

CATALIZADORES EN POLVO Y ESTRUCTURADOS DE Ni Y Ni-Ce/Al₂O₃ APLICADOS A DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO.

Tamara Weiss, Juan P. Bortolozzi, Laura B. Gutierrez, María A. Ulla

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)
Santiago del Estero 2829 – S3000AOM, Santa Fe, Argentina
jpbortolozzi@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El etileno es un intermediario clave en la producción de productos valiosos como polietileno, policloruro de vinilo (PVC), estireno y fibras, entre otros. Actualmente, esta olefina se obtiene por craqueo con vapor de nafta o etano. Las altas temperaturas involucradas en este proceso se traducen en un gran consumo de energía y en reacciones indeseables, que disminuyen los rendimientos.

El interés por minimizar costos energéticos ha llevado a proponer la deshidrogenación oxidativa de etano como una ruta atractiva para producir etileno, ya que con esta reacción se minimiza la formación de coque y debido a su exotermicidad, pueden emplearse menores temperaturas de operación, con lo que el balance energético es más favorable.

Por otro lado, la utilización de una formulación catalítica en polvo no es tecnológicamente viable por lo que es necesario estudiar su posible aplicación en un sustrato, lo que constituye un catalizador estructurado.

En este marco, el objetivo de este trabajo fue obtener catalizadores en polvo de Ni y Ni-Ce soportados en alúmina y realizar un análisis comparativo de su comportamiento catalítico con sistemas estructurados. Se utilizaron espumas metálicas de acero inoxidable como sustrato. Sus propiedades particulares como baja densidad, alta porosidad y elevados coeficientes asociados a los fenómenos de transferencia de materia y energía, las hacen atractivas para diferentes aplicaciones. Ambos sistemas catalíticos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Láser Raman (LRS), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis químico (SEM-EDX) y se evaluaron en la deshidrogenación oxidativa de etano.

Experimental

Catalizadores en polvo: Los catalizadores de óxido de Ni fueron preparados por impregnación húmeda y los de óxidos de Ce y Ni por co-impregnación. El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃. Para la incorporación de los componentes activos se utilizaron soluciones de Ni(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃. Se secaron en estufa a 120°C durante 8 h y se calcinaron en flujo de aire a 550°C durante 4 h. La carga metálica máxima fue de 15%p. Se prepararon catalizadores con dos relaciones atómicas Ce/Ni = 0,114 y 0,253.

Catalizadores estructurados: Las espumas de acero inoxidable (AISI 314) se trataron térmicamente durante 2 h a 900°C para estabilizar la superficie, generar rugosidad y favorecer el anclaje del cubrimiento catalítico. El soporte, γ -Al₂O₃, se depositó por inmersión asistida con vacío. Luego se secaron y se calcinaron 2 h en aire a 550°C ó 700°C. Los metales activos se incorporaron por inmersión en una solución (0,43 M) de los precursores nombrados anteriormente. El exceso se eliminó por soplado. Posteriormente, los sistemas se secaron 1 h a 120°C y luego se calcinaron en aire a 550°C por 4 h. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un

sistema de flujo en un rango de temperaturas entre 300 y 450°C. La composición de la corriente de alimentación fue 6% O₂, 6% C₂H₆ y balance Helio, con una relación W/F de 0,48 g s/cm³.

Resultados

Los resultados de DRX mostraron los picos característicos del soporte, alúmina, y del óxido de níquel. Al incorporar cerio, las señales correspondientes al NiO se ensanchan y su intensidad es menor, indicando una reducción en el tamaño del dominio cristalino. Además, las muestras que contienen este promotor presentaron los picos correspondientes al óxido de cerio. En el catalizador con mayor contenido (Ce/Ni = 0,253) el ancho a la altura media de las señales del CeO₂ disminuyó, indicando un aumento en el tamaño de la cristalita.

En los perfiles de TPR se verificó la presencia de estas fases. El catalizador de óxido de Ni presentó, en la zona de 390-800°C, un pico ancho asociado a la reducción del Ni en coordinación octaédrica y tetraédrica en la superficie del soporte, correspondiente a la monocapa. Además, se observó un pico más pequeño en la zona de 300-390°C asociado a la presencia de NiO cristalino (bulk). Los catalizadores de óxidos de Ce y Ni mostraron además un pico en la zona de 200-300°C que correspondería a especies de oxígeno adsorbidas en el óxido de cerio. El corrimiento hacia mayores temperaturas observado en el pico de reducción principal del Ni indica que el agregado de Ce podría modificar la naturaleza de los sitios activos y/o la dispersión de las especies metálicas, variando la interacción con el soporte.

En los espectros LRS de los catalizadores en polvo frescos se observaron las bandas correspondientes al estiramiento del enlace Ni-O en la zona de 500-550 cm⁻¹. En la región de 400-450 cm⁻¹ se visualizó un hombro asociado con vacancias catiónicas superficiales y en 700 y 1080 cm⁻¹ se observaron dos bandas débiles asignadas a modos fonónicos de 2° orden. Los catalizadores que contienen Ce presentaron un corrimiento de la banda principal del óxido de níquel hacia mayores frecuencias. Además, se visualizó la señal característica del CeO₂ con estructura tipo fluorita en 460 cm⁻¹ y dos bandas adicionales en 224 y 632 cm⁻¹ asociadas con distorsiones importantes en la red de oxígeno.

El análisis de los espectros LRS correspondientes a los catalizadores estructurados indicó la formación de las mismas especies de níquel y de cerio que las presentes en las muestras en polvo. El microanálisis químico (EDX) de estos sistemas reveló que los componentes activos se distribuyeron en forma uniforme sobre la superficie.

Los resultados de evaluación catalítica mostraron que, en todos los casos, la conversión fue mayor para los sistemas estructurados que para los correspondientes sólidos en polvo. Al mismo tiempo, la incorporación de cerio produjo un incremento en la actividad y una disminución en la selectividad con el aumento de la temperatura.

Conclusiones

Los sistemas preparados tienen NiO como fase activa (DRX, TPR, LRS). La presencia de CeO₂ aumentó notablemente la actividad catalítica aunque disminuyó la selectividad. Este comportamiento podría estar asociado con la modificación en la naturaleza de los sitios activos (TPR, LRS).

Los sistemas estructurados presentaron una producción de etileno más alta que los catalizadores en polvo.