua.

Los espectros de LRS muestran una banda principal centrada en 507 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace Ni-O. El óxido de níquel presenta una banda de vibración característica centrada en 500 cm^{-1} . El desplazamiento observado hacia mayores frecuencias se podría deber a la interacción de esta fase con el soporte (alúmina coloidal utilizada como ligante).

Al evaluar el desempeño catalítico de los sistemas preparados, debe tenerse en cuenta que la reacción deseada es la deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno como producto principal y agua como co-producto. Para la evaluación de los papeles catalíticos se empleó una cantidad de oxígeno que corresponde al doble de la estequiométrica, obteniéndose como producto de las reacciones no selectivas sólo CO_2 y no CO. Los resultados de conversión de etano en función de la temperatura se muestran en la **Figura 3**.

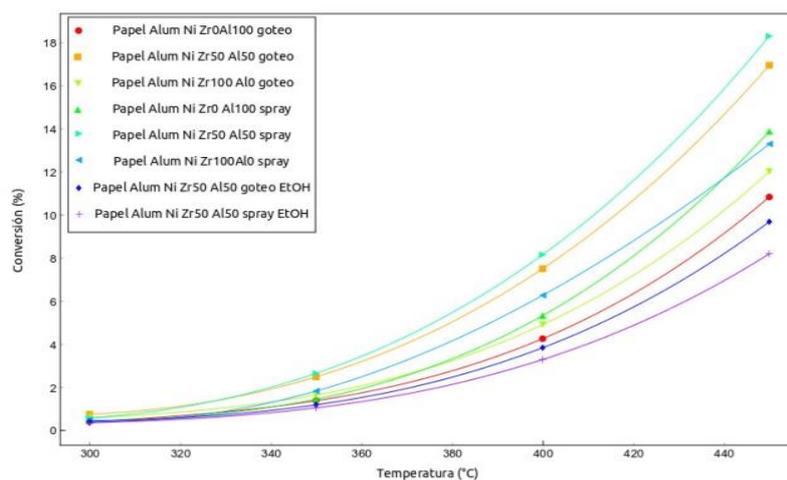


Figura 3. Desempeño catalítico de los sistemas preparados: conversión de etano.

En general, los sistemas catalíticos preparados con soluciones de níquel promovidos con aluminio y circonio en proporciones iguales (50:50), muestran mayor conversión hacia el producto de interés. Esto puede deberse a un efecto sinérgico entre ambos promotores seleccionados.

Por último, se observó una menor conversión utilizando como solvente etanol 40%v/v, lo que podría indicar que el agua es más adecuada para la preparación de los sistemas. Los resultados de selectividad a temperatura constante (400°C) se muestran en la **Figura 4**.

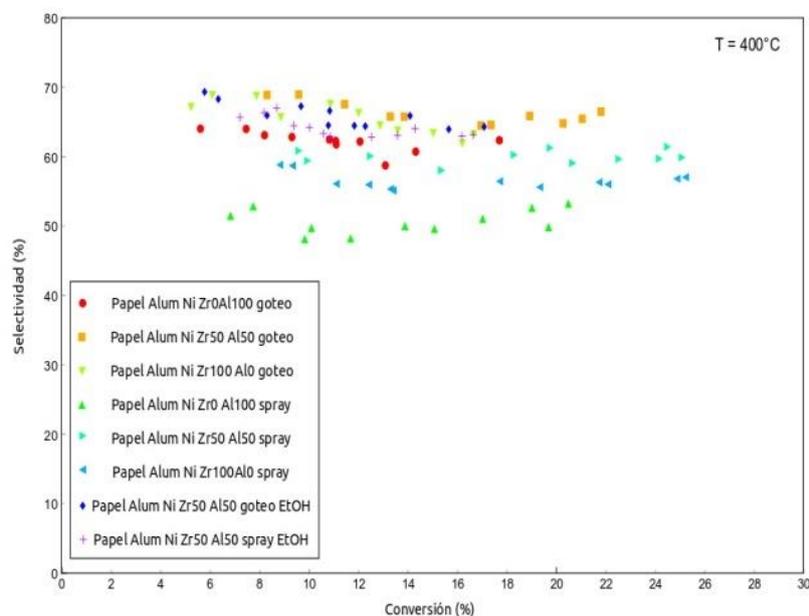


Figura 4. Desempeño catalítico de los sistemas preparados: selectividad a etileno.

La tendencia general para los sistemas es una caída de selectividad no demasiado pronunciada, con el aumento de conversión.

Los catalizadores que presentan mayor selectividad son los que utilizan aluminio y circonio en igual proporción. Nuevamente, la interacción entre ambos promotores resulta en una mejora en la obtención del producto deseado.

A su vez, la impregnación por goteo mostró mejores resultados en cuanto a la selectividad.

CONCLUSIONES

Los papeles catalíticos basados en NiZr, NiAl y NiZrAl preparados, presentaron actividad y selectividad para la deshidrogenación oxidativa de etano.

Se observó un desempeño variable de los sistemas catalíticos al modificar la preparación de los mismos, como el método de impregnación y el solvente. El sistema que presentó mejores resultados resultó el que contiene ambos promotores, aluminio y circonio.

Bibliografía

Koga, H. Umemura, Y. Kitaoka T, (2011). On-Paper Synthesis of Nickel Nanoparticles and Catalytic Propane Steam Reforming for Efficient Hydrogen Production. *Compos. Part B: Eng.* 42 1108-1113.

Tuler, F.E, Banús, E.D. Zanuttini, M.A. Miró, E. E. Milt, V.G, (2014); Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts *Chem. Eng. J.* 246. 287-298

Bortolozzi, J. P. Banús, E. D, Milt, V.G, Miró, E. E; (2014); New Formulations of Ni-Containing Ceramic Papers to Enhance the Catalytic Performance for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane *Ind. Eng. Chem. Res.* 53; 17570-17579.