



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Estudio de Reactores Catalíticos Estructurados para  
la Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos

José Anibal Santander

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2010 y el 1 de diciembre de 2014, bajo la dirección de la Dra. Marisa Noemí Pedernera y la Dra. Gabriela Marta Tonetto.

José Anibal Santander



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ...../...../..... , mercedo la calificación de .....(.....)

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directoras, Marisa y Gabriela, por su enorme voluntad y predisposición para todo lo que fui necesitando a lo largo de estos años, por su comprensión cuando las cosas no fueron fáciles, por su apoyo y optimismo.

A los demás integrantes del grupo; a Daniel, por darme la oportunidad de unirme a este grupo, a Eduardo, por su permanente apoyo y ayuda desinteresada, a Susi y Fer por todo su trabajo que me facilita la vida y por su buena onda. A Verónica B., Juliana y Vero R., por su compañía y alegría, a todos mis compañeros reactoriles: Diego, Yani, Espi, Andrés, Ivi, Lore, Agus, Naza, Edu I., Marta, Consu y Mariela por estar siempre ahí y por compartir muy buenos momentos.

A todos los chicos de catálisis: Diego, Nacho, Mariana, Fer, Dani, Paula, Ana, Pili, Maga, Mati, Martín, Andre, Mara, Daniel y Luján, por toda la ayuda que me brindaron, por su compañerismo y por la “torta de los viernes”.

A Alejandra Diez y Mariana Dennehy, con quienes disfruté de trabajar y respondieron mis consultas, a Diego Genovese, por su toda su ayuda y predisposición.

A las chicas de microscopía y rayos X, a los muchachos de vitroplastía, del taller del CCT y a la gente del comedor, por todo su trabajo y calidez.

A Nora, que siempre hace todo más fácil, a los muchachos del taller y a las chicas de administración. A todas las personas que forman parte de este gran instituto por toda su labor y dedicación.

A CONICET, a PLAPIQUI y a la Universidad Nacional del Sur por haberme brindado la posibilidad de llevar a cabo este trabajo.

A mis padres, por estar siempre pendientes de mí, por su apoyo y su amor. A mis hermanos y hermanas, y a toda mi familia, por la alegría de cada encuentro.

A Dios, por su amor, por ser la razón de mi vida y el motivo de mi felicidad.

*A mis padres y a mi familia*

## **RESUMEN**

En la presente tesis se lleva a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y niobio, tanto en forma particulada como en forma de catalizadores estructurados, para estudiar su actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Se preparan catalizadores por los métodos de evaporación y combustión, empleando distintas sales precursoras, con la relación molar Nb/Ni cercana al valor óptimo reportado en la literatura. La caracterización de los óxidos mixtos preparados se lleva a cabo mediante la aplicación de diversas técnicas. Se determinan composiciones, características estructurales, especies químicas y propiedades texturales de los catalizadores.

Se estudia la factibilidad de utilizar el acero inoxidable ferrítico AISI 430 como sustrato para elaborar catalizadores estructurados. Se aplican al material tratamientos térmicos en atmósfera oxidante con el fin de desarrollar una película de óxido superficial para el posterior anclaje de los cubrimientos catalíticos. Las capas desarrolladas se analizan a partir de mediciones de rugosidad, adherencia, relación Cr/Fe y ganancia de peso con el objeto de encontrar una película de óxido con las características deseadas.

Los sustratos se recubren con los óxidos mixtos de Ni-Nb mediante el método de cubrimiento por inmersión. Para ello se preparan suspensiones acuosas y se ajusta la concentración de sólidos y de aditivos. Se mide la viscosidad, el punto isoeléctrico y el pH de las dispersiones. Se analiza la morfología, adherencia y propiedades texturales de los cubrimientos depositados.

La performance catalítica de las muestras en polvo y soportadas se evalúa en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano. La actividad y selectividad se determinan en distintas condiciones operativas. Se llevan a cabo estudios de estabilidad de los sustratos, catalizadores en polvo y estructurados a través de ensayos de reacción a tiempos prolongados. Los catalizadores ensayados en reacción son caracterizados a fin de relacionar sus propiedades con la estabilidad catalítica.

## **ABSTRACT**

Synthesis and characterization of nickel-niobium mixed oxides catalysts in both powder and structured catalyst form are performed in this thesis in order to study their activity, selectivity and stability in the oxidative dehydrogenation of ethane to produce ethylene.

Catalysts are prepared by evaporation and combustion methods using different precursor salts and selecting a Nb / Ni molar ratio close to the optimum reported in the literature. Mixed oxides characterization is performed by applying several techniques. Catalysts compositions, structural features, chemical species and textural properties are determined.

The feasibility of using ferritic stainless steel AISI 430 as a substrate to produce structured catalysts is studied. Thermal treatments in an oxidizing medium are applied to the steel in order to develop a surface oxide film for subsequent anchoring of catalytic coatings. Roughness, adhesion, Cr/Fe ratio and weight gain measurements are conducted in order to find an oxide film having the desired properties.

The substrates are coated with Ni-Nb mixed oxides by the dip-coating method. For this purpose, aqueous suspensions are prepared using different solids and additives concentrations. Dispersions viscosity, isoelectric point and pH are measured. Catalytic coatings morphology, adherence and textural properties are also studied.

The catalytic performance towards the oxidative dehydrogenation of ethane for the supported and powder samples is evaluated. Activity and selectivity are determined at different operating conditions. Stability studies are performed on powder catalysts, substrates and structured catalysts. After reaction the catalysts are characterized to relate their properties with the catalytic stability.

# ÍNDICE

## Capítulo I: Introducción

<b>1.1 El etileno, importancia en la industria petroquímica y principales aplicaciones.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Procesos térmicos y catalíticos en la producción de etileno.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Tecnologías para la producción de etileno y otras olefinas.....	5
1.2.2 Craqueo térmico en fase vapor.....	6
1.2.3 Deshidrogenación catalítica.....	10
1.2.4 Tecnologías alternativas.....	11
<b>1.3 Deshidrogenación oxidativa de etano.....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Catalizadores empleados en la reacción de DHO de etano.....	16
1.3.1.1 Catalizadores basados en óxidos de vanadio.....	18
1.3.1.2 Óxidos de molibdeno.....	18
1.3.1.3 Óxidos multicomponente.....	19
1.3.1.4 Catalizadores no reducibles.....	20
1.3.1.5 Óxidos mixtos de níquel y niobio.....	20
<b>1.4 Reactores Catalíticos Estructurados y su aplicación en DHO de etano.....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Clasificación.....	21
1.4.2 Catalizadores en arreglo.....	22
1.4.3 Reactores de membrana.....	23
1.4.4 Catalizadores monolíticos.....	25
1.4.4.1 Ventajas del uso de catalizadores monolíticos.....	25
1.4.5 Microrreactores en DHO de etano.....	27
1.4.6 Reactores de espumas catalíticas.....	29
1.4.7 Operación a bajos tiempos de contacto.....	29
<b>1.5 Operación cíclica en reacciones de deshidrogenación oxidativa.....</b>	<b>30</b>
<b>1.6 Objetivos de la tesis.....</b>	<b>31</b>
<b>1.7 Referencias.....</b>	<b>32</b>

## Capítulo II: Metodología experimental

<b>2.1 Preparación del catalizador en polvo</b> .....	43
<b>2.2 Preparación de los sustratos estructurados</b> .....	44
<b>2.3 Preparación del catalizador estructurado</b> .....	45
2.3.1 Método de cubrimiento por inmersión (dip-coating).....	45
<b>2.4 Caracterización</b> .....	46
2.4.1 Determinación de propiedades texturales .....	46
2.4.1.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	46
2.4.1.2 Área específica.....	47
2.4.1.3 Distribución de tamaños de poro y volumen de poro.....	48
2.4.2 Determinación de composiciones.....	48
2.4.3 Determinación de fases cristalinas, tamaños de partícula y parámetros de red: análisis por difracción de rayos X.....	49
2.4.4 Análisis de reducibilidad mediante reducción a temperatura programada.....	50
2.4.5 Caracterización morfológica superficial por microscopía electrónica de barrido.....	50
2.4.6 Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	51
2.4.7 Estudio de composiciones y características estructurales superficiales a través de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.....	52
2.4.8 Análisis de características estructurales y enlaces químicos mediante espectroscopía Raman.....	52
2.4.9 Análisis termogravimétrico y termicodiferencial.....	53
2.4.10 Determinación de la distribución de tamaños de partícula.....	54
2.4.11 Determinación del punto isoeléctrico.....	54
2.4.12 Medición de viscosidad.....	55
2.4.13 Cálculo de adherencia.....	56
2.4.14 Medición de rugosidad.....	56
<b>2.5 Ensayos de reacción</b> .....	57
2.5.1 Sistema experimental.....	57
2.5.2 Cálculo de composiciones.....	60
2.5.3 Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	61
<b>2.6 Referencias</b> .....	61



## Capítulo III: Síntesis del catalizador en polvo

<b>3.1 Introducción</b> .....	65
3.1.1 El óxido de níquel y la incorporación de niobio.....	65
<b>3.2 Caracterización del catalizador</b> .....	67
3.2.1 Análisis de composiciones y características morfológicas de los catalizadores.....	68
3.2.2 Perfiles de difracción de rayos X.....	71
3.2.3 Reducción de los óxidos a temperatura programada.....	72
3.2.4 Morfología de la superficie de las muestras.....	74
3.2.5 Análisis superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	75
3.2.6 Estudio por espectroscopía Raman.....	79
3.2.7 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los óxidos mixtos.....	81
<b>3.3 Influencia de la temperatura de calcinación en las fases de los catalizadores</b> .....	82
<b>3.4 Conclusiones</b> .....	83
<b>3.5 Referencias</b> .....	84

## Capítulo IV: Preparación del catalizador estructurado

<b>4.1 Introducción</b> .....	89
<b>4.2 Preparación del sustrato estructurado</b> .....	91
<b>4.2.1 Pretratamientos térmicos</b> .....	91
4.2.1.1 Ganancia de peso y variación de las propiedades de la capa de óxido superficial.....	92
4.2.1.2 Morfología de la superficie de los sustratos pretratados.....	95
4.2.1.3 Análisis de las fases presentes en los sustratos.....	98
<b>4.2.2 Estabilidad del sustrato</b> .....	99
<b>4.3 Suspensiones catalíticas</b> .....	100
4.3.1 Tamaño de partículas.....	100
4.3.2 Viscosidad y aditivos.....	101
4.3.3 Solvente y pH.....	104
<b>4.4 Cubrimientos catalíticos sobre monolitos de acero</b> .....	105
4.4.1 Proceso de cubrimiento.....	105

4.4.2 Propiedades texturales.....	108
4.4.3 Morfología de la superficie.....	109
<b>4.5 Cubrimiento de monolitos de aluminio anodizado.....</b>	<b>110</b>
4.5.1 Cubrimiento de los sustratos y propiedades de la capa depositada.....	112
4.5.2 Morfología superficial.....	114
<b>4.6 Conclusiones.....</b>	<b>115</b>
<b>4.7 Referencias.....</b>	<b>117</b>

## **Capítulo V: Desempeño catalítico y análisis de estabilidad de los óxidos mixtos particulados y soportados**

<b>5.1 Introducción.....</b>	<b>123</b>
5.1.1 Especies de oxígeno superficiales.....	124
<b>5.2 Estudio de los catalizadores particulados Ni-Nb-O en la reacción de DHO de etano.....</b>	<b>125</b>
5.2.1 Actividad a temperatura variable.....	126
5.2.2 Determinación de limitaciones difusionales internas.....	127
5.2.2.1 Criterio de Weisz-Prater para la difusión interna.....	127
5.2.3 Ensayos a caudal variable para determinar condiciones operativas libres de limitaciones difusionales externas.....	128
5.2.4 Ensayos catalíticos de actividad en régimen cinético.....	130
5.2.5 Selectividad a etileno de los catalizadores.....	131
5.2.6 Actividad superficial y rendimiento a etileno.....	132
<b>5.3 Estudio de estabilidad de los catalizadores particulados.....</b>	<b>133</b>
5.3.1 Estabilidad del comportamiento catalítico bajo condiciones de control cinético.....	133
5.3.2 Estabilidad del comportamiento catalítico en presencia de limitaciones difusionales externas.....	135
5.3.3 Caracterización de los catalizadores usados.....	137
5.3.3.1 Evolución de las fases presentes en los óxidos.....	137
5.3.3.2 Variación en la reducibilidad.....	138
5.3.3.3 Cambio en las propiedades texturales.....	138
5.3.3.4 Análisis de la composición superficial.....	140

5.3.3.5 Análisis por espectroscopía Raman .....	141
<b>5.4 Estudio de los catalizadores monolíticos en la reacción de DHO de etano.....</b>	<b>143</b>
5.4.1 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de acero.....	143
5.4.2 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de aluminio anodizado.....	145
5.4.3 Análisis del efecto de la sílice en la actividad.....	147
5.4.4 Reformulación de la suspensión catalítica.....	150
5.4.5 Estabilidad de la performance catalítica en monolitos.....	151
<b>5.5 Conclusiones.....</b>	<b>152</b>
<b>5.6 Referencias.....</b>	<b>153</b>

## **Capítulo VI: Conclusiones generales y trabajos futuros**

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

---

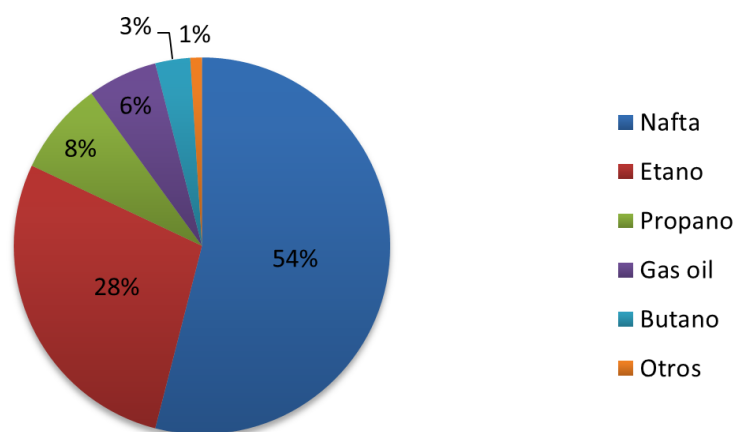
En este capítulo se describirá la importancia del etileno en la industria petroquímica y las tecnologías ampliamente utilizadas para su producción, como así también los procesos alternativos en sus etapas de desarrollo. Se analizarán las características de los distintos catalizadores empleados en la deshidrogenación oxidativa de etano, tanto en forma particulada como soportada, su desempeño catalítico y las diferentes posibilidades de operación.

---

<b>1.1 El etileno, importancia en la industria petroquímica y principales aplicaciones.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Procesos térmicos y catalíticos en la producción de etileno.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Tecnologías para la producción de etileno y otras olefinas.....	5
1.2.2 Craqueo térmico en fase vapor.....	6
1.2.3 Deshidrogenación catalítica.....	10
1.2.4 Tecnologías alternativas.....	11
<b>1.3 Deshidrogenación oxidativa de etano.....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Catalizadores empleados en la reacción de DHO de etano.....	16
1.3.1.1 Catalizadores basados en óxidos de vanadio.....	18
1.3.1.2 Óxidos de molibdeno.....	18
1.3.1.3 Óxidos multicomponente.....	19
1.3.1.4 Catalizadores no reducibles.....	20
1.3.1.5 Óxidos mixtos de níquel y niobio.....	20
<b>1.4 Reactores Catalíticos Estructurados y su aplicación en DHO de etano.....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Clasificación.....	21
1.4.2 Catalizadores en arreglo.....	22
1.4.3 Reactores de membrana.....	23
1.4.4 Catalizadores monolíticos.....	25
1.4.4.1 Ventajas del uso de catalizadores monolíticos.....	25
1.4.5 Microrreactores en DHO de etano.....	27
1.4.6 Reactores de espumas catalíticas.....	29
1.4.7 Operación a bajos tiempos de contacto.....	29
<b>1.5 Operación cíclica en reacciones de deshidrogenación oxidativa.....</b>	<b>30</b>
<b>1.6 Objetivos de la tesis.....</b>	<b>31</b>
<b>1.7 Referencias.....</b>	<b>32</b>

## 1.1 El etileno, importancia en la industria petroquímica y principales aplicaciones

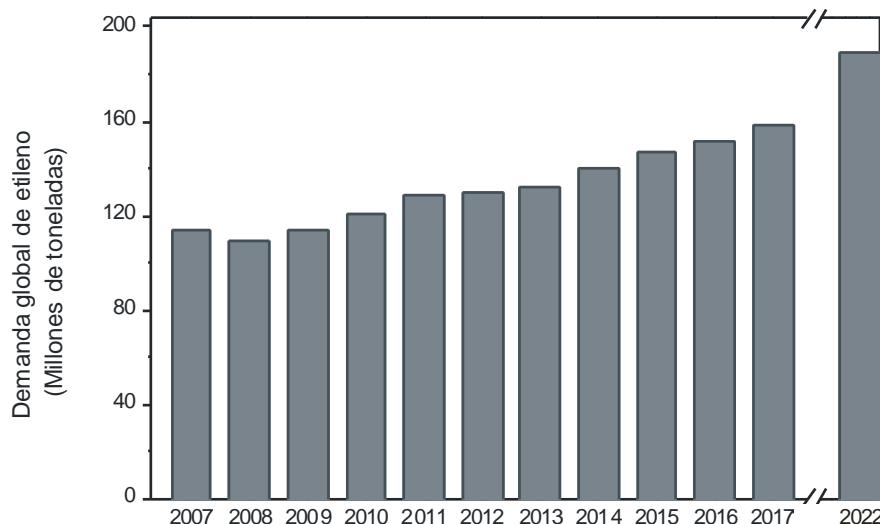
El etileno es una olefina muy importante en la industria petroquímica. Es un gas incoloro, inodoro y es el más simple de los alquenos. Es producido principalmente por craqueo térmico de distintos hidrocarburos, normalmente con coproducción de propileno, y ambos son materias primas principales para producir polímeros, plásticos, fibras, resinas y solventes. Como puede observarse en la Figura 1.1, las principales materias primas que se utilizan para producir etileno son el etano y la nafta. Más del 20% del etileno es producido por craqueo térmico de etano y el resto es principalmente producido por craqueo de materias primas petroquímicas como nafta, propano y gasoil.



**Figura 1.1.** Materias primas empleadas en la producción de etileno a nivel global (Neelis et al., 2007).

El etileno es un producto de gran volumen de producción en la industria petroquímica y se lo considera en general como un indicador del desarrollo industrial. La producción actual de etileno supera las 120 millones de toneladas anuales (Broeren et al., 2014) y se prevé un crecimiento del 4% anual en la producción global (Ren, 2009).

La innovación asociada a productos químicos básicos, incluyendo petroquímicos, está gobernada por la innovación de procesos antes que por la innovación de productos. Se ha reportado que 46 de los 50 principales productos químicos básicos en 1977 permanecieron dentro de los primeros 50 en 1993 (OECD, 2001). Actualmente, no hay productos petroquímicos en vista que puedan sustituir productos petroquímicos convencionales de gran volumen de producción como el etileno (Ren, 2009). Además, se prevé un sostenido del crecimiento de la demanda mundial de esta olefina (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Demanda de etileno a escala global y perspectivas de crecimiento (Carr, 2013).

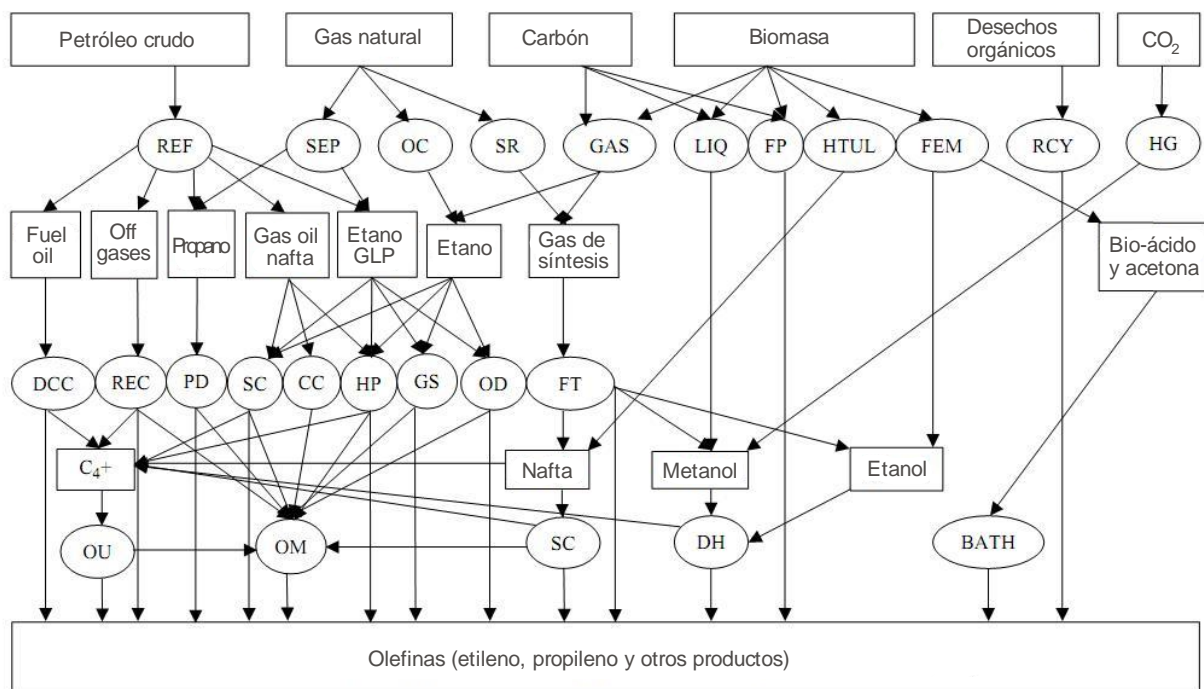
Las principales reacciones industriales que involucran al etileno son, en orden de importancia: polimerización, oxidación, halogenación y alquilación. Esta olefina se utiliza para elaborar un gran número de productos que tienen diversos usos finales. Alrededor del 60% del etileno se emplea en la fabricación de polietileno (PE), ya sea de baja densidad (LDPE, densidad  $0.92 \text{ g/cm}^3$ ) o de alta densidad (HDPE, densidad  $0.97 \text{ g/cm}^3$ ). El LDPE es principalmente empleado para producir películas que son utilizadas, por ejemplo, en aplicaciones de embalaje y de manufactura de bolsas plásticas, mientras que el HDPE se utiliza para productos moldeados por inyección. El etileno se emplea además en la producción de químicos importantes, que son precursores para la fabricación de muchos materiales de uso común, como el óxido de etileno, cloruro de etileno y etilbenceno. La principal aplicación del óxido de etileno es la producción de etilenglicol, empleado como anticongelante para los automóviles. El óxido de etileno puede polimerizarse para obtener polietilenglicol (PEG), compuesto ampliamente utilizado en la industria farmacéutica, cosmética y de lubricantes.

El dicloruro de etileno (EDC) se obtiene por cloración de etileno. A partir del EDC puede obtenerse el monómero del cloruro de vinilo (VCM), el cual se emplea para producir policloruro de vinilo (PVC), polímero ampliamente utilizado en la industria de la construcción. El etileno puede combinarse con benceno para formar etilbenceno, es cual es un precursor del estireno para obtener cauchos de estireno-butadieno (SBR). El estireno puede polimerizarse para formar poliestireno, uno de los termoplásticos de menor costo para la fabricación de botellas.

## 1.2 Procesos térmicos y catalíticos en la producción de etileno

### 1.2.1 Tecnologías para la producción de etileno y otras olefinas

Actualmente las principales fuentes de olefinas son: el craqueo térmico en fase vapor, el craqueo catalítico en lecho fluidizado y la deshidrogenación catalítica. En el caso particular de la producción de etileno a partir de etano, la misma puede ser llevada a cabo a través de procesos de deshidrogenación térmicos o catalíticos. En la Figura 1.3 se muestran las principales tecnologías para la producción de olefinas. Se incluyen procesos convencionales, tecnologías emergentes o recientemente comercializadas como así también aquellas que se encuentran en etapa de investigación. Puede observarse que las fuentes de materias primas pueden ser de origen renovable o fósiles, siendo estas últimas las principalmente utilizadas. Entre los distintos procesos empleados para obtener olefinas, el craqueo térmico de hidrocarburos es la principal fuente de etileno.



**Figura 1.3.** Principales tecnologías para la producción de olefinas (Ren et al., 2006).

- BATH: Bio-ácido y acetona a hidrocarburos (olefinas)
- CC: Craqueo catalítico o pirolisis catalítica
- DCC: Craqueo catalítico profundo
- DH: Proceso de deshidratación (metanol a olefinas, metanol a propileno y deshidratación de etanol)
- FM: Fermentación
- FP: Pirólisis flash



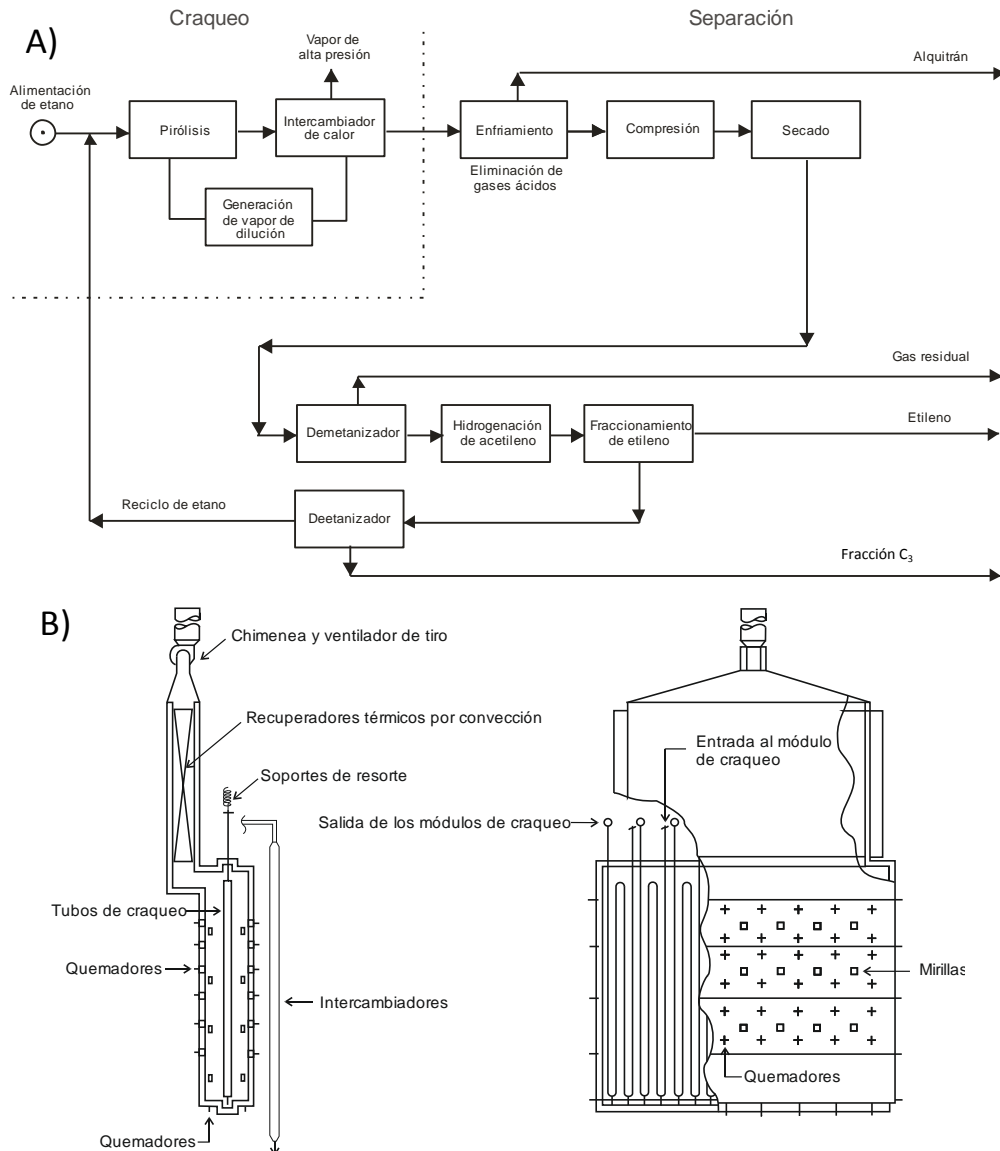
---

FT:	Síntesis Fisher-Tropsch (empleando gas de síntesis para formar metanol y otros productos)
GAS:	Gasificación y licuefacción
GS:	Reactores de corriente de gas, por ejemplo reactores de onda expansiva.
HG:	Hidrogenación
HP:	Hidropirólisis
HTUL:	Licuefacción <i>Upgrading</i> hidrotermal, que produce nafta a partir de biomasa
OC:	Acoplamiento oxidativo de metano vía etano
OD:	Deshidrogenación oxidativa de etano
OM:	Metatesis de olefinas
OU:	<i>Upgrading</i> de olefinas (conversion de C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> a olefinas menores)
PD:	Deshidrogenación de propano
RCY:	Pirólisis de desechos orgánicos, plásticos descartados, gomas usadas, etc.
REC:	Recuperación de <i>off gases</i> de refinería, los que contienen etileno, propileno, propano, etc.
REF:	Proceso de refino. Destilación de petróleo crudo para producir nafta y fuel oil; Craqueo catalítico para generar <i>off gases</i> ; separación criogénica y absorción para producir etano y GLP, etc.
SC:	Craqueo térmico en fase vapor
SEP:	Procesos de separación de gases para obtener metano, etano y propano
SR:	Reformado en fase vapor de gas natural para producir metanol.

### 1.2.2 Craqueo térmico en fase vapor

En general, el proceso de craqueo térmico en fase vapor juega un papel principal en la producción de olefinas. Una unidad de craqueo de etano típica está integrada por varios hornos de craqueo idénticos en los cuales una corriente de alimentación de etano fresco junto con etano recirculado son craqueados con vapor como diluyente. En la Figura 1.4A se muestra un esquema simplificado del proceso de producción de etileno a partir de etano. El hidrocarburo a craquear primero ingresa a una sección de convección, donde se precalienta a 650 °C. Luego, en la sección radiante del horno, la corriente de hidrocarburos y vapor circula a través de tubos calentados externamente mediante quemadores hasta una temperatura de 750-900 °C, en los que tiene lugar la pirólisis (Figura 1.4B). La temperatura de salida de los productos del craqueo es cercana a los 800 °C, por lo que el efluente de los hornos es enfriado en intercambiadores de calor y posteriormente por contacto directo con agua en torres de enfriamiento, donde el vapor condensa y es recirculado al horno de pirolisis. Posteriormente los productos de la pirólisis son tratados para eliminar los gases ácidos, y luego los gases residuales H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son separados en el demetanizador. El efluente es entonces tratado para eliminar acetileno, y el etileno es finalmente separado del etano y otros gases en el

fraccionador de etileno. La corriente del fondo del fraccionador es separada en el deetanizador en etano y una fracción C<sub>3</sub>+. El etano es luego reciclado al horno de pirólisis.



**Figura 1.4.** A) Diagrama del proceso de producción de etileno a partir de etano, B) vistas de un horno de craqueo (Matar y Hatch, 2001).

Las variables más importantes de un proceso de craqueo térmico con vapor son la temperatura, el tiempo de residencia y la relación vapor/hidrocarburo.

La temperatura óptima de operación se selecciona normalmente para maximizar la producción de olefinas y minimizar la formación de depósitos de carbón. Las reacciones de craqueo en fase vapor son altamente endotérmicas y el incremento de la temperatura favorece la formación de olefinas. La temperatura del reactor varía de acuerdo a la materia prima utilizada. Los hidrocarburos de alto peso molecular craquean a menor temperatura que los

más livianos. Cuando se utiliza etano como materia prima, la temperatura de salida del horno es cercana a los 800 °C, mientras que la temperatura de craqueo de nafta o gasoil es de 675-700 °C (Matar y Hatch, 2001).

En los procesos de craqueo térmico en presencia de vapor, las olefinas son los productos primarios. Los aromáticos y los hidrocarburos de mayor peso molecular se producen a partir de reacciones secundarias de las olefinas formadas. En consecuencia, bajos tiempos de residencia son necesarios para un alto rendimiento a olefinas. Para alimentaciones de etano y otros hidrocarburos livianos los tiempos de residencia típicos son de 0.5-1.2 segundos. El craqueo de líquidos para producir olefinas y aromáticos requiere tiempos de residencia mayores que en el caso del etano. Un desarrollo reciente en el craqueo de materias primas líquidas destinado a incrementar el rendimiento a etileno incluye hornos que operan con tiempos de residencia del orden de los milisegundos (0.03-0.1 segundos) a una temperatura de salida de gases en el rango de 870-925°C.

La dilución con vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos y aumenta el rendimiento a olefinas, por lo que una alta relación vapor/hidrocarburo favorece la formación de olefinas. Los hidrocarburos más pesados requieren mayor cantidad de vapor que las materias primas gaseosas para reducir también la deposición de coque en los tubos de los hornos. Líquidos como gasoil y residuos del petróleo contienen compuestos aromáticos complejos que son precursores del coque. Las relaciones vapor/hidrocarburo varían de 0.2-1 para etano y de 1-1.2 para hidrocarburos líquidos.

Una planta de olefinas que emplea combustibles líquidos como alimentación requiere un horno de pirólisis adicional, un intercambiador de enfriamiento de los efluentes y un fraccionador primario para la separación del fuel oil.

Las materias primas para el craqueo en fase vapor son variadas, y como se ha mencionado van desde hidrocarburos livianos hasta residuos de petróleo. A medida que las fracciones empleadas como materia prima para el craqueo son más pesadas, con menores relaciones H/C, el rendimiento a etileno obtenido disminuye, y la cantidad de materia prima requerida por tonelada de etileno producido aumenta significativamente. La Tabla 1.1 muestra los principales productos y características del proceso de producción de olefinas a partir de las dos materias primas más utilizadas. Puede observarse que el rendimiento a etileno es significativamente más grande cuando se utiliza etano como materia prima. En lo que respecta al consumo energético demandado en la producción de los distintos productos químicos, para ambos procesos se observan consumos similares. Sin embargo, el proceso de craqueo de etano

no es autosuficiente, por lo que requiere la importación de energía de un 15% del consumo total (Ren et al., 2006).

**Tabla 1.1.** Características del proceso de craqueo térmico de las dos principales materias primas en la producción de etileno (Ren et al., 2006).

	Etano	Nafta
<b>Rendimientos</b>		
Etileno	80-84	29-34
Propileno	1-1.6	13-16
Butadieno	1-1.4	4-5
Aromáticos y C <sub>4</sub> +	2-3	10-16
HVCs*	82	55
Metano	4.2	13-14
Hidrógeno	4.3	1
Pérdidas	1-2	1-2
Consumo específico de energía (GJ/t etileno)	17-21	26-31
Consumo específico de energía (GJ/t HVCs)	16-19	14-17
Emisión de CO <sub>2</sub> (t CO <sub>2</sub> /t etileno)	1.0-1.2	1.8-2.0
Emisión de CO <sub>2</sub> (t CO <sub>2</sub> /t HVCs)	1.0-1.2	1.6-1.8

\* HVCs: productos químicos de alto valor comercial. Incluye a las olefinas livianas y a las no-olefinas. Las olefinas livianas son etileno, propileno y butadieno. Las no-olefinas son aromáticos y otros compuestos C<sub>5+</sub>.

Otro aspecto en el craqueo térmico es la formación de coque. Son necesarias operaciones regulares de eliminación de coque formado en el reactor de pirólisis y en los intercambiadores de calor. Para llevarlas a cabo debe apagarse el horno de craqueo, luego una mezcla de vapor de alta presión y aire son alimentados al horno mientras es calentado hasta 880-900 °C, e incluso hasta 1100 °C. De esta forma se eliminan los depósitos de carbón en las superficies internas de las paredes y tubos. También se emplea el lavado con agua a alta presión o la remoción mecánica del coque.

Los inconvenientes que presentan los procesos térmicos son la necesidad de la operación a elevadas temperaturas, con altos costos energéticos y la presencia de reacciones secundarias indeseadas. En particular, los costos energéticos constituyen aproximadamente el 70% de los

costos de producción en una planta típica de olefinas a partir de etano o nafta (Broeren et al., 2014). El craqueo térmico en fase vapor es actualmente el proceso que demanda más energía en la industria química (Ren et al., 2008), y representó una emisión de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 200 millones de toneladas en el año 2000 (Neelis et al., 2007). Por lo tanto, desde una perspectiva tanto medioambiental como económica, es de interés el estudio de procesos alternativos a los procesos convencionales de craqueo.

### 1.2.3 Deshidrogenación catalítica

La deshidrogenación catalítica de alcanos es un proceso alternativo para la producción de alquenos livianos. La deshidrogenación de parafinas para la obtención de olefinas ha sido empleada desde 1930. Se han utilizado fundamentalmente catalizadores de cromia-alúmina y, más recientemente, catalizadores basados en platino. La deshidrogenación genera coque y metano como subproductos. Una cantidad significativa de coque se deposita en el catalizador durante la etapa de deshidrogenación, por lo que se han empleado reactores operando en paralelo; en uno de ellos se lleva a cabo la deshidrogenación mientras que otros son utilizados para la regeneración del catalizador. Las reacciones de deshidrogenación son fuertemente endotérmicas, y el calor es suministrado en parte por el calor sensible acumulado en el lecho de catalizador durante la regeneración por el quemado del carbón, un aporte de calor adicional se lleva a cabo directamente por quemado de combustibles y también por el calor liberado por el ciclo redox del catalizador. Un proceso alternativo de deshidrogenación catalítica evita la operación cíclica a través del empleo de una configuración de lecho fluidizado similar al proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) empleado en refinerías (Bhasin et al., 2001).

El platino es un metal de transición efectivo para la deshidrogenación de alcanos. Con el fin de alcanzar una alta selectividad a alquenos debe ser acompañado con un promotor como Sn, Zn, Ge, Ga, o In, los cuales interactúan con el Pt para formar aleaciones bimetálicas. Se ha encontrado que las nanopartículas de Pt y el elemento promotor producen menor cantidad de coque, el que además contribuye a la desactivación del catalizador (Sun et al., 2011).

Aunque la producción de etileno a través de la deshidrogenación catalítica de etano sobre catalizadores de Pt es muy selectiva (cercana al 95%), la necesidad de condiciones de operación más severas que las necesarias para la deshidrogenación de propano u otras materias primas de mayor peso molecular, mayores temperaturas y menores presiones para

obtener rendimientos adecuados, han hecho que este tipo de deshidrogenación no se lleve a cabo con una materia prima como el etano. Estas condiciones causan excesiva deposición de coque, desactivación del catalizador por sinterizado y requieren una operación costosa bajo vacío. La deshidrogenación de etano sobre catalizadores de Cr o Pt tienen un bajo rendimiento a etileno, por lo que esta vía no es competitiva con los procesos convencionales (Zimmermann y Walzl, 2012; Bhasin et al., 2001).

El principal inconveniente en la deshidrogenación no-oxidativa de alcanos livianos son las bajas conversiones alcanzadas a temperaturas moderadas. Una opción que permite conseguir mayores conversiones en la deshidrogenación catalítica es el uso de reactores de membrana. El reactor de membrana combina la reacción química con la separación en una sola etapa, permitiendo la separación selectiva de uno o más productos paralelamente al desarrollo de la reacción. En el caso de la deshidrogenación catalítica de etano, la membrana extrae selectivamente el hidrógeno producido. La deshidrogenación de etano es una reacción endotérmica y limitada por el equilibrio termodinámico, por lo que la extracción de  $H_2$  produce un desplazamiento del equilibrio hacia los productos, obteniéndose conversiones superiores a las del equilibrio, o bien a una reducción en la masa de catalizador y/o la temperatura de operación para una conversión dada (Barbieri et al., 2001; Tosti et al., 2003).

#### 1.2.4 Tecnologías Alternativas

Algunas tecnologías alternativas al proceso convencional de craqueo térmico en fase vapor para la producción de etileno se muestran en la Tabla 1.2. Estas tecnologías se encuentran en distintas etapas de desarrollo y emplean diversas materias primas; en el caso de naftas e hidrocarburos pesados se produce etileno junto con otras olefinas. Estas tecnologías difieren en el horno de pirólisis, las secciones de compresión y separación son similares a las del proceso de craqueo convencional.

**Tabla 1.2.** Procesos alternativos para la producción de olefinas (Ren et al., 2006; Zimmermann y Walzl, 2012).

	Tecnología de onda expansiva	Craqueo catalítico de nafta	Hidropirólisis de nafta	Pirólisis catalítica (CPP)	Deshidratación de etanol	Deshidrogenación oxidativa de etano
<b>Materias primas</b>	Etano y otras materias primas gaseosas	Nafta	Nafta	Petróleo crudo, aceites pesados de refinería, gas oil	Etanol	Etano y oxígeno
<b>Olefinas</b>	Etileno	Etileno-propileno	Etileno	Etileno-propileno	Etileno	Etileno
<b>Reactor</b>	Reactor de onda expansiva	Lecho fluidizado	Reactores con alimentación de hidrógeno, menos cantidad de vapor	Similar a reactor/regenerador de FCC	Reactores de lecho fijo o lecho fluidizado	Reactor con alimentación de hidrógeno
<b>Catalizador</b>	No catalizado	Zeolita u óxidos metálicos	No catalizado	Zeolita	Cat. ácidos (alúmina, sílice, zeolitas, óxidos metálicos)	Mordenita, zeolita
<b>Temperatura (°C)</b>	625-700	600-650	785-825	600-700	300	900-1100
<b>Consumo específico de energía<sup>a</sup></b>	8-10 GJ/t etileno-HVCs	19 GJ/t etileno y 10 GJ/t HVCs (KRICT)	16-20 GJ/t etileno 10-13 GJ/t HVCs (Blachownia)	35 GJ/t etileno 12 GJ/t HVCs	Menos de la mitad del requerido por el craqueo térmico de etano <sup>b</sup>	10-12 GJ/t etileno-HVCs (Dow)
<b>Rendimiento (% en peso)</b>	~90% etileno	38% etileno 17-20% propileno 30% aromáticos 73% HVCs (KRICT)	36-40% etileno 70% HVCs	21% etileno 18% propileno 11% hidrocarburos C <sub>4</sub> 15% aromáticos 60% HVCs	98% etileno	~80% etileno (Dow)
<b>Estado de la tecnología</b>	Laboratorio	Planta piloto	Comercial	Laboratorio	Comercial	Laboratorio

<sup>a</sup> El consumo específico de energía es la suma del combustible, vapor y electricidad que son requeridos en las reacciones y en todos los procesos siguientes en la producción de olefinas.

<sup>b</sup> Actualmente el consumo específico de energía del craqueo de etano es de 17-21 GJ/t etileno y 16-19 GJ/t HVCs. En el caso del craqueo de nafta es de 26-31 GJ/t etileno y 14-17 GJ/t HVCs. Las nuevas tecnologías en craqueo de nafta tienen un consumo específico de 20-25 GJ/t etileno y 11-14 GJ/t HVCs.

<sup>c</sup> Normalmente los procesos de craqueo de etano tienen un rendimiento a etileno del 81%. El rendimiento del craqueo de nafta es de 30% a etileno y 15% a propileno

La *tecnología de onda expansiva* emplea vapor a velocidades supersónicas para generar el calor necesario para la reacción, por lo que no se requiere la transferencia de calor a través de las paredes metálicas como en el craqueo térmico convencional y se evita la formación de coque (Kocak, 2007). El consumo energético de la tecnología de onda expansiva es aproximadamente un 45% menor que el requerido por el craqueo térmico en fase vapor. Sin embargo el proceso es de gran complejidad, que surge del requerimiento de grandes cantidades de vapor (de 5 a 10 veces el requerimiento de vapor del proceso convencional de craqueo) y de la posterior recuperación de energía del vapor residual (Ren et al., 2006).

Los nuevos reactores de *craqueo catalítico de nafta* para la producción de olefinas tienen características similares a los reactores convencionales de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de refinerías, en donde el rendimiento a etileno es normalmente de 1-2%, 5% a propileno, y un rendimiento a nafta del 50%. La tecnología de craqueo catalítico de nafta está destinada a la producción de olefinas. Los reactores operan a temperaturas que son menores que las empleadas en craqueo térmico de nafta con vapor, el consumo energético es un 10-20% menor en el craqueo catalítico de nafta y se reducen además las emisiones de CO<sub>2</sub> (Bari Siddiqui et al., 2010).

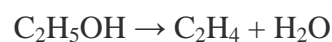
En el *proceso de hidropirólisis*, los hidrocarburos son pirolíticamente craqueados a compuestos más livianos en presencia de hidrógeno. En este proceso se han empleado materias primas diversas, tales como petróleo crudo y líquidos hidrogenados provenientes del carbón, que al ser pirolizados producen etileno (Starks, 1975). También se han utilizado mezclas de bio-oil e hidrocarburos líquidos obtenidos de corrientes de refinerías para producir combustibles (Bartek et al., 2011). La hidropirólisis permite el ahorro de energía debido a su menor temperatura de horno, menor formación de coque y bajo requerimiento de vapor. La hidropirólisis de nafta (Tabla 1.2) permite ahorrar un 9% del consumo energético del proceso convencional de craqueo de nafta.

Un desarrollo reciente en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos pesados es la *pirólisis catalítica (CPP)*. Anteriores intentos de convertir hidrocarburos pesados en olefinas livianas por medio de catalizadores han presentado muchas veces inconvenientes como la deposición de coque, bajos rendimientos a olefinas y altos rendimientos a subproductos de bajo valor comercial. El proceso CPP emplea catalizadores a temperaturas elevadas para producir olefinas a través de reacciones de iniciación por radicales libres y mediante ruptura de iones carbenio (Ocelli, 2010). Las condiciones operativas como la temperatura de salida del reactor, las relaciones catalizador/hidrocarburo y vapor/hidrocarburo son significativamente mayores a las

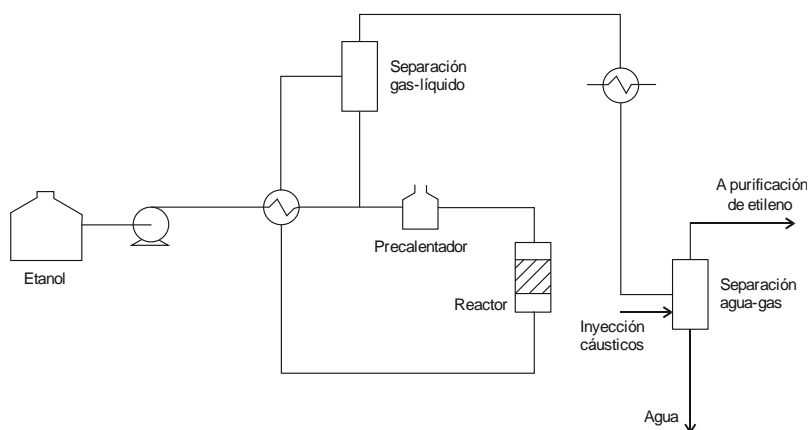


empleadas en el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), pero considerablemente menores a las del craqueo térmico en fase vapor (excepto la relación Cat/HC, dado que en este último proceso no se emplea catalizador). Utilizando materias primas pesadas, como petróleo crudo, el proceso de pirólisis catalítica permite el ahorro de un 20% respecto del consumo específico de energía de los nuevos procesos de craqueo de nafta. Debido a que pueden emplearse materias primas como hidrocarburos pesados, se evita el uso de nafta como materia prima, y en consecuencia se evita el consumo energético asociado a su producción, que es aproximadamente 2-3 GJ/t nafta (Ren et al., 2006).

*Deshidratación de etanol.* El gran incremento en la producción mundial de etanol procedente de materias primas renovables y la disminución de los costos de producción han despertado interés en la producción de olefinas a partir de etanol. La reacción principal que tiene lugar en la deshidratación de etanol es



La misma se lleva a cabo sobre catalizadores ácidos a aproximadamente 300 °C, pudiendo obtenerse selectividades que alcanzan el 99%, con rendimientos a etileno del 98%. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Esquema simplificado de la producción de etileno a través de la deshidratación de etanol.

Los catalizadores empleados son sólidos ácidos como alúmina, sílice, óxidos de hierro y manganeso, zeolitas, entre otros (Golay et al., 1998; Zaki, 2005; Talukdar et al., 1997). Otro

factor importante en la producción de etileno a partir de etanol es la reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}_2$ .

No obstante, los costos de producción de etileno a partir de materias primas renovables es mayor que los demandados por los procesos convencionales (1200-2000 U\$\$/ton para etileno a partir de bioetanol respecto de 600-1300 U\$\$/ton para etileno a partir de materias primas fósiles). Otros aspectos a mejorar para aumentar la competitividad de esta tecnología tienen que ver con los costos energéticos, la regeneración y desarrollo de catalizadores, el aumento de los rendimientos a etileno y la selección de una fuente confiable de etanol (Fan et al., 2013).

La *deshidrogenación oxidativa* es una tecnología reciente en la que se incorpora oxígeno en el medio reaccionante. La deshidrogenación de parafinas por esta vía es un proceso exotérmico por lo cual se produce un marcado ahorro del consumo energético respecto del proceso de craqueo convencional. Las características de esta tecnología serán analizadas a continuación en la sección 1.3.

### **1.3 Deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano**

La producción de químicos a partir de alcanos por medio de procesos oxidativos ha sido uno de los temas más estudiados en décadas recientes (Cavani et al., 2007). La conversión catalítica de etano bajo condiciones oxidantes está siendo intensamente estudiada como una alternativa prometedora a los procesos convencionales. Menores temperaturas de reacción y la ausencia de las limitaciones de equilibrio termodinámico son algunas de las ventajas que ofrece la deshidrogenación oxidativa de etano. Además, el uso de oxígeno como oxidante permite evitar la regeneración del catalizador. La deshidrogenación oxidativa de etano conduciría a un ahorro potencial del 35% en el consumo específico de energía (incluyendo la energía empleada en la producción de oxígeno puro, esto es, 3-4 GJ/t oxígeno) respecto del craqueo térmico de etano en fase vapor (Ren et al., 2006).

Sin embargo, hasta el momento las ventajas potenciales ofrecidas por la deshidrogenación oxidativa no son suficientes como para convencer a las compañías a abandonar las tecnologías consolidadas, empleadas en plantas completamente amortizadas, altamente confiables y eficientes. Se presenta por lo tanto el desafío de desarrollar nuevos catalizadores que puedan producir olefinas con un rendimiento mayor al actualmente alcanzado, y profundizar en el uso de

distintas configuraciones de reactor (por ejemplo reactores de membrana) o métodos no convencionales para llevar a cabo las reacciones (como la operación cíclica) que permitan mejorar la performance respecto de los procesos convencionales (Cavani et al., 2007).

### 1.3.1 Catalizadores empleados en la reacción de DHO de etano

Un gran número de trabajos concernientes a la producción de etileno a través de la deshidrogenación oxidativa de etano ha sido publicado en las últimas décadas. En la Tabla 1.3 se muestran las principales formulaciones catalíticas reportadas en la literatura para la reacción de DHO de etano. La mayoría de los catalizadores reportados en la literatura conducen a rendimientos a etileno menores el 20%. En la Tabla 1.3 se incluyen aquellos sistemas cuyo rendimiento a etileno es superior al 30%. Las condiciones experimentales empleadas en los ensayos de reacción de los catalizadores varían significativamente, se han empleado diferentes temperaturas, presiones, tiempos de residencia y relación oxígeno/alcano. En general, los sistemas que conducen a productividades de etileno superiores a  $1 \text{ kg}_{\text{etileno}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  son de interés para una aplicación comercial. En los sistemas que operan a temperaturas superiores a los  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  la productividad de etileno es superior en general por la contribución de reacciones homogéneas.

**Tabla 1.3.** Principales sistemas catalíticos reportados para la reacción de DHO de etano (Cavani et al., 2007). No se incluyen los sistemas catalíticos empleados en reactores de tiempos de contacto de milisegundos.

Catalizador	Temperatura	W/F (g.s/cm <sup>3</sup> )	Productividad (Kg olefina/Kg cat.h)
Mo/V/Te(Sb)/Nb/O	400	–	0.18
Li/Dy/Mg/O	630	–	–
Mo/V/Te/Nb/O	400	3.21	0.09
Mo/V/Te/Nb/O	400	2.35	0.34
La/Sr/Cu/Cl/O	660	0.59	1.28
Ni/Nb/O	400	0.54	0.41
Ni/Zr/O	410	-	-
La/Sr/Fe/Cl/O	660	0.6	1.2
Y/Ba/Cu/O	680	0.59	1.23
Sr/La/Nd/O	940	0.08	15.65
V/Mg/O mesop	700	0.1	1.45
Mo/V/Sb/O	400	1.8	0.33
Fe/P/O	660	1.2	0.13
Sr/La/Nd/O	700	0.2	3.86
Sm/Na/P/O	867	0.04	23.9
Ni/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	1.07	0.15
NiO-MgO	600	0.12	6.35
V/Mg/O mesop	600	0.1	0.82
Sm/Sr/O	855	0.04	18
SAPO-34	700	0.12	0.44

En el caso de catalizadores basados en óxidos metálicos soportados, se ha observado que las propiedades que tienen mayor influencia en el comportamiento catalítico del sólido son principalmente el grado de aglomeración de los cationes metálicos, el carácter ácido-base y el estado de oxidación del catión metálico en condiciones de reacción. Algunas de estas características también influyen en la performance de los óxidos másicos, junto con la

participación de los defectos estructurales, grado de cristalinidad, etc. (Chao y Ruckenstein, 2004; Cavani et al., 2007).

#### 1.3.1.1 Catalizadores basados en óxidos de vanadio

Los catalizadores basados en óxidos de vanadio han sido extensamente estudiados, dado que presentan una significativa actividad y selectividad a olefinas en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos. En sistemas soportados como  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ , la oxideshidrogenación procede a través de un mecanismo redox del tipo Mars-van Krevelen, que involucra a átomos de oxígeno del catalizador en la activación del enlace C-H (Chen et al., 1999).

Los catalizadores del tipo V-Mg-O presentan una buena performance en la transformación de alcanos a sus correspondientes alquenos. La fase  $\text{V}_2\text{O}_3$ , que contiene magnesia con alto grado de dispersión, es la responsable de la performance de los catalizadores VMg mesoporosos (Chao y Ruckenstein, 2004).

Un factor importante en el diseño de catalizadores para deshidrogenación oxidativa es el aislamiento de los sitios activos. Una estrategia para conseguirlo es la sustitución de especies metálicas como el vanadio en estructuras micro y mesoporosas. Tal es el caso de los aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_n$ ) sustituidos con metales; la incorporación de V y Mg en la estructura de  $\text{AlPO}_4-5$  ( $\text{MgVAPO}-5$ ) favorece la selectividad a etileno en la reacción de DHO de etano (Concepción et al., 1997). Una desventaja de estos materiales es que no siempre es posible mantener la estructura deseada con la incorporación de altos contenidos de vanadio, o bien las especies V incorporadas pueden ser fácilmente removidas de su posición en la estructura durante la reacción (Cavani et al., 2007)

#### 1.3.1.2 Catalizadores de óxido de molibdeno

Los catalizadores de óxidos de molibdeno tienen en general una menor actividad que aquellos basados en óxido de vanadio, independientemente del soporte empleado.

La naturaleza del material soporte y del enlace MoO-soporte tiene una marcada influencia en el comportamiento catalítico de los catalizadores de molibdeno con cubrimientos de monocapa. La reactividad del soporte es mayor en el caso de zirconia, seguido por alúmina, titania y por último sílice (Tsilomelekis et al., 2007).

En óxidos de molibdeno soportados en alúmina, la formación de etileno parece estar relacionada con la presencia de sitios redox en la superficie catalítica y requiere la presencia de óxidos de molibdeno (Heracleous y Lemonidou, 2006b).

Se han realizado estudios comparativos entre sistemas de vanadio y molibdeno soportados en alúmina, preparados en forma separada o bien ambos metales en un mismo soporte (Solsona et al., 2006). Se observó que los catalizadores de vanadio presentaron una actividad significativamente mayor que la presentada por los que contenían molibdeno. Los catalizadores preparados con ambos metales (Mo-V) presentaron una selectividad mayor hacia etileno, la que fue atribuida a la presencia de especies selectivas  $\text{VO}_4$  aisladas y al cubrimiento de los sitios no selectivos del soporte por parte de las especies de óxido de molibdeno.

### 1.3.1.3 Óxidos multicomponente

El empleo de catalizadores de óxidos mixtos multicomponente es una forma útil de moldear las propiedades catalíticas (Bañares, 1999).

Los sistemas multicomponente basados en óxidos de molibdeno y vanadio con el agregado de metales de transición (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, o Ce), son activos en la oxidación de etano y se detecta la actividad inicial a temperaturas cercanas a los 200 °C (Thorsteinson et al., 1978). El óxido de composición  $\text{Mo}_{0.61}\text{V}_{0.31}\text{Nb}_{0.08}$  ha presentado el mejor resultado. La presencia de niobio estabiliza la estructura del catalizador frente a la oxidación y reducción, y facilita el retorno a su estado original respecto de estados de completa oxidación o reducción.

López Nieto et al. (2004) reportan un óxido mixto de Mo-V-Nb-Te-O preparado por síntesis hidrotérmica que presentó un rendimiento a etileno del 75% a 340-400 °C, que supera los mejores rendimientos reportados en la literatura. Este comportamiento catalítico fue atribuido a la formación de una fase cristalina  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (M = Mo, V, Nb) altamente selectiva, en cooperación con una fase del tipo  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

Los óxidos de MVSb (M = Ni, Co, Bi, Sn) soportados en alúmina han sido empleados como catalizadores en la reacción de DHO de etano a temperaturas en el rango de 400-500 °C (Juárez López et al., 1995). Los mejores resultados en cuanto a selectividad (en torno al 80%) han sido

observados en el óxido NiVSb, debido a la presencia de la fase NiSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y/o a la ausencia de NiO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, compuestos que producen la oxidación total de hidrocarburos.

#### 1.3.1.4 Catalizadores no reducibles

Los óxidos no reducibles en la oxidación de etano actúan a través de un mecanismo diferente al que se lleva a cabo en los óxidos reducibles, debido a que la funcionalidad redox está ausente (Bañares, 1999). En los catalizadores de este tipo, la reacción se produce a través de reacciones homogéneas iniciadas heterogéneamente y las temperaturas varían generalmente en el rango de 600 a 1000 °C.

La conversión de etano sobre catalizadores de magnesia dopada con litio procede mediante este mecanismo. La deshidrogenación oxidativa de etano ha sido estudiada sobre Li/MgO con promotores a temperaturas en el rango de 600-650°C (Swaan et al., 1992). El catalizador Li/Na/MgO presenta selectividades a etileno del 88% a una conversión del 36%.

Catalizadores con óptimos rendimientos a olefinas son los basados en óxidos de tierras raras con la incorporación de Cl, y combinados con metales alcalinos y alcalinotérreos. Un ejemplo son los catalizadores de Li/Dy/Cl-MgO (Conway et al., 1991; Gaab et al., 2003; Leveles et al., 2003), los cuales en condiciones de reacción pueden formar radicales con gran poder oxidante y con la capacidad de extraer homolíticamente un átomo de hidrógeno de la molécula de etano (Conway et al., 1991). De esta forma se han obtenido rendimientos a etileno tan altos como 77% a 610 °C. Sin embargo, el inconveniente principal de estos catalizadores es la estabilidad.

Otros sistemas de este tipo son los catalizadores Sr/La/Nd/O, Sr/La/Fe/Cl/O, Sr/La/Cu/Cl/O, Y/Ba/Cu/O y Sm/Na/P/O (ver Tabla 1.3), los que operan también en presencia de reacciones homogéneas y poseen buena performance en DHO de etano.

Los catalizadores no reducibles basados en Pt, LaMnO<sub>3</sub> y otros óxidos específicos se han empleado en reactores de corto tiempo de contacto (reactores *short-bed*), y serán descritos en la sección 1.6.

#### 1.3.1.5 Óxidos mixtos de níquel y niobio

Los óxidos mixtos presentan una muy buena performance catalítica en la reacción de DHO (López Nieto et al., 2004; Heracleous y Lemonidou, 2006a, Savova et al., 2010). Aquellos

sistemas basados en óxido de níquel se encuentran dentro del grupo de catalizadores con mayor actividad y selectividad reportadas en la literatura. El óxido de níquel es un catalizador activo pero poco selectivo en la reacción de DHO de etano. El agregado de metales de transición a la red de NiO mostró ser un modo efectivo de aumentar la selectividad en DHO de alcanos de bajo peso molecular. Heracleous y Lemonidou (2006a) encontraron que la incorporación de niobio al óxido de níquel producía un marcado incremento en la selectividad respecto del NiO puro, observándose un rendimiento a etileno del 46% a 400 °C. Posteriormente, distintos autores estudiaron el efecto del agregado de otros metales a los sistemas de óxido de níquel (Zhu et al., 2014; Heracleous y Lemonidou, 2010; Solsona et al., 2011, 2012), sin embargo la mejor performance fue la de los óxidos mixtos de Ni-Nb.

El método de síntesis tiene una marcada influencia en las propiedades y comportamiento catalítico de los óxidos mixtos de Ni-Nb (Savova et al., 2010; Zhu et al., 2012). El empleo de nuevos métodos de síntesis y el uso de precursores alternativos es un campo de interés para optimizar la performance de estos catalizadores.

## **1.4 Reactores Catalíticos Estructurados y su aplicación en DHO de etano**

### 1.4.1 Clasificación

Los reactores de lecho fijo convencionales tienen algunas desventajas, como distribuciones de flujo no uniformes (lo que influye en el acceso de los reactivos a la superficie catalítica) y altas caídas de presión en el lecho. La búsqueda de caminos que permitan la eliminación de estos inconvenientes ha conducido a los investigadores a los catalizadores estructurados. Los reactores catalíticos estructurados pueden dividirse en dos categorías (Tabla 1.4). La primera involucra a los catalizadores estructurados, mientras que la segunda se refiere a partículas catalíticas convencionales ordenadas en una configuración que no es al azar. En la primera categoría, el catalizador y el reactor son esencialmente una única entidad.

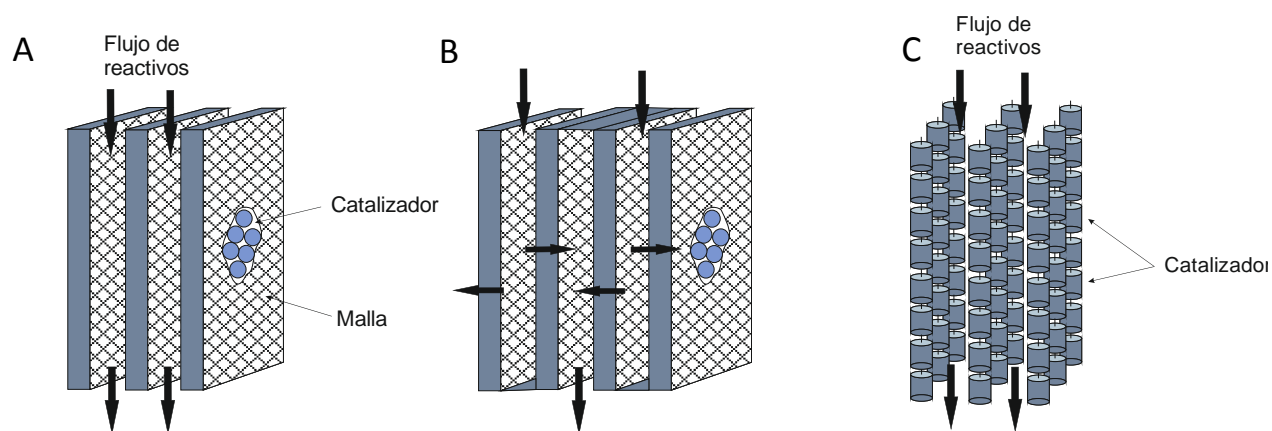


**Tabla 1.4.** Principales tipos de reactores catalíticos estructurados.

Estructurado a nivel del catalizador y del reactor	Estructurado exclusivamente a nivel del reactor
Monolitos	Catalizadores en arreglo
Cerámicos	Reactores con membranas
Metálicos	
Placas corrugadas	
Fibras y mallas catalíticas	
Espumas	
Membranas catalíticas	

### 1.4.2 Catalizadores en arreglo

Estos reactores constituyen una alternativa a los reactores monolíticos, especialmente cuando se requieren bajas caídas de presión. Un tipo de catalizadores en arreglo consiste en el confinamiento de partículas de catalizador entre mallas, las que permiten un fácil acceso de los reactivos. Estas estructuras pueden tener configuraciones donde el flujo de reactivos circula sin desviaciones a través del reactor (Figura 1.6A) o bien atravesando los lechos de partículas (Figura 1.6B). En ambos casos la resistencia al flujo es baja y la caída de presión es mucho menor que en los lechos fijos convencionales. Dado que el flujo a través de las mallas es lento, el uso de estos reactores está limitado a reacciones lentas que operan en régimen cinético.



**Figura 1.6.** Esquemas de diferentes catalizadores en arreglo.

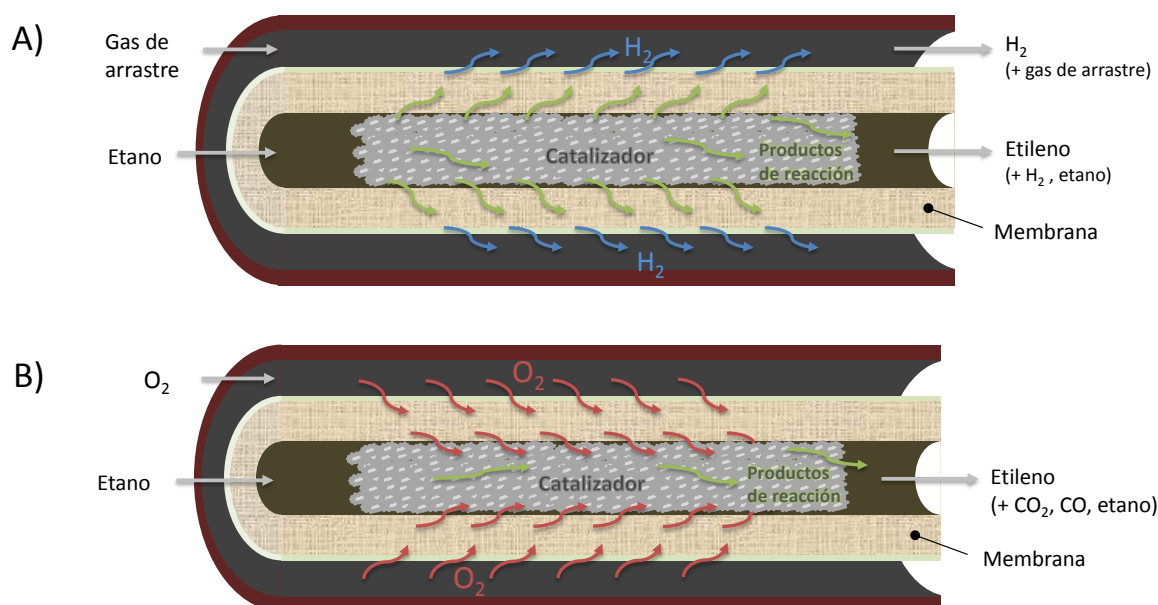
Otra configuración de los catalizadores en arreglo son los reactores de partículas catalíticas encadenadas (Calis et al., 1998). Los gránulos de catalizador son dispuestos en serie formando cadenas, las que se colocan en forma paralela (Figura 1.6C). Los reactivos fluyen libremente a través de las regiones formadas entre las cuerdas. Además de producir una baja caída de presión, la transferencia de masa entre el fluido y la superficie de los gránulos de catalizador es mayor que en el caso de los reactores con mallas.

### 1.4.3 Reactores de membrana

Varios tipos de reactores de membrana han sido reportados como un medio para mejorar el rendimiento a olefinas, como los reactores de membrana de lecho empacado (PBMR) donde las partículas catalíticas se encuentran en el interior de una la membrana inerte, o los reactores de membrana catalítica (CMR), en los cuales la fase activa está incorporada en la membrana.

Los reactores de membrana se han utilizado para aumentar la conversión en reacciones limitadas por el equilibrio, o bien para reducir la masa de catalizador y/o la temperatura de operación para una determinada conversión. El desplazamiento del equilibrio se logra porque las membranas consiguen permear en forma preferencial alguno de los productos de la reacción (Figura 1.7A). Una de las aplicaciones de los reactores de membrana ha sido la reacción de deshidrogenación catalítica de etano, donde el hidrógeno es separado con alta selectividad (Gobina et al., 1995).

La utilización de reactores de membrana también permite obtener mejoras en la selectividad mediante la adición controlada de un reactivo a través de la membrana (Figura 1.7B). El uso de reactores de membrana en reacciones de deshidrogenación oxidativa permite reducir la concentración de oxígeno en contacto con los reactivos y el catalizador mediante la alimentación distribuida de oxígeno a lo largo del reactor. Las menores presiones de oxígeno aumentan la selectividad a las olefinas deseadas. De esta manera la generación de calor es más homogénea, evitándose puntos calientes, situaciones fuera de control y permitiendo suministrar cantidades de oxígeno que conducirían a mezclas explosivas en los reactores convencionales (Cavani et al., 2007).



**Figura 1.7.** Reactores de membrana aplicados a reacciones de A) deshidrogenación catalítica de etano, B) deshidrogenación oxidativa de etano.

Un tipo de membrana adecuada para la reacción de deshidrogenación oxidativa es la membrana cerámica densa. Recientemente se ha desarrollado una membrana catalítica de fibra hueca denominada BCFZ, de composición  $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$  ( $x + y + z = 1$ ), este tipo de perovskita permite la permeación selectiva de oxígeno (Wang et al., 2006). Por otro lado, Yang et al. (2005) reportaron selectividades del 80% a niveles de conversión del 84% empleando un óxido de composición  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ , el cual operaba como catalizador y membrana a temperaturas por encima de los 800 °C, permitiendo conseguir rendimientos muy altos, cercanos a los obtenidos por craqueo térmico.

Otra alternativa interesante para la oxidación selectiva de hidrocarburos es la combinación de las propiedades de dosificación de oxidante a través de membranas, con la homogeneidad térmica de los reactores de lecho fluidizado. Se ha estudiado el concepto de reactores de membrana en lecho fluidizado (FLBMR), con alimentación distribuida de oxidante para DHO de etano, observándose mejoras en el rendimiento a etileno respecto de las membranas y lechos fluidizados convencionales (Ahchieva et al., 2005). También se ha reportado el uso de membranas cerámicas, como las membranas catalíticas de alúmina impregnadas con Pt, operando a temperaturas de 500-550 °C (Champagnie et al., 1990).

#### 1.4.4 Catalizadores monolíticos

Son estructuras continuas que contienen un arreglo de canales paralelos, angostos, rectos o en zigzag. El material catalíticamente activo es dispersado uniformemente en los poros de la estructura monolítica, o bien en una capa de material poroso depositado en las paredes de los canales del monolito. Los reactivos ingresan en cada uno de los canales, interaccionan con el catalizador de las paredes y los productos obtenidos continúan circulando a través del monolito hasta la salida de los canales.

##### 1.4.4.1 Ventajas del uso de catalizadores monolíticos

Los reactores monolíticos ofrecen un gran número de ventajas respecto de los lechos empacados convencionales, principalmente asociadas a reducciones en la caída de presión, integridad mecánica, mejora en la transferencia de calor y reducción en el tamaño (Heck et al., 2001).

Un factor importante en el diseño de catalizadores monolíticos es la posibilidad de depositar el material catalítico en capas muy delgadas. De esta forma se hace factible por ejemplo el control en la selectividad de reacciones complejas. Sin embargo la cantidad de catalizador que puede depositarse por unidad de volumen es menor que la conseguida en los lechos empacados.

Si la distribución de la alimentación es uniforme a la entrada el reactor monolítico, las condiciones de flujo son prácticamente constantes a través del monolito debido a la alta reproducibilidad de tamaño y características superficiales de los canales individuales. Esto reduce la probabilidad de puntos calientes como resultado de distribuciones no uniformes, características de los lechos catalíticos empacados (Cybulski y Moulijn, 1998; Kolb y Hessel, 2004).

Una característica importante de los monolitos es el tamaño de los canales. El número de canales, su diámetro y el espesor de pared determina la densidad de celda del monolito (expresada en celdas por pulgada cuadrada, cpsi). Esto conduce a una de las ventajas más importantes de los monolitos: su gran área frontal abierta, lo cual produce a una baja resistencia al flujo y en consecuencia a una baja caída de presión. Esto último evita la necesidad de presiones altas a la entrada del reactor, y por lo tanto disminuye el consumo de energía. La caída de presión en canales rectos y angostos a través de los cuales circulan los reactivos en régimen laminar es

menor por dos o tres órdenes de magnitud respecto de la observada en lechos fijos (Heck et al., 2001; Cybulski y Moulijn, 1998).

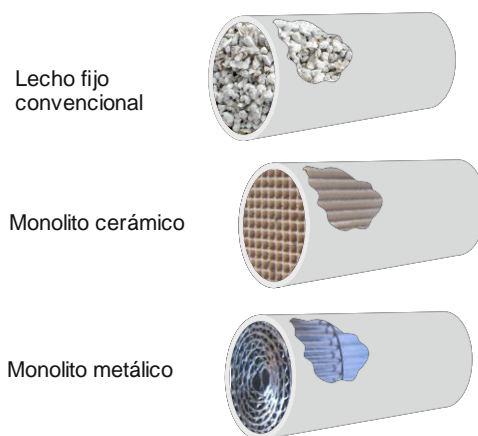
En monolitos donde el tamaño de los canales es lo suficientemente pequeño, el incremento de la relación superficie/volumen permite la minimización de las reacciones homogéneas. Las microestructuras posibilitan la operación segura en condiciones que serían explosivas en reactores convencionales. Las oxidaciones parciales pueden ser llevadas a cabo con altas concentraciones de oxígeno y a elevadas presiones.

La estructura abierta de los monolitos permite su utilización en corrientes gaseosas de alto contenido de partículas, como en las plantas térmicas que producen energía a partir de carbón, sin problemas de taponamiento.

La conducción de calor en las paredes metálicas de los reactores estructurados puede proveer una remoción efectiva del calor generado en reacciones exotérmicas. El empleo de metales con alta conductividad térmica y con espesores de pared considerables puede limitar notablemente los gradientes térmicos, incluso en presencia de reacciones muy exotérmicas. (Groppi et al., 2000)

Otra ventaja de los reactores monolíticos es la facilidad del escalado, ya que no es necesario variar la geometría de los canales para aumentar el tamaño del reactor, sino simplemente incrementar el número de canales. (Hayes y Kolaczkowski, 1997; Kolb y Hessel, 2004).

Los monolitos son construidos principalmente de materiales cerámicos o metálicos (Figura 1.8). Los monolitos metálicos presentan ciertas ventajas frente a los cerámicos; una mayor resistencia mecánica y conductividad térmica, una menor caída de presión y mayores densidades de celda debido a que se pueden conseguir menores espesores de pared. Una característica de los sustratos metálicos es la facilidad de mecanizado, que permite fabricar estructuras complejas para ser empleadas en aplicaciones diversas. Los monolitos metálicos pueden ser fabricados con paredes muy delgadas, con áreas frontales abiertas cercanas al 90%, ofreciendo incluso menor caída de presión que los cerámicos para áreas geométricas comparables o mayores (Avila et al., 2005; Kolb y Hessel, 2004). Los reactores metálicos, a diferencia de los cerámicos, poseen una elevada conductividad térmica que los hace adecuados para aplicaciones donde se requieren elevados flujos calóricos, como por ejemplo el reformado de alcanos (Cybulski y Moulijn, 1998).



**Figura 1.8.** Reactores monolíticos y de lecho fijo.

El empleo de materiales metálicos como sustratos para la deposición de capas catalíticas requiere, sin embargo, de tratamientos previos para mejorar las propiedades de adherencia de la superficie metálica, y así conseguir una adecuada unión catalizador-sustrato. Es más difícil adherir materiales catalíticos a metales que a cerámicos, por lo que en el primer caso son necesarios diferentes pretratamientos térmicos, químicos, de anodizado, etc. para conseguir las propiedades texturales deseadas en la superficie.

En la literatura pueden encontrarse distintos reportes sobre el uso de monolitos recubiertos de material catalítico para llevar a cabo la reacción de DHO de etano, empleando sustratos cerámicos y metálicos (Donsi et al., 2002; Basini et al., 2012; Shi et al., 2008).

#### 1.4.5 Microrreactores en DHO de etano

Cuando las dimensiones de los canales van desde un rango submicrométrico a uno submilimétrico se los denomina reactores micro-estructurados o *micro-reactores*. La miniaturización produce una mejora marcada en la transferencia de calor y masa, debido al incremento de los gradientes de temperatura y concentración. Adicionalmente, en procesos de intercambio de calor, el incremento de la relación área de transferencia/volumen produce un importante aumento en la velocidad de transferencia (Ehrfeld et al, 2000).

En reactores convencionales, la deshidrogenación oxidativa se lleva a cabo a bajas presiones, alrededor de 1 atm. El incremento de la presión por encima de 1 ó 2 atmósferas conduce a pronunciadas disminuciones en la selectividad hacia la olefina deseada. A medida que

la presión de la mezcla reactiva aumenta, el calor liberado por unidad de volumen crece proporcionalmente y las velocidades de varias reacciones de oxidación son mayores. Entonces, a medida que la presión es más alta en un reactor convencional, la cantidad de calor liberado aumenta, y debido a la limitada capacidad de estos reactores de disipar el calor liberado, pueden producirse incrementos de temperatura. En consecuencia, no es posible operar los reactores convencionales a elevadas presiones, altas velocidades espaciales y manteniendo buenas selectividades con altas conversiones (Velocys Inc., 2011). En el caso de los microrreactores de canales paralelos, la capacidad de transferir el calor generado por la reacción es mucho mayor, debido a su elevada área de transferencia por unidad de volumen, por lo que es posible operar a elevadas presiones y altas velocidades espaciales, obteniéndose buenos rendimientos a las olefinas deseadas.

Por otro lado, las relaciones hidrocarburo-oxígeno en reacciones de deshidrogenación oxidativa están sujetos a limitaciones por varias razones. Las mezclas que contienen oxígeno e hidrocarburos pueden ser explosivas. A medida que la presión aumenta, los límites de explosividad se vuelven más estrechos, es decir, más limitados en términos de una relación hidrocarburo-oxígeno aceptable. Los reactores de microcanales brindan la posibilidad de operar en regímenes que de otra forma serían considerados no seguros teniendo en cuenta los límites de explosividad, dado que solo un pequeño volumen de mezclas hidrocarburo-oxígeno se encuentra disponible en cada canal, y las explosiones no pueden propagarse a través de canales separados. Más aún, las dimensiones de los microcanales son similares a los diámetros que son necesarios para extinguir los frentes de llama de muchas mezclas hidrocarburo-oxígeno. Para estas dimensiones, las reacciones en cadena que causan las explosiones finalizan por el contacto con la pared del dispositivo, eliminando así explosiones o llamas. Por ello la reacción de DHO puede proceder en microrreactores de regímenes explosivos, con relaciones oxígeno-hidrocarburo 1:1, sin dilución y sin que se produzcan explosiones (Velocys Inc., 2011).

Sin embargo, la miniaturización de los reactores conduce a nuevas restricciones y complicaciones. Los canales de las microestructuras pueden ser bloqueados por partículas sólidas. Además, los efectos de la corrosión son mayores en dispositivos microestructurados que en las estructuras convencionales (Ehrfeld et al, 2000).

#### 1.4.6 Reactores de espumas catalíticas

Las espumas son materiales interesantes para su aplicación como soportes estructurados debido a que tienen grandes áreas geométricas, una fracción hueca elevada, muy buena estabilidad mecánica, baja caída de presión, y pueden evitar la aparición de puntos calientes cuando se construyen de materiales metálicos por su elevada conductividad térmica (Essakhi et al., 2011).

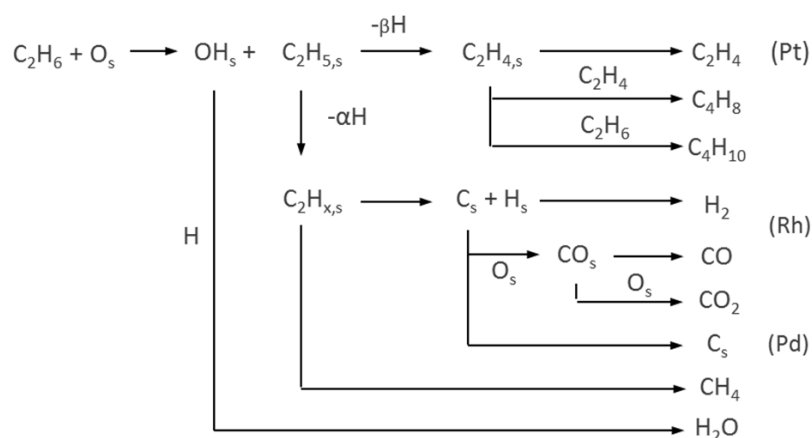
Se ha estudiado el uso de esponjas de acero inoxidable como sustratos para soportar catalizadores de Ni y Ni–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, activos en la reacción de DHO de etano a bajas temperaturas (300–450 °C) (Bortolozzi et al., 2014). Otros ejemplos del empleo de espumas catalíticas son los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> soportados en espumas de acero inoxidable y Fecralloy (Löfberg et al., 2011), y también el uso de espumas de SiC para soportar óxidos mixtos MoVTenBO (Nguyen et al., 2012).

#### 1.4.7 Operación a bajos tiempos de contacto

En una unidad de craqueo térmico en fase vapor de etano, el rendimiento de etileno típico por paso es del 48%, con una selectividad cercana al 80%, y el rendimiento luego de recircular el etano no transformado llega al 78%. Los rendimientos que se alcanzan en los reactores de bajo tiempo de residencia (reactores *short-bed*) son comparables con aquellos alcanzados en unidades comerciales de craqueo. Son reactores en donde los tiempos de contacto son del orden de los milisegundos. Las ventajas de esta tecnología radican en el empleo de unidades compactas y de la eficiencia energética que surge de la ausencia del suministro de calor (Cavani et al., 2007).

La producción de etileno a partir de etano en atmósfera oxidante ha sido estudiada en espumas metálicas recubiertas con Pt, Rh y Pd con tiempos de contacto menores a 10 ms y elevadas temperaturas de reacción (850–1000 °C) (Huff y Schmidt, 1993). Particularmente en Pt se han observado selectividades a etileno del 70% a niveles de conversión por encima del 80%. Además de la deshidrogenación oxidativa, la oxidación parcial a gas de síntesis también contribuye en el mecanismo de reacción (Figura 1.9).





**Figura 1.9.** Reacciones involucradas en la oxidación de etano.

La reacción de DHO también fue estudiada en monolitos con catalizadores de  $LaMnO_3$  obteniéndose rendimientos de etileno del 55% a temperaturas en el rango de los 800-1000 °C (Donsi et al., 2002). Otros catalizadores que operan a bajos tiempos de contacto y elevadas temperaturas son  $BaMnAl_{11}O_{19}$ ,  $Er/Sr/O-SiO_2/Al_2O_3$  y  $Cr/O-ZrO_2$ , con los que se obtienen rendimientos a etileno de 50 a 56%.

### 1.5 Operación cíclica en reacciones de deshidrogenación oxidativa

En la deshidrogenación oxidativa de alcanos, la selectividad a la olefina de interés disminuye cuando la conversión aumenta, debido a la mayor contribución de las reacciones de combustión. Con el fin de limitar las reacciones de oxidación total se ha propuesto llevar a cabo la reacción bajo condiciones cíclicas (operación *redox-decoupling*). En esta modalidad, los dos pasos del mecanismo redox se llevan a cabo en forma separada: (i) en la etapa de reducción, los hidrocarburos en ausencia de oxígeno gaseoso se ponen en contacto con el catalizador oxidado, transformándose en olefinas y subproductos, y el catalizador va reduciéndose en forma progresiva; (ii) durante la etapa de oxidación el catalizador reducido se pone en contacto con una corriente de aire, retornando a su estado de oxidación inicial (Ballarini et al., 2004; Cavani et al., 2007). Se ha propuesto que el mecanismo de reacción es una combinación de DHO (para cortos tiempos de reacción durante la etapa de reducción) y de deshidrogenación (proceso que tiene lugar en el catalizador reducido a tiempos prolongados de reducción). Bajo operación cíclica se

ha observado una mejora en la selectividad a olefinas con respecto a la operación con alimentación conjunta de hidrocarburo-oxidante a iguales niveles de conversión.

## 1.6 Objetivos de la tesis

Dada la importancia del etileno como olefina principal en la industria petroquímica, y la necesidad de buscar una alternativa a la producción convencional de etileno, por los motivos económicos y medioambientales antes expuestos, es que se plantea en la presente tesis el estudio de catalizadores de deshidrogenación oxidativa de etano y su incorporación a sustratos estructurados como tecnología potencial para obtener etileno.

Se plantea en el presente estudio evaluar la posibilidad de utilizar una técnica alternativa para la obtención de los óxidos mixtos de Ni-Nb, como lo es la síntesis por combustión. Se considera también la posibilidad del uso de distintos precursores para obtener los óxidos mixtos.

Se evalúa la posibilidad de soportar los óxidos mixtos de Ni-Nb en sustratos estructurados. En particular se propone la utilización de sustratos metálicos preparados mediante el corrugado de láminas de acero.

En lo que respecta a la selección de la aleación metálica a emplear, se propone emplear el acero inoxidable ferrítico AISI 430. Para mejorar la adherencia del cubrimiento catalítico se plantea llevar a cabo un estudio para determinar las condiciones adecuadas de pretratamiento del acero inoxidable ferrítico en atmósfera oxidante, con el fin de obtener una película de óxido superficial sobre los sustratos estructurados.

El cubrimiento de los sustratos se llevará a cabo mediante la técnica de cubrimiento por inmersión (*dip-coating*), para lo cual será necesaria la preparación de suspensiones acuosas de los catalizadores a depositar, seleccionando valores adecuados de tamaño de partícula, concentración de sólidos y aditivos.

Se plantea evaluar la estabilidad en la performance catalítica de los óxidos mixtos, tanto en forma particulada como soportada, como así también la estabilidad del sustrato en las condiciones de reacción, mediante la realización de ensayos en reacción a tiempos prolongados.

## 1.7 Referencias

Ahchieva, D., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L., Wolff, T., Klose, F. Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 176–185.

Avila, A.M., Yu, Z., Fazli, S., Sawada, J.A., Kuznicki, S.M. Hydrogen-selective natural mordenite in a membrane reactor for ethane dehydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials* 190 (2014) 301–308.

Avila, P., Montes, M., Miró, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11–36.

Ballarini, N., Cavani, F., Cericola, A., Cortelli, C., Ferrari, M., Trifirò, F., Capannelli, G., Comite, A., Catani, R., Cornaro, U. Supported vanadium oxide-based catalysts for the oxidehydrogenation of propane under cyclic conditions. *Catalysis Today* 91–92 (2004) 99–104.

Bañares, M.A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. *Catalysis Today* 51 (1999) 319–348.

Bari Siddiqui, M.A., Aitani, A.M., Saeed, M.R., Al-Khattaf, S. Enhancing the Production of Light Olefins by Catalytic cracking of FCC Naphtha over Mesoporous ZSM-5 Catalyst. *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1387–1393.

Barbieri G., Marigliano G., Perri G., Drioli E., Conversion-Temperature Diagram for a Palladium Membrane Reactor. Analysis of an Endothermic Reaction: Methane Steam Reforming. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 2017–2026.

Bartek, R., Brady, M., Stamires, D. Catalytic hydroxyolysis of organophilic biomass. Número de patente: 8,063,258 (2011).

Basini, L., Cimino, S., Guarinoni, A., Russo, G., Arca, V. Olefins via catalytic partial oxidation of light alkanes over Pt/LaMnO<sub>3</sub> monoliths. *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 473–480.

Bhasin, M.M., McCain, J.H., Vora, B.V., Imai, T., Pujadó, P.R. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397–419.

Bortolozzi, J.P., Weiss, T., Gutierrez, L.B., Ulla, M.A. Comparison of Ni and Ni–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction. *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 343–352.

Broeren, M.L.M., Saygin, D., Patel, M.K. Forecasting global developments in the basic chemical industry for environmental policy analysis. *Energy Policy* 64 (2014) 273–287.

Brophy, J. H., Jarosch, K., Mazanec, T.J., Schmidt, M.B., Silva, L.J., Tonkovich, A.L., Pesa, F., Hesse, D.J. Catalytic oxidative dehydrogenation, and microchannel reactors for catalytic oxidative dehydrogenation. Número de patente: 20110152597 (2011).

Calis, H.P., Takács, K, Gerritsen, A.W., van den Bleek, C.M. Bead-string reactor. En Cybulski, A., Moulijn, J.A. (Eds.). *Structured catalysts and reactors*. New York: Marcel Dekker (1998).

Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today* 127 (2007) 113–131.

Champagnie, A.M., Tsotsis, T.T., Minet, R.G., Webster, I.A. A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation. *Chemical Engineering Science* 45 (1990) 2423–2429.

Chao, Z., Ruckenstein, E. Noncatalytic and catalytic conversion of ethane over V–Mg oxide catalysts prepared via solid reaction or mesoporous precursors. *Journal of Catalysis* 222 (2004) 17–31.

Che-Galicia, G., Quintana-Solórzano, R., Ruiz-Martínez, R.S., Valente, J.S., Castillo-Araiza, C.O. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTaNbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal* 252 (2014) 75–88.

Chen, K., Khodakov, A., Yang, J., Bell, A.T., Iglesia, E. Isotopic Tracer and Kinetic Studies of Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis* 186 (1999) 325–333.

Concepción, P., López Nieto, J.M., Mifsud, A., Pérez-Pariente, J. Synthesis, characterization and catalytic properties of microporous MgVAPO-5. *Applied Catalysis A: General* 151 (1997) 373-392.

Conway, S.J., Wang, D.J., Lunsford, J.H. Selective oxidation of methane and ethane over  $\text{Li}^+$ - $\text{MgO-Cl}^-$  catalysts promoted with metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, 79 (1991) L1-L5.

Cybulski, A., Moulijn, J.A. *Structured catalysts and reactors*. New York: Marcel Dekker (1998).

Donsi, F., Pirone, R., Russo, G. Oxidative dehydrogenation of ethane over a perovskite-based monolithic reactor. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 51-61.

Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. *Microrreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH (2000).

Essakhi, A., Löfberg, A., Paul, S., Mutel, B., Supiot, P., Le Courtois, V., Rodriguez, P., Meille, V., Bordes-Richard, E. Materials chemistry for catalysis: Coating of catalytic oxides on metallic foams. *Microporous and Mesoporous Materials* 140 (2011) 81–88.

Fan, D., Dai, D., Wu, H. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials* 6 (2013) 101-115.

Gaab, S., Machli, M., Find, J., Grasselli, R.K., Lercher J.A. Oxidative dehydrogenation of ethane over novel Li/Dy/Mg mixed oxides: Structure-activity study. *Topics in Catalysis* 23 (2003) 151-158.

Gobina, E., Hou, K., Hughes R. Equilibrium-shift in alkane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor. *Catalysis Today* 25 (1995) 365-370.

Golay, S., Doepper, R., Renken, A. In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over  $\gamma$ -alumina under dynamic conditions. *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 97-106.

Groppi, G., Airoidi, G., Cristiani, C., Tronconi, E. Characteristics of metallic structured catalysts with high thermal conductivity. *Catalysis Today* 60 (2000) 57–62.

Hayes, R.E., Kolaczkowski, S.T. *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach science publishers (1997).

Heck, R.M., Gulati, S., Farrauto, R.J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149–156.

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis* 237 (2006a) 162-174.

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Reaction pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by temperature-programmed reaction (TP-reaction). *Catalysis Today* 112 (2006b) 23–27.

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me. *Journal of Catalysis* 270 (2010) 67-75.

Huff, M., Schmidt, L. D. Ethylene Formation by Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Monoliths at Very Short Contact Time. *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 11815-11822.

Juárez López, R., Godjayeve, N.S., Cortés Corberán, V., Fierro, J.L.G., Mamedov, E.A. Oxidative dehydrogenation of ethane on supported vanadium-containing oxides. *Applied Catalysis A: General* 124 (1995) 281-296.

Karamullaoglu, G., Onen, S., Dogu, T. Oxidative dehydrogenation of ethane and isobutane with chromium–vanadium–niobium mixed oxide catalysts. *Chemical Engineering and Processing* 41 (2002) 337–347.

Kocak, E. Tesis doctoral: *Embedding of Shock Wave Reactor in Thermal Cracking Process for Ethylene*. Delft University of Technology (2007).

Kolb, G., Hessel, V. Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 1–38.

Leveles, L., Seshan, K., Lercher, J.A., Lefferts, L. Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst: I. Kinetics and mechanism. *Journal of Catalysis* 218 (2003) 296–306.

Löfberg, A., Essakhi, A., Paul, S., Swesi, Y., Zanota, M.L., Meille, V., Pitault, I., Supiot, P., Mutel, B., Le Courtois, V., Bordes-Richard, E. Use of catalytic oxidation and dehydrogenation of hydrocarbons reactions to highlight improvement of heat transfer in catalytic metallic foams. *Chemical Engineering Journal* 49 (2011) 176-177.

López Nieto, J.M., Botella, P., Concepción, P., Dejoz, A., Vázquez, M.I. Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts. *Catalysis Today* 91–92 (2004) 241–245.

Matar, S., Hatch, L.F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. Gulf Professional Publishing (2001).

Neelis, M., Patel, M., Blok, K., Haije, W., Bach, P. Approximation of theoretical energy-saving potentials for the petrochemical industry using energy balances for 68 key processes. *Energy* 32 (2007) 1104–1123.

Nguyen, T.T., Burel, L., Nguyen, D.L., Pham-Huu, C., Millet, J.M.M. Catalytic performance of MoVTeNbO catalyst supported on SiC foam in oxidative dehydrogenation of ethane and ammoxidation of propane. *Applied Catalysis A: General* 41 (2012) 433–434.

Occelli, M.L. *Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, characterization and environmental regulations*. CRC Press USA (2010).

OECD. *Environmental Outlook for the Chemical Industry*. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), OECD Environment Directorate, Paris (2001).

Ren, T. Barriers and drivers for process innovation in the petrochemical industry: A case study. *Journal of Engineering and Technology Management* 26 (2009) 285–304.

Ren, T., Patel, M., Blok, K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs. *Energy* 33 (2008) 817–833.

Ren, T., Patel, M., Blok, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* 31 (2006) 425–451.

Sadat Rezai, S.A., Traa, Y. Equilibrium shift in membrane reactors: A thermodynamic analysis of the dehydrogenative conversion of alkanes. *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 279–285.

Savova, B., Loridant, S., Filkova, D., Millet, J.M.M. Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 148–157.

Shi, X., Ji, S., Wang, K., Li, C. Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO<sub>2</sub> over Novel Cr/SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl Monolithic Catalysts. *Energy & Fuels* 22 (2008) 3631–3638.

Solsona, B., Dejoz, A., Garcia, T., Concepción, P., Lopez Nieto, J.M., Vázquez, M.I., Navarro, M.T. Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today* 117 (2006) 228–233.

Solsona, B., López Nieto, J.M., Concepción, P., Dejoz, A., Ivars, F., Vázquez, M.I. Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni–W–O mixed metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 280 (2011) 28–39.



Solsona, B., Concepción, P., Demicol, B., Hernández, S., Delgado, J.J., Calvino, J.J., López Nieto, J.M. Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO<sub>2</sub>-promoted NiO catalysts. *Journal of Catalysis* 295 (2012) 104-114.

Starks, C.M. Two-stage hydrolysis-cracking process for producing ethylene. Patente US 3907920 A (1975).

Sun, P., Siddiqi, G., Vining, W.C., Chi, M., Bell A.T. Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis* 282 (2011) 165–174.

Swaan, H.M., Toebes, A., Seshan, K., van Ommen, J.G., Ross, J.R.H. The effect of addition of a third component on the behaviour of the lithium doped magnesium catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today* 13 (1992) 629-634.

Talukdar, A. K., Bhattacharyya, K.G., Sivasanker, S. HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General* 148 (1997) 357-371.

Thorsteinson, E.M., Wilson, T.P., Young, F.G., Kasai, H. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Journal of Catalysis* 52 (1978)116-132.

Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizello C., Violante V. Pd–Ag membrane reactors for water gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal* 93 (2003) 23–30.

Tsilomelekis, G., Christodoulakis, A., Boghosian, S. Support effects on structure and activity of molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane *Catalysis Today* 127 (2007) 139–147.

Wang, H., Tablet, C., Schiestel, T., Caro, J. Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane. *Catalysis Today* 118 (2006) 98–103.

Yang, W., Wang, H., Zhu, X., Lin, L. Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. *Top. Catal.* 35 (2005) 155–167.

Zaki, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 606–613.

Zimmermann, H., Walzl, R. *Ethylene*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2012).



## **CAPÍTULO II**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

En este capítulo se describirán los métodos y procedimientos para la preparación de los catalizadores en polvo y estructurados. También se detallarán las técnicas de caracterización, condiciones y equipos utilizados para el análisis de las muestras preparadas. Por último se describirá el sistema experimental empleado para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano, y las expresiones utilizadas para el cálculo de las distintas variables.

---

<b>2.1 Preparación del catalizador en polvo</b> .....	43
<b>2.2 Preparación de los sustratos estructurados</b> .....	44
<b>2.3 Preparación del catalizador estructurado</b> .....	45
2.3.1 Método de cubrimiento por inmersión (dip-coating).....	45
<b>2.4 Caracterización</b> .....	46
2.4.1 Determinación de propiedades texturales .....	46
2.4.1.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	46
2.4.1.2 Área específica.....	47
2.4.1.3 Distribución de tamaños de poro y volumen de poro.....	48
2.4.2 Determinación de composiciones.....	48
2.4.3 Determinación de fases cristalinas, tamaños de partícula y parámetros de red: análisis por difracción de rayos X.....	49
2.4.4 Análisis de reducibilidad mediante reducción a temperatura programada.....	50
2.4.5 Caracterización morfológica superficial por microscopía electrónica de Barrido.....	50
2.4.6 Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	51
2.4.7 Estudio de composiciones y características estructurales superficiales a través de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.....	52
2.4.8 Análisis de características estructurales y enlaces químicos mediante espectroscopía Raman.....	52
2.4.9 Análisis termogravimétrico y termocodiferencial.....	53
2.4.10 Determinación de la distribución de tamaños de partícula.....	54
2.4.11 Determinación del punto isoelectrico.....	54
2.4.12 Medición de viscosidad.....	55
2.4.13 Cálculo de adherencia.....	56
2.4.14 Medición de rugosidad.....	56
<b>2.5 Ensayos de reacción</b> .....	57
2.5.1 Sistema experimental.....	57
2.5.2 Cálculo de composiciones.....	60
2.5.3 Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	61
<b>2.6 Referencias</b> .....	61

## 2.1 Preparación del catalizador en polvo

Los óxidos mixtos de Ni-Nb fueron preparados a través del método de evaporación (ME), y mediante la síntesis por combustión (SC). Todos los óxidos de Ni-Nb fueron preparados con una relación molar Nb/Ni de 0.15/0.85, la cual ha sido reportada como el valor óptimo para la reacción de interés (Heracleous y Lemonidou, 2006).

Los precursores empleados en la síntesis de los óxidos mixtos fueron: Nitrato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,999%, Aldrich), acetato de níquel (II) tetrahidratado ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich), oxalato niobato (V) de amonio hidratado ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, Aldrich), y niobia comercial (HY-340, proporcionada por CBMM-Brazil).

**Método de evaporación:** En este método las sales precursoras son disueltas en un solvente y posteriormente el mismo es evaporado gradualmente hasta llegar a sequedad. El proceso se realiza con agitación para homogeneizar la mezcla. Para sintetizar los óxidos mixtos, se prepararon soluciones acuosas de las sales precursoras de Ni y Nb en la proporción adecuada, luego los catalizadores en polvo se obtuvieron por evaporación del solvente a  $70^\circ\text{C}$  bajo agitación continua y posterior secado a  $120^\circ\text{C}$  bajo vacío durante 12 h. El material resultante se calcinó a  $450^\circ\text{C}$  durante 5 h.

**Síntesis por combustión:** Este es un método simple para obtener óxidos. La síntesis por combustión o SHS (*self-propagating high-temperature synthesis*) consiste en inducir la combustión espontánea de una mezcla reactiva, colocada en un medio gaseoso apropiado (Rao, 1993). La mezcla debe poseer una elevada energía química para producir la combustión. En ocasiones el calor liberado por la combustión no es suficiente para producir la reacción de la mezcla en su totalidad. En esos casos la combustión debe ser inducida precalentando los reactivos o incorporando aditivos a la mezcla reactiva (Merzhanov, 1996). Los tiempos de reacción son muy cortos y los productos deseados pueden ser obtenidos directamente luego de la combustión. El método aprovecha la energía química de los reactivos, involucra pocos pasos y la síntesis es rápida (Biamino y Badini, 2004).

La síntesis por combustión se llevó a cabo preparando una suspensión acuosa de las sales precursoras con el agregado de sacarosa en una proporción de 1 mol de sacarosa por mol de óxido mixto. El contenido total de sólidos de la suspensión acuosa fue de 20% (p/p). La sacarosa fue agregada con el fin de proveer la energía química necesaria para la combustión. La suspensión se llevó a una placa calefactora a  $400^\circ\text{C}$  bajo agitación continua hasta sequedad. El sólido remanente fue entonces calentado hasta  $500^\circ\text{C}$  sobre la misma placa

calefactora con el fin de producir la combustión espontánea, resultando en un producto finamente particulado. Finalmente el sólido fue calcinado en flujo de aire a 450 °C durante 5 h.

Como compuestos de referencia se utilizó óxido de níquel y óxido de niobio. El óxido de níquel fue preparado por descomposición térmica de acetato de níquel a 450 °C en flujo de aire durante 5 h. La niobia utilizada fue Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (HY-340, proporcionada por CBMM-Brazil).

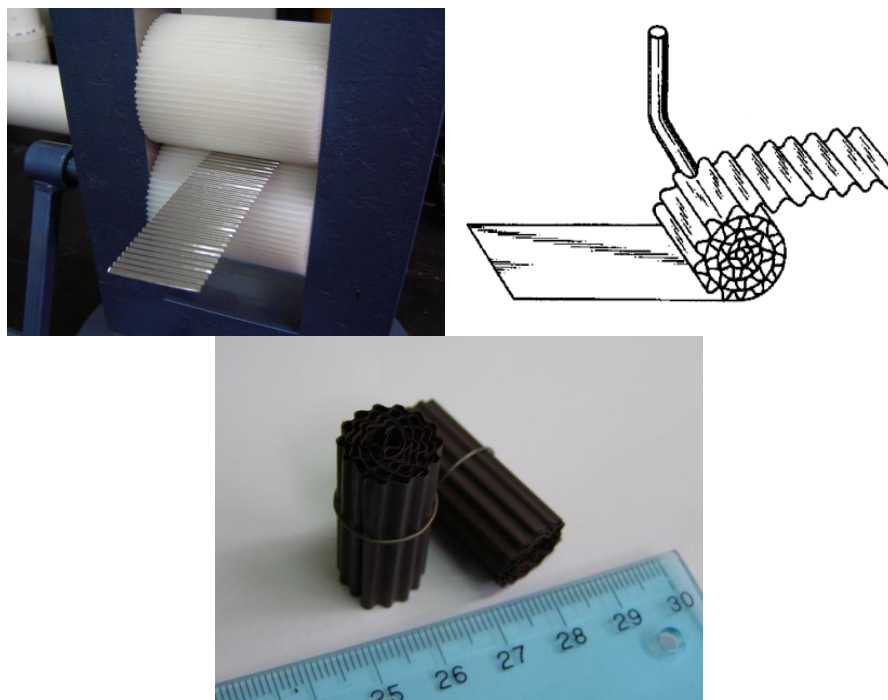
## 2.2 Preparación de los sustratos estructurados

Para la preparación de los monolitos se emplearon láminas de acero inoxidable AISI 430, de 100µm de espesor. La composición típica de este acero se muestra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Composición en peso del acero inoxidable ferrítico AISI 430.

C % máx	Si % máx.	Mn % máx.	P % máx.	S % máx.	Cr %
0.08 ±0.01	1.00 +0.05	1.00 +0.03	0.040 +0.005	0.030 ±0.005	16.0-18.0±0.2

Las láminas de 28.2 cm de longitud y 3 cm de ancho fueron lavadas con detergente repetidamente y enjuagadas con agua destilada. Posteriormente se secaron en estufa a 120°C durante 60 minutos y se limpiaron con acetona para eliminar cualquier impureza orgánica remanente. Los monolitos se construyeron enrollando láminas lisas y corrugadas, dando lugar a la formación de múltiples canales paralelos de igual geometría. Se obtuvieron así monolitos cilíndricos de 1.5 cm de diámetro y 3 cm de largo, con 169 cm<sup>2</sup> de superficie y una densidad de celda de 65 celdas/cm<sup>2</sup> (Figura 1).



**Figura 2.1.** Procedimiento de elaboración de los sustratos estructurados.

Con el fin de generar una superficie rugosa, adecuada para la posterior deposición de la película catalítica, los monolitos metálicos fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos. Mediante dichos tratamientos se espera incrementar la rugosidad por la formación de cristales de óxido superficiales orientados al azar, producidos fundamentalmente por reacción del cromo presente en la aleación con el oxígeno del medio. Los tratamientos consistieron en calcinar las muestras en un horno horizontal a distintas temperaturas (875-925°C) y diferentes tiempos de oxidación (30-120 min.) en presencia de un flujo de aire analítico (Air Liquide). La velocidad de calentamiento fue de 13°C/min. Luego del tratamiento las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente en la misma atmósfera.

## 2.3 Preparación del catalizador estructurado

### 2.3.1 Método de cubrimiento por inmersión (*dip-coating*)

El método de cubrimiento por inmersión es un proceso frecuentemente empleado para producir películas delgadas sobre diferentes tipos de sustratos. El proceso puede dividirse en las siguientes etapas:

- Inmersión: el sustrato es sumergido lentamente en la suspensión del material a depositar, a una velocidad constante, con el fin de obtener un cubrimiento homogéneo.



- Deposición: el sustrato permanece un tiempo en la suspensión y luego es retirado, formándose una delgada capa sobre la superficie del sólido.
- Drenaje: el líquido en exceso es retirado por soplado o centrifugado.
- Secado: el solvente de la suspensión se evapora, formando el cubrimiento sólido.
- Calcinación: en esta etapa la película depositada se adhiere al sustrato.

Este proceso se repite varias veces hasta conseguir el espesor o carga de catalizador deseada.

Para recubrir los sustratos monolíticos se prepararon suspensiones acuosas con 10, 15 y 30% de catalizador. Para obtener suspensiones estables se agregó en todos los casos 10% de sílice coloidal (Ludox TMA, Aldrich) y polivinil alcohol (PVA). Este último aditivo fue agregado en una concentración de 2-3% para regular la viscosidad de la suspensión y para controlar la velocidad de secado, disminuyendo de esta forma el número de grietas en el cubrimiento (Agrafiotis y Tsetsekou, 2002). Los sustratos fueron sumergidos en la suspensión a una velocidad 3 cm/min y el exceso de material fue eliminado por centrifugado (550 rpm durante 3 min.). Luego fueron secados a 80°C por 30 min. El procedimiento fue repetido hasta que se alcanzó la carga de catalizador deseada en el monolito (250 mg), y posteriormente fueron calcinados a 450°C durante 2 h en aire.

La suspensión catalítica al 30% de fase activa que no fue empleada en los cubrimientos fue secada y calcinada para obtener un material particulado. Esta muestra, denominada SC-30, fue estudiada en reacción con el fin de comparar su performance con la de los catalizadores monolíticos.

## 2.4 Caracterización

### 2.4.1 Determinación de propiedades texturales

#### 2.4.1.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Este proceso continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. Existe una gran variedad de

adsorbatos que pueden ser utilizados: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub> y algunos hidrocarburos, como el benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta. Sin embargo, la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 °K es la que más se utiliza ya que cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos. En la literatura podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isothermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC.

Los sólidos preparados en el presente estudio presentan principalmente mesoporos en su estructura, y las isothermas de adsorción de nitrógeno son de tipo IV con presencia de ciclos de histéresis.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno de los catalizadores fueron determinadas a 77 K utilizando un equipo Quantachrome NOVA 1200e. Antes de realizar el análisis, las muestras fueron pretratadas a una temperatura de 120 °C durante 24 horas bajo vacío. Las muestras en polvo fueron analizadas empleando una celda de vidrio de 9 mm de diámetro exterior, en las que el material particulado fue soportado con cinta de vidrio para evitar pérdidas del material durante la evacuación de la celda. Para el análisis de los catalizadores estructurados se empleó una celda de acero inoxidable, con una cavidad cilíndrica de 14.5 mm de diámetro interior y 32 mm de longitud, en cuyo interior fueron colocados los monolitos. La celda posee como sello una arandela de cobre, que al ser ajustada evita el ingreso de aire externo durante la operación del equipo.

#### 2.4.1.2 Área específica

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida y sirve como base para la medición de la superficie específica de un material (Brunauer et al, 1938). El método BET es ampliamente utilizado en la ciencia de superficies para el cálculo de las áreas específicas de los sólidos por adsorción física de moléculas de gas.

El concepto de la teoría es una extensión de la teoría de Langmuir (la cual describe la adsorción molecular en monocapa) y considera la adsorción en multicapas, con las siguientes hipótesis: las moléculas de gas se adsorben físicamente en un sólido en capas de manera indefinida, no hay interacción entre cada capa de adsorción y la teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa.

Las áreas específicas de los catalizadores preparados se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, utilizando el método BET multipunto para el análisis. La información experimental obtenida del análisis de la muestra se emplea para calcular la cantidad de gas adsorbido en monocapa ( $v_m$ ). Con este dato el área total de la superficie y el área específica pueden ser calculadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$S_{total} = \frac{(v_m N s)}{V} \quad (1)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (2)$$

donde  $v_m$  es la cantidad de gas adsorbido en una monocapa (en unidades de volumen),  $N$  es el número de Avogadro,  $s$  es la sección transversal de las especies que se adsorben,  $V$  es el volumen molar del gas que se adsorbe y  $a$  es la masa de la muestra.

#### 2.4.1.3 Distribución de tamaños de poro y volumen de poro

Diferentes procedimientos matemáticos han sido propuestos para la derivación de la distribución de tamaño de poro a partir de isotermas de nitrógeno y teniendo en cuenta la capa pre-adsorbida. Un método ampliamente utilizado es el propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH), el cual determina la distribución de tamaños de poro empleando las isotermas de adsorción o desorción. El método BJH fue propuesto en 1951 y ha sido aplicado satisfactoriamente en una amplia variedad de materiales porosos. El modelo se basa en la suposición de que los poros tienen una forma cilíndrica y que el radio de poro es igual a la suma del radio de Kelvin y el espesor del film adsorbido en las paredes de los poros. El radio de Kelvin es el radio de la curvatura de la interfase líquido-vapor en el interior de los poros, originado por la condensación del gas que se adsorbe.

Mediante este método se calcularon las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores sintetizados en el presente estudio, empleando los datos correspondientes a las isotermas de desorción.

### 2.4.2 Determinación de composiciones

El contenido metálico (Nb y Ni) fue determinado por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). La espectroscopía ICP-AES es un tipo de espectroscopía de emisión que emplea plasma de acoplamiento inductivo para producir iones y átomos excitados que emiten radiación electromagnética de longitudes de onda características de cada elemento. El plasma es un estado ionizado de la materia, el cual está formado por partículas cargadas. La energía necesaria para producirlo es suministrada por corrientes eléctricas que son producidas por inducción electromagnética, es decir, a través de campos magnéticos que varían con el tiempo. La temperatura del plasma varía entre 6000 y 10000 K. Una bomba peristáltica conduce la muestra disuelta a un nebulizador, el cual transforma el líquido en una niebla que es introducida directamente dentro del plasma. Los átomos de la muestra inmediatamente colisionan con los iones y electrones del plasma transformándose también en iones. La radiación se emite a longitudes de onda que son características de los elementos involucrados. La intensidad de esta emisión indica la concentración de los elementos en la muestra.

El instrumental utilizado para la determinación de las composiciones de los óxidos mixtos fue un espectrómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo Shimadzu Simultáneo 9000, según Norma EPA 200.7.

### 2.4.3 Determinación de fases cristalinas, tamaños de partícula y parámetros de red: análisis por difracción de rayos X

Las fases cristalinas presentes en las muestras preparadas fueron determinadas a partir de los perfiles de difracción de rayos X (DRX).

Los tamaños de cristalita de la fase NiO en los catalizadores preparados fueron calculados utilizando la ecuación de Scherrer, que relaciona el tamaño de las cristalitas de un sólido con el ensanchamiento de los picos del patrón de difracción.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (3)$$

donde  $L$  es el tamaño promedio de los dominios ordenados (cristalinos),  $K$  es un factor de forma adimensional (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 1.5418$ ),  $B(2\theta)$  es el ancho de los picos de difracción medida a la mitad de su intensidad máxima, y  $\theta$  es el ángulo

de Bragg. Los tamaños de cristalita fueron calculados para el pico de mayor intensidad obtenido en los perfiles de DRX, que en el caso de los óxidos preparados fue la reflexión (2 0 0).

Los parámetros de red de la fase NiO fueron calculados empleando la ley de Bragg:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (4)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

De esta forma se obtiene la distancia interplanar  $d$ . Para sistemas cristalinos cúbicos, la siguiente expresión se emplea para determinar el parámetro de red:

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (5)$$

donde  $a$  es el parámetro de red y  $h, k, l$  son los índices de Miller. La ecuación fue aplicada a la reflexión (2 0 0).

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos mediante un difractómetro Philips PW1710, con ánodo de cobre con monocromador curvo de grafito, operado a 45 kV y 30 mA, usando radiación Cu K $\alpha$ , y un barrido en el rango  $2\theta$  de 5-70° con intervalo de 0.0358°.

#### 2.4.4 Análisis de reducibilidad mediante reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) fue llevada a cabo en un equipo convencional equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La mezcla de gas reductor contiene 5% de H<sub>2</sub> y 95% de Ar. En primer lugar la mezcla circula a través de un tubo de cuarzo vacío de 6 mm de diámetro exterior (empleado como referencia) colocado en el interior de un horno, pasando luego por una trampa con tamiz molecular 3A refrigerada y posteriormente por la rama de referencia del TCD. Al salir del detector, la corriente de gases pasa a través de la muestra contenida en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro exterior colocado en el horno, circula por la trampa con tamices moleculares y luego a la rama de medición del TCD.

Inicialmente la muestra de catalizador (5 mg) fue oxidada en flujo de aire cromatográfico a 300 °C durante 30 min, luego fue tratada en argón a la misma temperatura durante 1 h y posteriormente se llevó a cabo un enfriamiento. Durante las mediciones, la muestra y la

referencia fueron calentadas hasta 600 °C a una tasa de 10 °C/min en flujo de gas reductor (20 cm<sup>3</sup>/min). La temperatura de la muestra fue medida con una termocupla tipo K en contacto con el lecho de catalizador.

#### 2.4.5 Caracterización morfológica superficial por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que se emplea para producir imágenes de una muestra a través de un barrido con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varias señales que pueden ser detectadas y contienen información de la topografía superficial.

El modo de detección más habitual es por electrones secundarios emitidos por átomos excitados por el haz de electrones. Para generar la imagen se colectan los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) que son desprendidos de la capa K de los átomos de la muestra por interacciones de dispersión inelástica con el haz de electrones. Debido a su baja energía, estos electrones provienen desde unos pocos nanómetros de profundidad desde la superficie. Mediante el barrido de la muestra y la detección de los electrones secundarios, se crea una imagen que reproduce la morfología y la topografía superficial.

La morfología de la superficie de las muestras monolíticas y particuladas fue examinada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Jeol JSM 35CF, con un voltaje de aceleración de 15 kV y una presión de operación de 10<sup>-6</sup> Torr.

#### 2.4.6 Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

El microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS, EDX) permite la evaluación de la composición y cantidad relativa de los elementos que constituyen una muestra, mediante captación de fotones de alta energía emitidos por cada elemento. Esto resulta en un espectro característico de rayos X que se compara con una base de datos de referencia. Cada elemento tiene una estructura atómica única que deriva en un único conjunto de picos en el espectro de rayos X. Para estimular la emisión de rayos X característicos en una determinada muestra, un haz de elevada energía constituido por partículas cargadas como electrones o protones, o bien un haz de rayos X, es dirigido a la muestra en estudio. Un átomo de la muestra contiene electrones no excitados que se encuentran en niveles de energía discretos alrededor del núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón de una capa interna, expulsándolo de la

misma. Un electrón de una capa externa de mayor energía ocupa esta vacancia, y la diferencia de energía entre la capa de alta energía y la de menor energía es liberada en forma de rayos X. La cantidad y la energía de los rayos X emitidos por la sustancia pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. Como la energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre las capas y de la estructura atómica del elemento del cual fue emitida, se puede determinar los elementos que conforman la muestra, como así también su concentración. Se obtiene así un espectro de energía que permite establecer el porcentaje másico de cada uno de los elementos detectados.

La relación Cr/Fe en peso de la capa de óxido formada en las muestras metálicas pretratadas térmicamente se determinó mediante un sistema de microanálisis por energía dispersiva en un equipo EDAX DX-4. El voltaje de aceleración fue de 15 kV y la presión de operación de  $10^{-6}$  Torr.

#### 2.4.7 Estudio de composiciones y especies químicas superficiales a través de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica que proporciona una gran cantidad de información. Se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra (en los primeros 10 nm de una superficie), excepto H y He. Provee información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc. En cuanto al límite de detección, identifica los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1% y determina semicuantitativamente la composición elemental de la superficie (error  $< \pm 10$  %). Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El análisis de XPS se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 150 W. La presión durante las mediciones fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Se trabajó con Flood Gun encendido con una energía de 1eV para minimizar efectos de carga. Las muestras fueron molidas, soportadas sobre cinta de Cu y evacuadas durante 12 horas, previo a las lecturas.

#### 2.4.8 Análisis de características estructurales y enlaces químicos mediante espectroscopía Raman

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia se produce simultáneamente la dispersión, absorción y reflexión de la misma. La mayor parte de la radiación se dispersa con la misma frecuencia (dispersión elástica) y una pequeña proporción puede tener una energía inferior o superior a la incidente. Esta dispersión inelástica es conocida como efecto de dispersión Raman. La luz monocromática que es dispersada procede generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango de ultravioleta cercano. En este caso el fotón que incide en la materia excita al sólido o molécula en su estado fundamental a un estado excitado que al relajarse emite un fotón Raman-disperso de menor energía (dispersión Stokes). Por el contrario, si el sólido o molécula ya se encontraban en un estado vibracional excitado entonces se generará un fotón Raman-disperso de mayor energía (dispersión anti-Stokes). El espectro Raman producido por la dispersión es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio. Dado que la información vibracional es específica de los enlaces químicos y de la simetría de las moléculas, la espectroscopía Raman provee una “huella digital” con la que una sustancia puede ser identificada. Con esta técnica se puede también determinar la orientación cristalográfica de una muestra. La espectroscopía Raman es una técnica másica, que permite obtener información de sustancias cristalinas, monocristales, nano-cristales, y materiales amorfos. Es sensible a cristales de tamaños menores a 4 nm, los que no pueden detectarse con difracción de rayos X. Por otra parte, los óxidos de metales de transición (típicos soportes de catalizadores) presentan señales intensas en los espectros infrarrojos, lo que no ocurre en los espectros Raman. Por lo tanto, la espectroscopía Raman permite estudiar especies soportadas sobre óxidos de metales de transición. La contribución de la dispersión de la fase gaseosa respecto de la del sólido es insignificante en el espectro vibracional, el hecho que los gases no presenten dispersión Raman constituye una ventaja a la hora de investigar catalizadores en condiciones de operación.

Los espectros de Láser Raman (LRS) se adquirieron con un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (100X). La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics.



#### 2.4.9 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (ATG) es un tipo de análisis térmico en donde los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales son medidas en función del incremento de temperatura. El análisis ATG puede proveer información respecto de fenómenos físicos como transiciones de fase de segundo orden, o respecto de fenómenos químicos como descomposiciones, quimisorciones, y reacciones sólido-gas como oxidaciones y reducciones. Los instrumentos requeridos para el análisis son básicamente una balanza de precisión con un recipiente donde se coloca la muestra y un horno programable.

El análisis térmico diferencial (ATD) es una técnica termoanalítica en la cual el material bajo estudio y una referencia inerte son sometidos a idénticos ciclos térmicos, mientras se registra cualquier diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. De esta forma los cambios en la muestra que impliquen procesos exotérmicos o endotérmicos pueden ser detectados. El cambio diferencial de temperatura es graficado en función de la temperatura. La curva resultante provee información sobre las transformaciones producidas, como transiciones vítreas, cristalizaciones, fusiones y sublimaciones. El área bajo un pico de ATD corresponde al cambio entálpico asociado a la transformación.

Los análisis ATG y ATD se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu TGA-50H/DTA-50, bajo atmósfera controlada de nitrógeno o aire con un flujo de 15-20 cm<sup>3</sup>/min, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

#### 2.4.10 Determinación de la distribución de tamaños de partícula

La distribución de tamaños de partícula fue medida a través de la espectroscopía de difracción laser (LDS). Esta técnica se utiliza para medir las dimensiones geométricas de partículas con tamaños desde nanómetros hasta milímetros. La difracción laser determina la distribución de tamaños de partícula midiendo la variación angular en la intensidad de la luz dispersada cuando un haz laser pasa a través de una suspensión de la muestra. Las partículas grandes dispersan la luz a bajos ángulos respecto del haz laser, y las partículas pequeñas la dispersan a grandes ángulos. El patrón de intensidades de la luz dispersada en distintos ángulos es analizado para determinar el tamaño de las partículas responsables de producir ese patrón. El método requiere el conocimiento de las propiedades ópticas (índice de refracción) de la muestra y del solvente empleado para dispersarla.

La distribución de tamaño de partículas fue determinado mediante un analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser Horiba Partica LA-920V2. Inicialmente, 100 mg de muestra fueron dispersados en 9 ml de etanol o agua y la suspensión fue sometida a un baño de ultrasonido durante 2 h. Luego se determinó el índice de refracción de la suspensión mediante un refractómetro digital Misco PA202. La suspensión fue agregada en pequeños volúmenes al analizador, y se realizaron repeticiones de cada medición para asegurar reproducibilidad.

#### 2.4.11 Determinación del punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico (IEP) es el pH al cual una superficie no posee carga eléctrica. En el punto isoeléctrico las partículas en una suspensión tienen la mayor tendencia a la aglomeración. El potencial zeta en el punto isoeléctrico es cero. El potencial zeta es un indicador clave de la estabilidad de las suspensiones, constituye la diferencia de potencial entre el medio dispersante y la capa estacionaria de fluido que rodea a las partículas. La magnitud del potencial zeta indica el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes en una suspensión. Cuando el potencial zeta es pequeño (lo que ocurre a pH próximos al punto isoeléctrico), las fuerzas atractivas exceden las repulsivas y la dispersión puede desestabilizarse y flocular. Las suspensiones con elevado potencial zeta (negativo o positivo) son estabilizadas eléctricamente y no se produce la coagulación y precipitación. Para obtener suspensiones estables es entonces necesario que el pH no se aproxime al punto isoeléctrico.

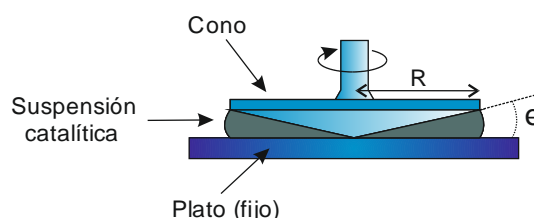
Para la determinación del punto isoeléctrico del catalizador se empleó el método de titulación en masa (Noh y Schwarz, 1989). El método consiste en el agregado de cantidades crecientes del sólido a un volumen fijo de agua deionizada, midiéndose los cambios producidos en el pH del sistema, hasta que se encuentra un valor de pH de equilibrio. Posteriores agregados del óxido no producen variaciones de pH. Este valor de equilibrio es una estimación razonable del punto isoeléctrico, y se obtiene a altas concentraciones de sólido. No es necesario el agregado de ácidos, bases o electrolitos a la suspensión.

Las relaciones catalizador/solvente en peso utilizadas fueron 0.01%, 0.1%, 1%, 5%, 10%, y 20%. Las mediciones de pH se realizaron luego de 24 horas de estabilización para cada agregado. Entre cada medición el sistema se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno, sin agitación y a temperatura ambiente.

### 2.4.12 Medición de viscosidad

Para realizar las mediciones de viscosidad de las suspensiones catalíticas se utilizó un reómetro de cono y plato, como se muestra en la Figura 2.2. El líquido es ubicado en un plato horizontal y un cono muy obtuso es ubicado sobre éste. El ángulo entre la superficie del cono y el plato es del orden de 1 grado. El cono gira y la muestra ejerce una fuerza que puede ser medida (torque) y convertida a esfuerzo de corte, que junto con la velocidad de deformación aplicada, se obtiene la viscosidad de la muestra.

La viscosidad de las suspensiones fue medida con un reómetro Anton Paar Physica MCR 301. La temperatura de operación fue de 25 °C y se empleó un cono de 50 mm de diámetro y con un ángulo de 0.98 °. Las velocidades de deformación utilizadas en los ensayos variaron de 10 a 10.000 s<sup>-1</sup>.



**Figura 2.2.** Esquema del equipo de medición de la viscosidad.

### 2.4.13 Cálculo de adherencia

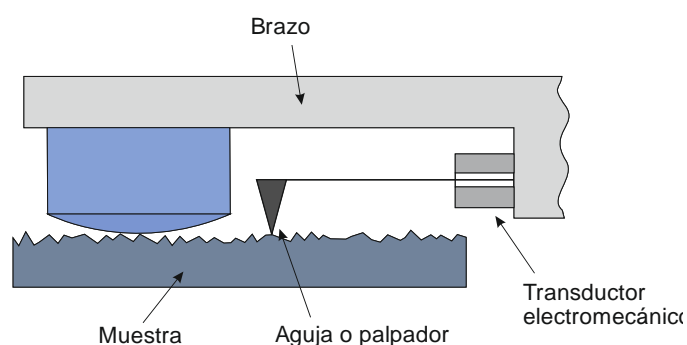
La adherencia de la capa de óxido formada sobre el sustrato metálico luego del tratamiento térmico, y la adherencia de los cubrimientos catalíticos depositados sobre los monolitos fueron evaluadas por el método ultrasónico. Los monolitos fueron sumergidos en 30 ml de éter sulfúrico y sometidos durante 30 min. a un baño de ultrasonido en un equipo Cole Parmer 8892E-MT (47 KHz, 105 W) a temperatura ambiente. Posteriormente el solvente fue evaporado. Para el cálculo de la adherencia, se registró el peso de cada monolito antes y después del tratamiento con ultrasonido. La adherencia fue calculada como la relación porcentual entre la cantidad de óxido retenida y la cantidad de óxido presente antes del tratamiento térmico, o bien como la relación porcentual entre la cantidad de cubrimiento catalítico retenida y la cantidad de material catalítico presente antes del proceso de cubrimiento, empleando la ecuación

$$\text{Adherencia (\%)} = \left( 1 - \left( \frac{\text{Fracción perdida en ultrasonido}}{\text{ultrasonido}} \right) \right) * 100 = \left( 1 - \left( \frac{m_o - m_f}{m_o - m_s} \right) \right) * 100 \quad (6)$$

donde  $m_s$  es el peso del monolito sin tratamiento de oxidación o sin recubrimiento catalítico,  $m_o$  es el peso del monolito oxidado o recubierto con catalizador y  $m_f$  es el peso del monolito luego del tratamiento con ultrasonido.

#### 2.4.14 Medición de rugosidad

Se llevaron a cabo mediciones de rugosidad de la capa de óxido superficial generada sobre los sustratos metálicos luego de los distintos pretratamientos térmicos. Los componentes de un equipo para medición de rugosidad se esquematizan en la Figura 2.3. Sobre una base se coloca un dispositivo de nivelación/sujeción/alineación sobre el que se coloca la pieza a medir, un palpador con una punta cónica de radio esférico muy pequeño recorre una pequeña distancia sobre la superficie a la que se desea medir la rugosidad. Mediante este dispositivo se obtienen los parámetros o valores de rugosidad  $Ra$  y  $Rt$  ( $\mu\text{m}$ ), que se definen para poder medir la rugosidad cuantitativamente.  $Ra$  es la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil de rugosidad, y se calcula sumando los valores absolutos de las áreas encerradas entre el perfil de rugosidad y la línea media, y se divide entre la longitud de medición.  $Rt$  es la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo, en toda la distancia de medición. Las mediciones de rugosidad se realizaron con tester de rugosidad superficial Mitutoyo SJ-201.



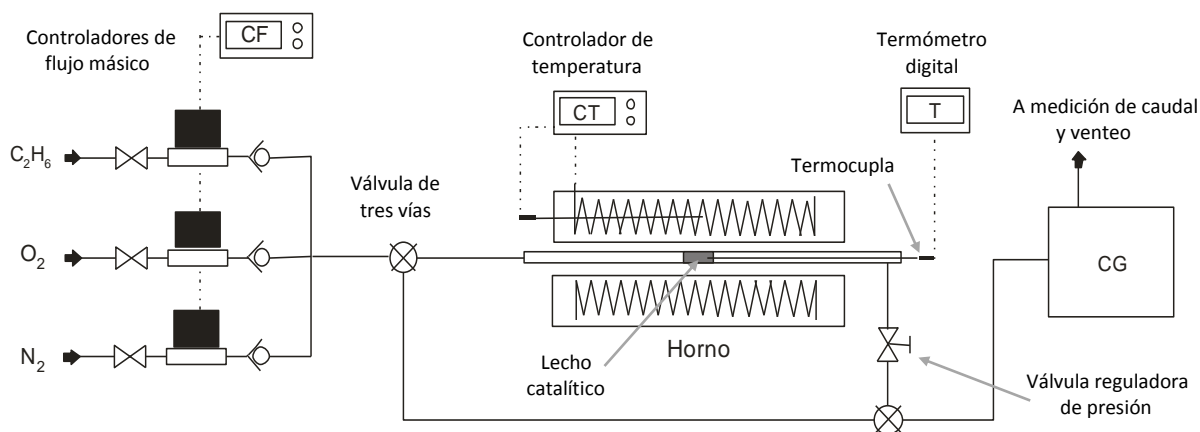
**Figura 2.3.** Diagrama de los componentes de medidor de rugosidad.

## 2.5 Ensayos de reacción

### 2.5.1 Sistema experimental

Un esquema del sistema experimental utilizado para llevar a cabo los ensayos de reacción se presenta en la Figura 2.4. La sección de alimentación de reactivos consta de dos cilindros de gases reactivos (etano y oxígeno) almacenados a alta presión, y del aporte de gas diluyente (nitrógeno) de línea. La presión a la salida de los cilindros se reduce mediante reguladores de presión, y los gases son conducidos de manera separada a los controladores de flujo másico (Brooks Instruments, modelo 5850). Se emplearon tres controladores para obtener la mezcla de gases a emplear en la reacción de DHO, la alimentación consistió en una mezcla de  $O_2/C_2H_6/N_2$  con una relación molar 5/5/90. El sistema de conducción de gases está provisto de un juego de dos válvulas de tres vías colocadas a la entrada y salida del reactor, para posibilitar una corriente de *by-pass*. En la zona de salida se colocó una válvula que permite presurizar el sistema de reacción para efectuar experiencias a presiones por encima de la presión atmosférica.

En el caso de las muestras particuladas, se utilizó un reactor de lecho fijo conformado por un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro exterior, en el interior del cual se colocó el lecho de catalizador, soportado con lana de vidrio.



**Figura 2.4.** Esquema del sistema de reacción empleado.

En el caso de los ensayos catalíticos sobre monolitos, la reacción de ODH fue llevada a cabo en un tubo de acero inoxidable de 16 mm de diámetro interior, dentro del cual fueron colocados los monolitos (Figura 2.5). El cabezal de ingreso de la mezcla reactiva fue diseñado para favorecer la distribución del flujo de gases en la entrada del reactor. Los reactivos

gaseosos ingresan al reactor a través de un tubo de 2 mm de diámetro interior y el flujo es canalizado en el cabezal hasta un diámetro de 11 mm, de manera que la corriente gaseosa se distribuye anularmente, evitándose el ingreso puntual de los reactivos y reduciendo la no uniformidad del flujo en los canales del monolito.

En ambos tipos de reactores, la medición de la temperatura se realizó mediante termocuplas tipo K, las cuales fueron introducidas a través del reactor hasta llegar al lecho catalítico o monolito. El sistema de calentamiento consiste en un horno eléctrico de forma cilíndrica con un orificio central de 40 mm, en el interior del cual se coloca el reactor. El horno posee resistencias eléctricas y aislamiento de material cerámico, y está conectado a un controlador de temperatura.



**Figura 2.5.** Reactor de acero inoxidable empleado para llevar a cabo la reacción con monolitos.

La reacción de DHO de etano fue llevada a cabo normalmente a presión atmosférica y en algunos casos con ligera sobrepresión (3-15 psi), en el rango de temperaturas de 300 a 400 °C. La relación masa de catalizador/flujo volumétrico (W/F) empleada fue modificada entre 0.06 a 0.54 g.s/cm<sup>3</sup>, y el flujo total de gases se mantuvo en el rango entre 20 y 70 cm<sup>3</sup>/min.

La corriente de gases de alimentación y los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Agilent 4890D, equipado con columnas Porapak QS y Molecular Sieve 5Å operando en serie y paralelo. La primera posee un relleno de material polimérico poroso y se emplea para la separación de CO<sub>2</sub> y los hidrocarburos C<sub>2</sub> (etano y etileno). La segunda está compuesta por zeolitas con un tamaño de poro de 5Å y permite la separación entre de He, H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y CO. Las principales características de las columnas empleadas y las condiciones operativas seleccionadas para el análisis se detallan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Principales características y condiciones operativas del cromatógrafo gaseoso utilizado en el análisis.

Columna 1	Porapak QS. Tamaño de malla: 80/100 Longitud: 10 pies, diámetro externo: 1/8 pulgadas
Columna 2	Molecular Sieve 5Å. Tamaño de malla: 50/100 Longitud: 3 pies, diámetro externo: 1/8 pulgadas
Detector	Detector de conductividad térmica (TCD)
Gas portador	Argón
Presión de cabeza de columna	58 psi
Temperatura del inyector	74 °C
Temperatura del detector	200 °C
Programa de temperaturas del horno	32 °C durante 7.5 min, rampa de 16 °C/min hasta 160 °C, 160 °C durante 1 min.
Programa de válvulas	Válvula 1 activa a 0.01 min (inyección: barrido del lazo y configuración de flujo Porapak QS - MS 5Å - Detector). Válvula 1 inactiva a 2.8 min (configuración MS 5Å - Porapak QS - Detector)
Duración del análisis	16.5 min

### 2.5.2 Cálculo de composiciones

Los datos que aporta el cromatógrafo consisten en las áreas de pico de cada uno de los componentes analizados. Dichas áreas se calibran a partir de mezclas patrones de composición conocida. De esta forma se obtiene para cada compuesto un factor de respuesta ( $F_r$ ) que relaciona la concentración de la especie con el área que tiene su correspondiente pico en el cromatograma. Como la respuesta del cromatógrafo es lineal en el rango de concentraciones utilizado en la calibración, se obtiene un único factor de respuesta para cada componente. La fracción molar  $y_i$  de cada compuesto se obtiene del producto de  $F_r$  por el área medida por el cromatógrafo:

$$y_i = F_r * Area_i \quad (7)$$

### 2.5.3 Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

La conversión de etano, la selectividad y rendimiento a etileno en la reacción de DHO de etano se calcularon a partir de las siguientes expresiones:

$$\text{Conversión} = X_{C_2H_6} \% = \left( \frac{2F_{C_2H_6}^o - 2F_{C_2H_6}}{2F_{C_2H_6}^o} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

$$\text{Selectividad} = S_{C_2H_4} \% = \left( \frac{2F_{C_2H_4}}{2F_{C_2H_4} + F_{CO_2}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

$$\text{Rendimiento} = \eta_{C_2H_4} \% = \frac{X_{C_2H_6} \cdot S_{C_2H_4}}{100} \quad (10)$$

donde  $F_{C_2H_6}^o$  y  $F_{C_2H_6}$  son los flujos molares de etano a la entrada y salida del reactor, respectivamente, y  $F_{C_2H_4}$  y  $F_{CO_2}$  son los flujos molares de etileno y  $CO_2$  a la salida del reactor

## 2.6 Referencias

Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. Deposition of meso-porous  $\gamma$ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22, 423.

Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*. 73 (1951) 373–380.

Biamino, S., Badini, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS. *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 3021–3034.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60 (1938) 309.

Haber, J., Block, J. H., Delmon, B. Manual of methods and procedures for Catalyst characterization, IUPAC. *Pure and Applied Chemistry*. 67 (1995) 1257-1306.

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis*. 237 (2006) 162-174.



Merzhanov, A.G. Combustion processes that synthesize materials. *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 222-241.

Noh, J. S., Schwarz, J. A.. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130 (1989) 157-164.

Rao, C.N.R., *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley Eastern Limited (1993).

## **CAPÍTULO III**

### **SÍNTESIS DEL CATALIZADOR EN POLVO**

---

Se lleva a cabo la síntesis de los catalizadores en polvo mediante distintos métodos y empleando diferentes sales precursoras, analizando el efecto que producen ambas variables en las propiedades de los óxidos. La caracterización de los óxidos mixtos preparados se lleva a cabo mediante la aplicación de diversas técnicas. Se determinan composiciones, características estructurales, especies químicas y propiedades texturales de los catalizadores.

---

<b>3.1 Introducción</b> .....	65
3.1.1 El óxido de níquel y la incorporación de niobio.....	65
<b>3.2 Caracterización del catalizador</b> .....	67
3.2.1 Análisis de composiciones y características morfológicas de los catalizadores.....	68
3.2.2 Perfiles de difracción de rayos X.....	71
3.2.3 Reducción de los óxidos a temperatura programada.....	72
3.2.4 Morfología de la superficie de las muestras.....	74
3.2.5 Análisis superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	75
3.2.6 Estudio por espectroscopía Raman.....	79
3.2.7 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los óxidos mixtos.....	81
<b>3.3 Influencia de la temperatura de calcinación en las fases de los catalizadores</b> .....	82
<b>3.4 Conclusiones</b> .....	83
<b>3.5 Referencias</b> .....	84

### 3.1 Introducción

Pueden encontrarse en la literatura un gran número de trabajos concernientes al empleo de óxidos mixtos, en forma de óxidos másicos o soportados, para la deshidrogenación oxidativa de etano. Aquellos sistemas basados en óxido de níquel se encuentran dentro del grupo de catalizadores con mayor actividad y selectividad. Los óxidos mixtos de Ni-Nb presentan una elevada actividad y selectividad en la reacción de DHO de etano operando a temperaturas de reacción relativamente bajas (Heracleous y Lemonidou, 2006, Savova et al. 2010, Zhu et al., 2012). Heracleous y Lemonidou (2006) reportaron una relación Nb/Ni óptima de 0.15/0.85 con un rendimiento a etileno de 46% a 400 °C.

#### 3.1.1 El óxido de níquel y la incorporación de niobio

El óxido de níquel es un óxido no-estequiométrico con vacancias catiónicas, es decir, con deficiencia de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ). Para mantener la electroneutralidad del cristal, las vacancias se compensan con la oxidación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  vecinos a  $\text{Ni}^{3+}$ . Los iones  $\text{Ni}^{3+}$  pueden ser considerados como iones  $\text{Ni}^{2+}$  asociados con un hueco positivo  $p^+$ . Es por ello que el óxido de níquel es un óxido semiconductor de tipo p, que posee huecos positivos  $p^+$  como portadores mayoritarios de carga. La relación entre los huecos y la cupla redox  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  se describe por el siguiente equilibrio



Estos huecos corresponden a vacancias electrónicas en la banda de valencia del  $\text{O}^{2-}$ , y pueden ser representados en términos de especies  $\text{O}^-$  de acuerdo a la reacción:



Estas especies electrofílicas  $\text{O}^-$  son las responsables de la activación del enlace C-H de la molécula de etano, pero en alta concentración promueve la oxidación total del etano a  $\text{CO}_2$ . El óxido de níquel posee un elevado contenido superficial de estas especies electrofílicas, lo que lo convierte en un catalizador muy activo pero poco selectivo en la oxidación de etano.

La cantidad de especies electrofílicas  $\text{O}^-$  dispersas en la superficie de NiO debe ser suficiente para convertir etano de manera eficiente, pero relativamente baja para evitar la oxidación total. Una forma de disminuir la concentración de estas especies de la superficie de NiO es a través del uso de dopantes. Se ha reportado que el agregado de niobio ha sido

beneficioso para reacciones de oxidación selectiva. Debido a la similitud en los radios iónicos entre los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  (0.69 y 0.64 Å, respectivamente), la sustitución de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y/o llenado de vacancias catiónicas del óxido de níquel puede producirse por la adición de Nb, dando lugar a la formación de una solución sólida de Ni-Nb. Este proceso de sustitución es responsable de la reducción de la no-estequiometría y de los defectos catiónicos del NiO, y consecuentemente, de la disminución de las especies no-selectivas  $\text{O}^-$ , por lo que se favorece la reacción de DHO y la formación de etileno.

El grado de sustitución con Nb ha sido discutido en la literatura. Savova et al. (2010), en base a estudios de EDX postularon que la formación de una solución sólida de Nb en NiO estaría limitada a concentraciones de niobio menores del 1%. Se propuso que a bajas concentraciones de Nb (del 3-7%) una parte del Nb se encontraba disperso en la superficie de la fase NiO, reduciendo la cantidad de especies  $\text{O}^-$  accesibles, y limitando de esta forma la oxidación total a  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en estudios posteriores basados en el análisis por DRX de soluciones sólidas de Ni-Nb con bajo contenido de Nb (Skoufa et al., 2012), se demostró que para concentraciones del 3-5% de Nb, se formaba predominantemente el óxido mixto de Ni-Nb, y el drástico incremento en la selectividad a etileno estaría asociado a la presencia de esta fase.

Otra forma propuesta para disminuir la concentración de las especies  $\text{O}^-$  fue la reducción parcial de la superficie con un ácido orgánico (ácido oxálico) térmicamente descompuesto durante la preparación del catalizador (Savova et al. 2010). Cuando una molécula de ácido oxálico se descompone, dos electrones son liberados y pueden reducir los cationes  $\text{Ni}^{3+}$  del NiO:



La liberación de electrones reduce la concentración de huecos positivos  $\text{p}^+$ , y de acuerdo a los equilibrios descritos por las ecuaciones 1 y 2, reduce la cantidad de especies  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{O}^-$ , lo cual conduce a una mayor selectividad hacia etileno.

Este efecto es análogo al producido por el agregado de Nb, dado que el niobio actúa como donador de electrones. Los cationes que poseen una valencia mayor a la del níquel (como los cationes  $\text{Nb}^{5+}$ ) actúan como donadores de electrones cuando se incorporan a la red del óxido de níquel. De esta manera reducen la concentración de huecos  $\text{p}^+$  y en consecuencia la cantidad de especies electrofílicas  $\text{O}^-$ .

Recientemente fue reportado un método de preparación basado en la oxidación lenta de un gel de Nb-Ni rico en níquel obtenido en ácido cítrico (Zhu et al., 2012). La descomposición del ácido durante la calcinación también produce la reducción del níquel, como en los casos antes mencionados. El material sintetizado por este método tuvo un área específica marcadamente mayor que la obtenida por el método convencional de evaporación, atribuida a la presencia de nanopartículas amorfas de un óxido rico en Nb. Sin embargo, esta alta área específica no condujo a un incremento en la actividad, debido a que la actividad catalítica de esta fase rica en Nb en DHO no fue significativa. Adicionalmente, las partículas se encontraban formando una capa que recubría la superficie de los cristales activos de NiO, impidiendo el acceso de los reactivos a las especies O<sup>-</sup> presentes en los cristales de NiO. Los catalizadores más eficientes en DHO obtenidos fueron aquellos con un contenido bajo de Nb, en el rango de 3-4%.

Un método alternativo y relativamente simple para la obtención de óxidos es la síntesis por combustión o SHS (siglas en inglés de self-propagating high-temperature synthesis). El método aprovecha la energía química de los reactivos, involucra pocos pasos y los tiempos de reacción son breves (Biamino y Badini, 2004, Rao, 1993). Para la síntesis de los óxidos se induce la combustión espontánea de una mezcla reactiva, colocada en un medio gaseoso apropiado. La combustión tiene lugar por el calentamiento de los reactivos, y normalmente se incorporan aditivos para posibilitar la reacción. Este método constituye una alternativa de interés para la incorporación de Nb a los óxidos de níquel, dado que las condiciones de preparación difieren significativamente de los métodos que han sido reportados en la síntesis de los óxidos mixtos de Ni-Nb, posibilitando la obtención de sólidos con características químicas y estructurales diferenciadas. Como variante adicional, se plantea en este estudio el uso de distintas sales precursoras, analizando el efecto que producen en las propiedades de los óxidos.

### 3.2 Caracterización del catalizador

Los catalizadores fueron preparados con una relación molar Nb/Ni = 0.15/0.85. Como se mencionó con anterioridad, esta composición de los óxidos mixtos se ha reportado como la relación óptima en la reacción de DHO de etano, presentando los mayores niveles de actividad y selectividad a etileno (Heracleous y Lemonidou, 2006, Savova et al. 2010)

Los diferentes catalizadores preparados por los métodos de evaporación (ME) y combustión (SC), utilizando distintas sales precursoras, fueron denominados según se describe en la Tabla 3.1

**Tabla 3.1.** Nomenclatura y métodos de preparación de los catalizadores.

Método de preparación	Método de evaporación		Síntesis por combustión		
	Catalizador	NiNb-E1	NiNb-E2	NiNb-C1	NiNb-C2
Precursores		nitrate de níquel	acetato de níquel	nitrate de níquel	nitrate de níquel
		niobato oxalato amónico	niobato oxalato amónico	niobato oxalato amónico	niobia

### 3.2.1 Análisis de composiciones y características morfológicas de los catalizadores

Las composiciones químicas y propiedades texturales de las muestras sintetizadas se muestran en la Tabla 3.2. A fines comparativos se incluyen la información correspondiente al óxido de níquel. Las muestras preparadas presentaron en el análisis químico cantidades de Ni y Nb cercanas a la composición óptima deseada. Respecto del área específica, el valor más alto se obtuvo para el catalizador NiNb-E1 (aproximadamente 81 m<sup>2</sup>/g), en concordancia con los valores reportados en la literatura. Comparando los catalizadores NiNb-E1 y NiNb-C1, preparados con las mismas sales precursoras, se puede observar que la muestra obtenida mediante la síntesis por combustión (SC) presentó una área específica menor (25 m<sup>2</sup>/g) que la preparada mediante el método de evaporación (ME). Esto puede estar asociado a la mayor temperatura alcanzada en la SC (1200-3200°C, dependiendo de la reacción), la que fue considerablemente mayor a la empleada en el ME. Dado que se conoce que la SC es un método muy confiable y rápido para producir catalizadores con tamaños de partícula pequeños y alta área superficial (Rao, 1993), las condiciones operativas (por ejemplo la cantidad y tipo de combustible) podrían ser optimizadas a fin de incrementar el área específica.

**Tabla 3.2.** Composiciones, características fisicoquímicas y propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Relación atómica Nb/Ni		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Parámetro de red <sup>δ</sup> ( $\text{Å}$ )	Tamaño de cristalita <sup>δ</sup> (nm)
	Análisis químico*	Compos. superficial <sup>#</sup>				
NiNb-E1	0.13/0.87	0.10/0.90	81	0.182	4.1856	22
NiNb-E2	0.12/0.88	0.13/0.87	56	0.135	4.1860	18
NiNb-C1	0.12/0.88	0.12/0.88	25	0.049	4.1861	33
NiNb-C2	0.10/0.90	0.05/0.95	13	0.024	4.1869	45
NiO	0	0	30	0.056	4.1944	46

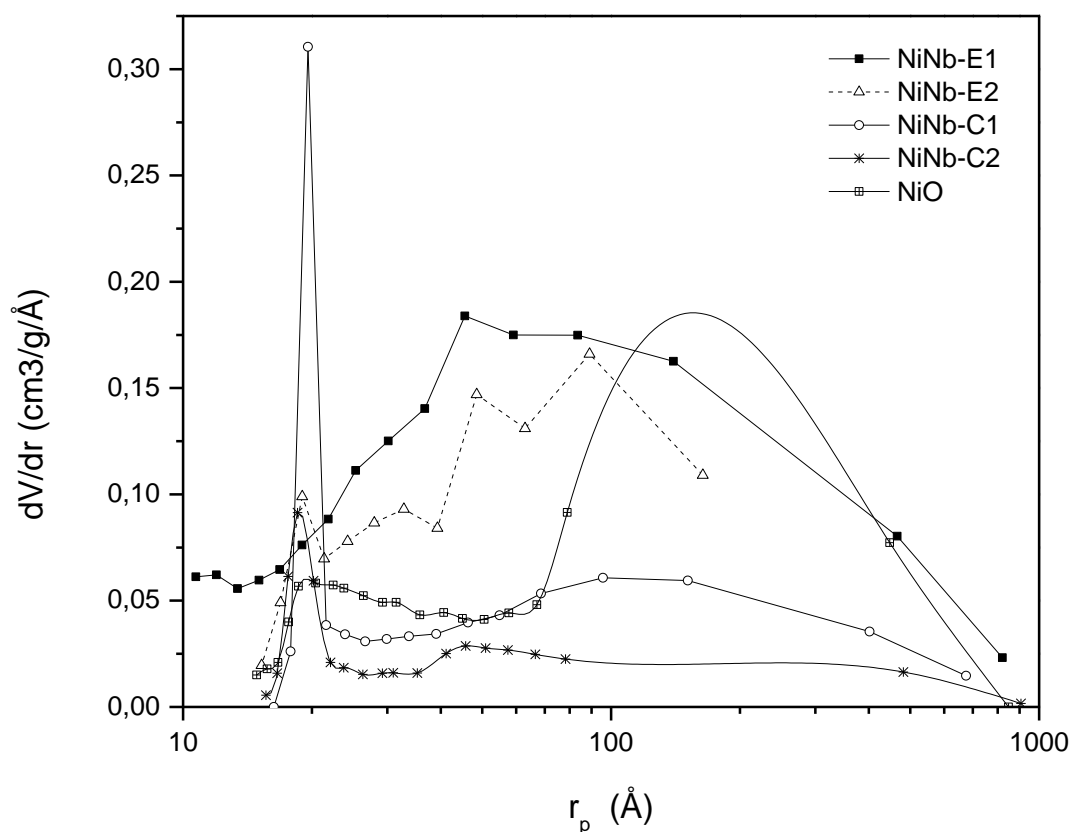
\* Determinado por ICP-AES    # Determinado por XPS    <sup>δ</sup> Determinado por DRX

Cuando se compara el efecto de emplear diferentes sales precursoras sobre el área específica, puede verse que en el caso del método de evaporación el acetato de níquel generó un catalizador (NiNb-E2) con menor área específica que aquel preparado con nitrato de níquel (56 vs. 81  $\text{m}^2/\text{g}$ ), precursor que es normalmente empleado. En el caso de SC, la diferencia en el área específica es más pronunciada. NiNb-C2, preparado empleando niobia, presentó casi la mitad del área de NiNb-C1 (13 vs. 25  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Esto puede estar relacionado con el mayor tamaño de cristalita observado en NiNb-C2, dado que el área específica decrece cuando aumenta el tamaño de las cristalitas de NiO (Savova et al., 2010). El catalizador NiNb-C1, sintetizado a partir de niobato oxalato amónico, el cual se solubiliza en la preparación, presentó una mayor área específica y menor tamaño de cristal comparados con los valores mostrados por la muestra NiNb-C2.

El aumento del área específica observado en las muestras preparadas mediante ME fue explicado por un efecto de “protección mutua”. Este efecto se produce en una mezcla de óxidos, en los cuales uno de ellos previene la cristalización y/o el crecimiento de las partículas del otro. La fase amorfa rica en Nb, que se encuentra presente en los catalizadores (ver sección 3.2.2), evita el crecimiento de las partículas de NiO. La existencia de partículas de menor tamaño conduce al incremento en el área específica de los óxidos.



En la Tabla 3.2 puede verse que los catalizadores preparados mediante ME presentaron mayores volúmenes de poro (0.135 y 0.182 cm<sup>3</sup>/g) que el NiO (0.056 cm<sup>3</sup>/g) y que los óxidos sintetizados por SC (0.024 y 0.049 cm<sup>3</sup>/g). En el último caso el menor volumen de poros medido puede atribuirse al sinterizado del material por las elevadas temperaturas de síntesis alcanzadas durante la combustión.



**Figura 3.1.** Distribución de tamaño de poros de los óxidos sintetizados.

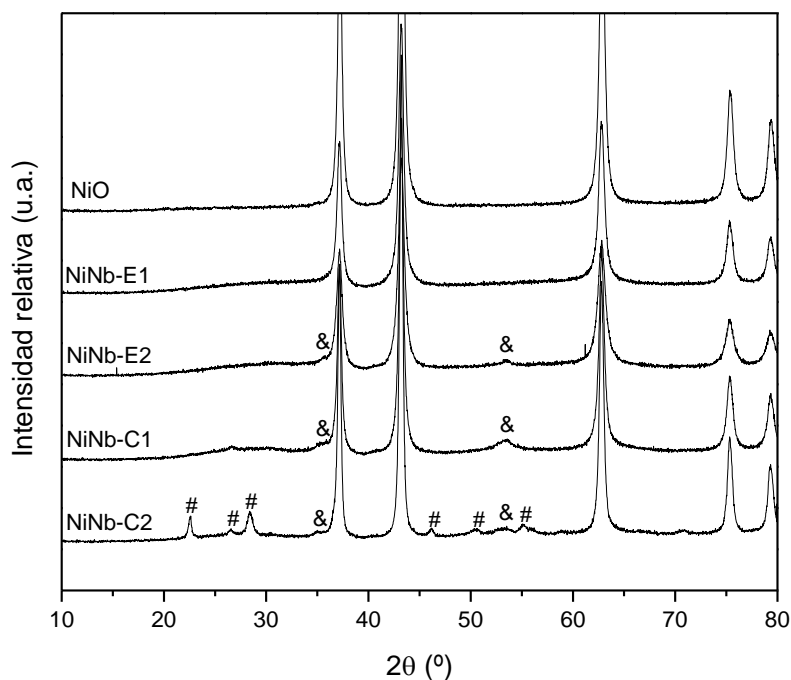
De acuerdo a la clasificación de poros de la IUPAC, los materiales cuyos poros tienen un radio comprendido entre 10 y 250 Å se clasifican como mesoporosos, y los que tienen poros de radio superior a 250 Å son macroporos. La distribución de tamaño de poros de los óxidos preparados se encuentra en la región de meso y macroporos (Figura 3.1). Puede observarse en las distribuciones obtenidas para los catalizadores preparados por ME que el volumen de poro para cada radio es mayor respecto del medido en las muestras SC. El óxido de níquel presentó macroporos en una proporción mayor que el resto de las muestras.

### 3.2.2 Perfiles de difracción de rayos X

Los difractogramas DRX obtenidos para los óxidos mixtos y para NiO se muestran en la Figura 3.2. Para las muestras NiNb-E1, -E2 y -C1, se observaron picos en las mismas posiciones que en el difractograma del óxido de níquel, correspondientes a una fase similar al NiO, y una banda amplia desde  $2\theta = 20$  hasta  $35^\circ$  indicando la presencia de una fase amorfa rica en Nb. En la muestra NiNb-C2 se observó la presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalina y pequeñas cantidades de la fase cristalina NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (niobato de níquel). La presencia de niobia cristalina en NiNb-C2 puede atribuirse a hecho de que esta fase se encontraba presente en uno de los precursores empleados en la síntesis de esta muestra, y al no producirse su disolución durante la preparación de NiNb-C2, fue detectada en los perfiles de DRX. El niobato de níquel es inactivo en la reacción de DHO de etano, y su formación es difícil de evitar dado que es la fase termodinámicamente estable a la temperatura de síntesis. Señales muy débiles correspondientes a NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> fueron identificadas en la muestras NiNb-E2, -C2 y -C1.

Los tamaños de partícula y parámetros de red han sido incluidos en la Tabla 3.2. El parámetro de red fue de 4.1944 Å para NiO, mientras que todos los óxidos mixtos preparados presentaron valores menores. El decrecimiento en el tamaño de la celda unidad del NiO fue atribuido a la posible sustitución de Ni<sup>2+</sup> por Nb<sup>5+</sup> en la red cristalina del óxido de níquel (Heracleous y Lemonidou, 2006). El proceso de sustitución requiere que los radios iónicos de los cationes involucrados sean similares (0.69 Å Ni<sup>2+</sup> para y 0.64 Å para Nb<sup>5+</sup>). Como el radio iónico de los cationes Nb<sup>5+</sup> es inferior al de los iones Ni<sup>2+</sup> del NiO, la sustitución produce una contracción de la celda unidad y la consecuente disminución del parámetro de red.

Esta sustitución daría lugar a la formación del óxido mixto, cuyo perfil de difracción de rayos X correspondería a la fase similar a la de NiO observada en los patrones de DRX de las muestras. El proceso de sustitución es responsable de la reducción de la no-estequiometría y de las vacancias catiónicas del óxido de níquel y, consecuentemente, de la reducción de las especies de oxígeno no-selectivas.



**Figura 3.2.** Perfiles DRX de los catalizadores estudiados.  
Ref.: (#)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (&)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

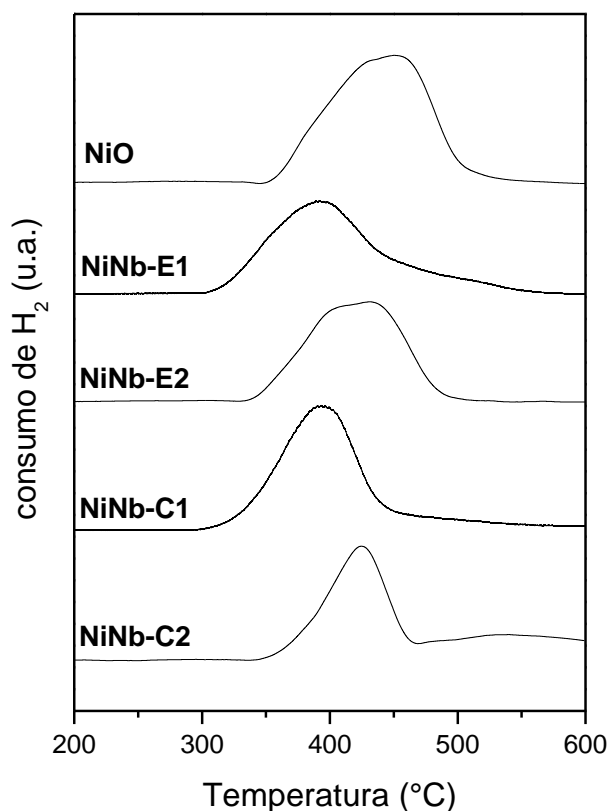
Los tamaños de cristalita medidos en los catalizadores preparados se encuentran en el orden de los nanómetros. En este tipo de materiales, el tamaño promedio de las cristalitas puede ser determinado a partir del ensanchamiento que se produce en los picos de difracción de rayos X. Para las muestras preparadas por ME los tamaños de cristalita fueron menores que los presentados por NiO y por los sólidos SC. Por otro lado, NiNb-C2 y NiO exhibieron tamaños de cristalita similares (45 y 46 Å, respectivamente). Como se mencionó anteriormente, la adición de niobio inhibe la cristalización del óxido de níquel. En el caso de la muestra NiNb-C2, el niobio se encuentra fundamentalmente en la forma de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , compuesto que está relativamente segregado y en consecuencia el efecto inhibitorio del crecimiento es menos notorio y la cristalización de NiO en esta muestra ocurre con mayor libertad, generando cristales más grandes, como en el caso del óxido de níquel puro.

### 3.2.3 Reducción de los óxidos a temperatura programada

Los perfiles TPR de los óxidos mixtos y del NiO como referencia, se muestran en la Figura 3.3. El óxido de níquel puro presenta un perfil con un consumo máximo de  $\text{H}_2$  a 450 °C. Las muestras que contienen Nb mostraron un desplazamiento en el pico hacia menores temperaturas de reducción, en concordancia con lo reportado en la literatura. NiNb-E1 y

NiNb-C1 exhibieron el más alto consumo de hidrógeno a 400 °C y en el caso de NiNb-E2 y NiNb-C2, el máximo consumo fue a los 430 °C. Este desplazamiento de 20-50 °C hacia menores temperaturas sería explicado por el hecho de que la presencia de niobio en la red del óxido de níquel produce un debilitamiento de los enlaces Ni-O-Ni, por lo que el oxígeno puede ser removido a menores temperaturas que el NiO puro (Heracleous y Lemonidou, 2006).

Las muestras Ni-Nb-O preparadas por SC mostraron picos relativamente angostos, respecto de los observados en los óxidos mixtos preparados por ME. Para NiNb-E1, el pico se extiende hasta aproximadamente 600 °C. Este hombro, que no está presente en el óxido de níquel puro y se extiende hasta altas temperaturas, fue atribuido a la reducción de enlaces heterogéneos Ni-O-Nb, y no está asociado a la reducción de enlaces Nb-O-Nb debido a que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es irreducible bajo las condiciones empleadas en los ensayos de TPR. Una parte del consumo de hidrógeno observado a altas temperaturas se debe posiblemente a la reducción de la fase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, la que ocurre cerca de los 480 °C (Pengpanich et al., 2007).



**Figura 3.3.** Perfiles TPR de los catalizadores preparados.

Los consumos de hidrógeno durante la reducción de los catalizadores y las temperaturas de máximo consumo se muestran en la Tabla 3.3. El consumo específico de H<sub>2</sub> de las muestras fue determinado en relación al consumo de NiO, y se normalizó con el contenido de níquel (Ni/(Nb+Ni)). Los consumos específicos fueron similares en todas las muestras, indicando que el consumo de H<sub>2</sub> responde principalmente al contenido de níquel.

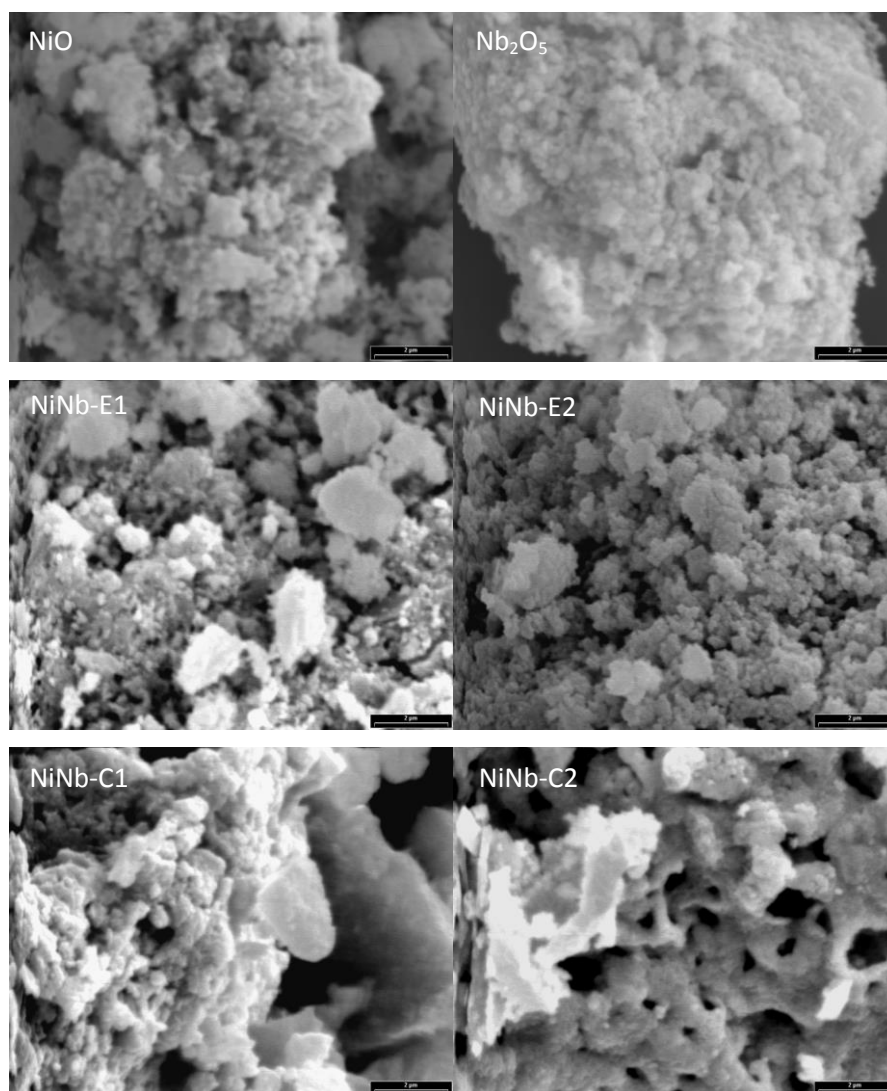
**Tabla 3.3.** Picos de reducción y consumos de H<sub>2</sub> de los óxidos.

	Temperatura de máximo consumo de H <sub>2</sub> (°C)	Consumo específico de H <sub>2</sub> (%)*
NiO	450	100
NiNb-E1	400	99
NiNb-E2	430	100
NiNb-C1	400	100
NiNb-C2	430	102

$$* \text{ Consumo específico de H}_2 = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ de la muestra}}{\text{Contenido de Ni de la muestra}} \times \frac{1}{\text{Consumo de H}_2 \text{ de NiO} / \text{Contenido de Ni de NiO}}$$

### 3.2.4 Morfología de la superficie de las muestras

Las micrografías SEM de los catalizadores preparados se muestran en la Figura 3.4. Las muestras sintetizadas por ME (NiNb-E1 y NiNb-E2) presentaron una morfología similar a la del óxido de níquel, mostrando agrupamiento de partículas pequeñas y una textura porosa. Las muestras sintetizadas por SC mostraron una estructura más compacta y menos porosa, debido posiblemente al sinterizado de la muestra por las elevadas temperaturas de síntesis. En la muestra NiNb-E1 se observan agregados de partículas con tamaños en el orden de las micras o inferiores, en concordancia con lo observado con la técnica de difracción láser (Capítulo 4).

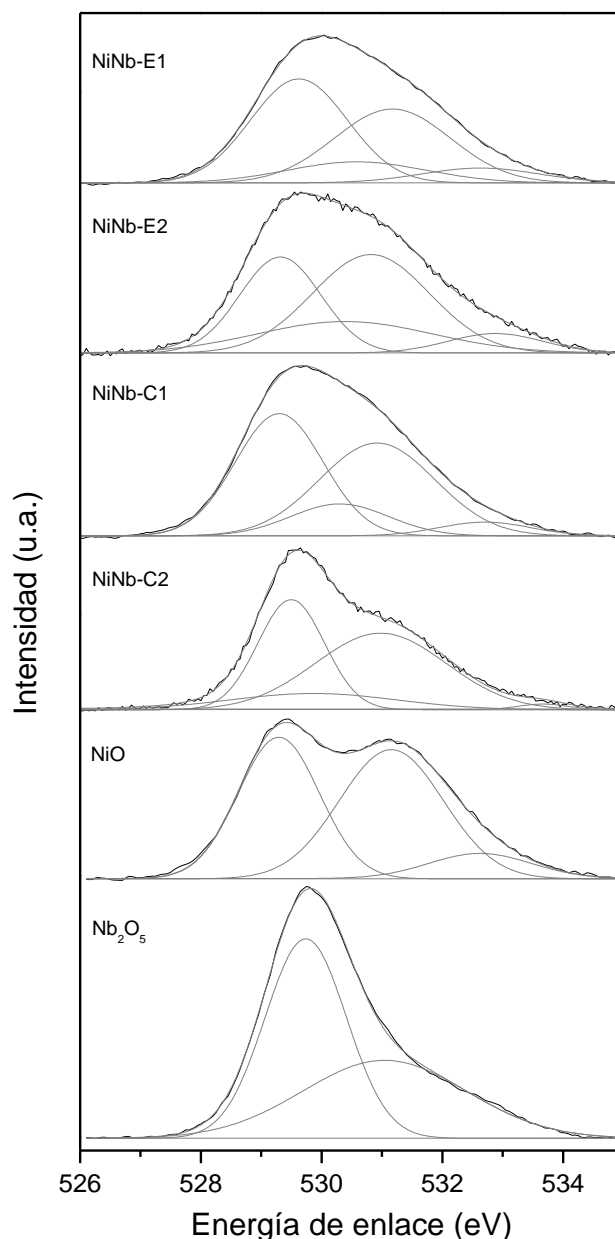


**Figura 3.4.** Micrografías SEM de los catalizadores y compuestos de referencia (niobia y óxido de níquel).

### 3.2.5 Análisis superficial por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Los resultados cuantitativos de los estudios por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se muestran en la Tabla 3.2. Los valores de composición superficial fueron estimados de las señales Ni 2p y Nb 3d, utilizando los factores de corrección de sensibilidad apropiados. Como se muestra, la relación atómica superficial Nb/Ni fueron similares a las relaciones determinadas por ICP, excepto para la muestra NiNb-C2. En este caso, la composición de Nb fue menor que la obtenida por análisis químico. Esto puede ser consecuencia del uso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como reactivo. Es posible que las partículas de niobia, al no solubilizarse durante la síntesis de NiNb-C2, produzcan una menor dispersión de Nb en la superficie del catalizador.

Los espectros de la región O 1s de las muestras (Figura 3.5) fueron utilizados para identificar las diferentes especies de oxígeno coexistentes en la superficie de los catalizadores. Los espectros fueron deconvolucionados en cuatro picos. Estos fueron asignados a especies  $O^{2-}$  de la red cristalina enlazados a  $Ni^{2+}$  en 529.3-529.8 eV (Langell et al., 1994) y a  $Nb^{5+}$  en 530.0 eV (Stosic et al., 2012; Francisco et al., 2004). La señal a los 531 eV fue atribuida a oxígeno de  $CO_3^{2-}$  (Ferreira et al., 2013), de grupos  $OH^-$  enlazados a cationes de Ni o Nb (Langell et al., 1994; Carley et al., 1983), y a átomos de oxígeno adyacentes a vacancias de Ni (Payne et al., 2012). Esta última asignación, en donde se atribuye el pico en cuestión a los defectos del cristal de NiO, se ha señalado como la más probable respecto del resto de las alternativas. Sin embargo, se ha observado la contribución de carbonatos superficiales en NiNb-E2, dado que estas especies fueron detectadas a través de espectroscopía Raman (Sección 3.2.6). Los picos a mayores energías de enlace (531.5~532.5 eV) fueron atribuidos a contaminación orgánica en NiO (Payne et al., 2012) y a especies  $O^-$  (Roberts y Smart, 1984). La muestra NiNb-C2 exhibió diferencias respecto del resto de los catalizadores sintetizados. En particular, se observó una disminución en la intensidad del pico centrado en 530 eV, correspondiente a  $O^{2-}$  de red enlazado a  $Nb^{5+}$ . La disminución de esta señal se debe a la menor concentración superficial de niobio observada en esta muestra.

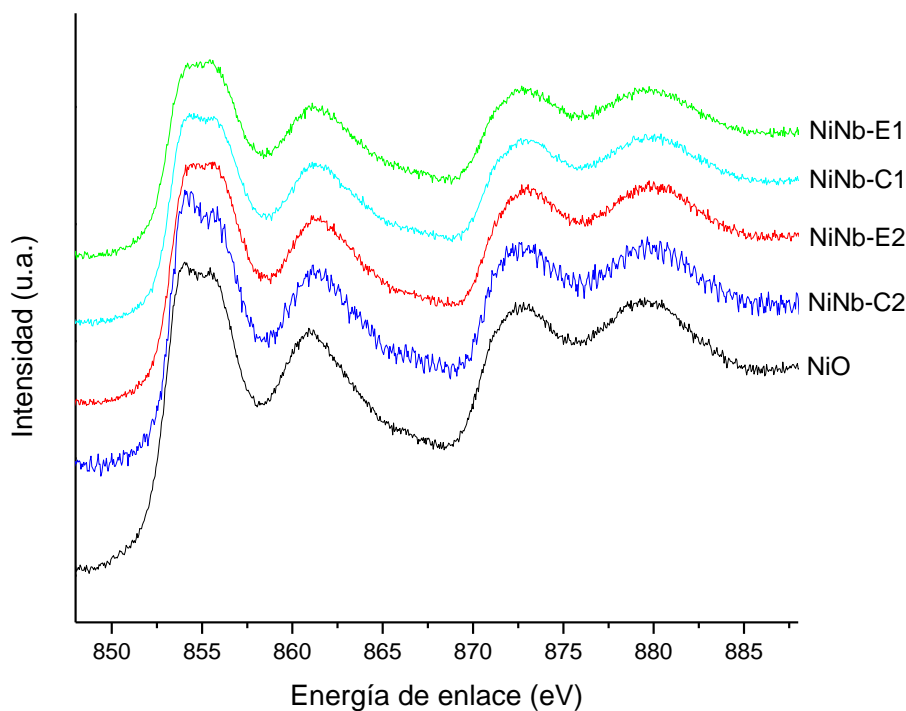


**Figura 3.5.** Espectro XPS de la región O 1s para los catalizadores sintetizados y compuestos de referencia.

La Figura 3.6 presenta el espectro XPS de la región Ni 2p de los catalizadores estudiados. El desdoblamiento en multipletes de  $\text{Ni}^{2+}$  produce dos señales en la región  $2p_{3/2}$  a 854 y 855.5 eV y un pico ancho en la región  $2p_{1/2}$  a 873 eV. El resto del espectro está dominado por una estructura de líneas satélites, con máximos a 861 y 879.5 eV (Langell et al., 1994). La asignación del pico a 855.5 eV, hombro en el lado de mayor energía de enlace del pico principal, no ha sido única en diferentes reportes en la literatura. Esta señal ha sido atribuida a especies  $\text{Ni}^{3+}$  (Uhlenbrock et al., 1992; Oswald y Bruckner, 2004). Sin embargo, otros autores

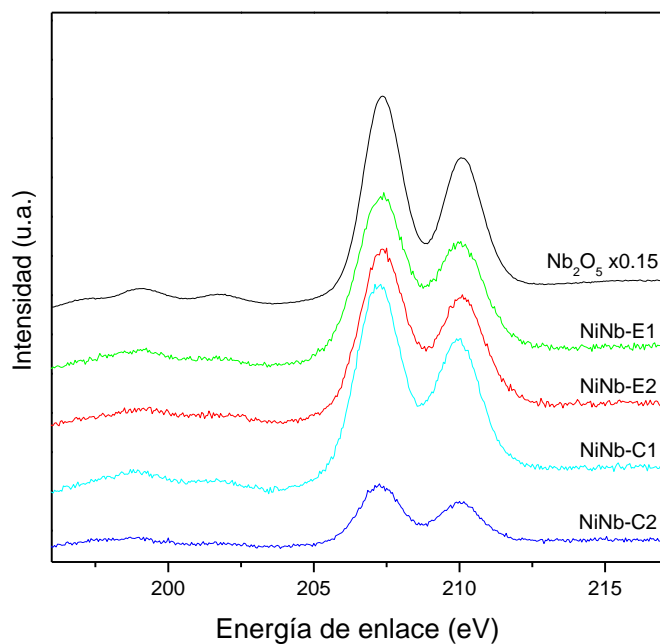


proponen que la línea principal y su hombro son intrínsecos del óxido de níquel y no son el resultado de defectos (van Veenendaal y Sawatzky, 1993). Debido a que la atribución de este pico es controversial, la leve disminución en la intensidad de esta señal observada en NiNb-C2 no pudo ser relacionada con posibles variaciones en la concentración de las especies  $\text{Ni}^{3+}$ .



**Figura 3.6.** Espectro XPS de la región Ni 2p de los catalizadores estudiados y NiO.

Los espectros Nb 3d de los óxidos mixtos y del compuesto de referencia  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presentaron dos componentes spin-orbital (Figura 3.7), Nb  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , con energías de enlace de 207.3 y 210.1 eV, respectivamente (Francisco et al., 2004; Marco et al., 1997). Se observó una disminución de intensidad de las señales correspondientes a NiNb-C2. La menor concentración superficial de niobio en esta muestra puede deberse a que Nb no se encuentra disperso en la superficie en la misma magnitud que el resto de los catalizadores, sino que parte de este elemento se encuentra formando cristales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , según lo observado por DRX (Figura 3.2).



**Figura 3.7.** Espectro XPS de la región Nb 3d de los catalizadores estudiados y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 3.2.6 Estudio por espectroscopía Raman

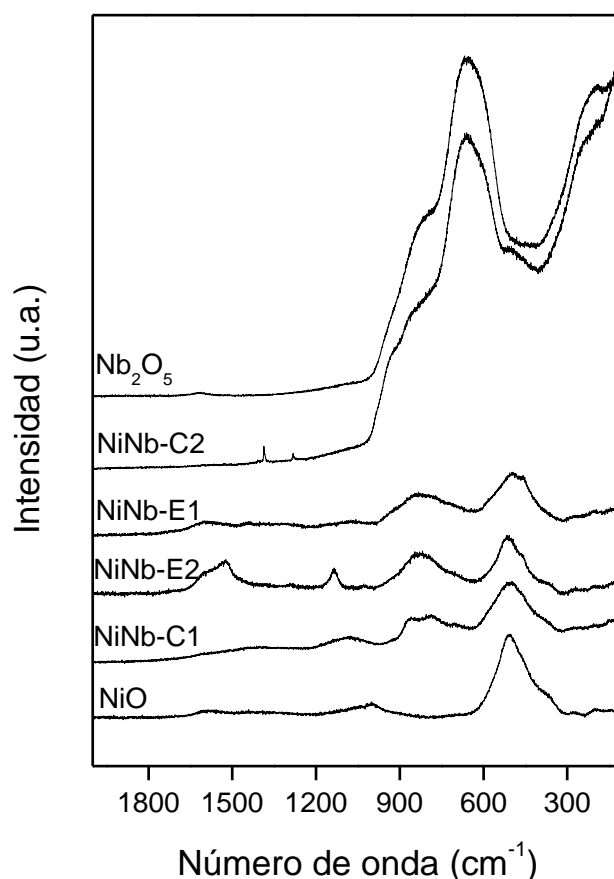
La Figura 3.8 muestra el espectro Raman de los catalizadores Ni-Nb-O y de los óxidos puros. El compuesto de referencias  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  generalmente posee una estructura  $\text{NbO}_6$  octaédricamente coordinada, la cual se encuentra distorsionada en diferente medida, dependiendo si el poliedro comparte vértices o aristas. En el espectro de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (pretratado térmicamente como los óxidos mixtos ME), la banda aguda cerca de los  $660\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a las vibraciones del octaedro  $\text{NbO}_6$  levemente distorsionado (Jehng et al., 1991; Graça et al., 2013; Guerrero-Pérez et al., 2003), típicas de la fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta fase contiene estructuras octaédricas y bipirámides pentagonales, y se produce luego de tratamientos térmicos a  $300\text{-}500\text{ °C}$  (Nowak y Ziolek, 1999). La banda a  $770\text{ cm}^{-1}$  está relacionada al modo de estiramiento simétrico y antisimétrico del enlace Nb-O-Nb, y los modos de flexión asociados aparecen en la región de bajo número de onda a los  $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  (Jehng et al., 1991).

El espectro de NiO puro presenta picos Raman debido al modo de estiramiento Ni-O a  $515\text{ cm}^{-1}$  (modos TO y LO) y cerca de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (modo 2LO) (Nkosi et al., 2013). El hombro a  $400\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la no-estequiometría del material (Cordoba-Torresi et al., 1991). Adicionalmente, fueron detectadas señales débiles a  $690$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ , las que podrían deberse a la presencia de carbonatos superficiales (Weckhuysen, 2002). El espectro de NiNb-

C2 fue muy similar al de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, típico de la fase cristalina TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con un segundo hombro a 900 cm<sup>-1</sup>. Este hombro se debe a la pequeña concentración de sitios superficiales Nb=O luego del tratamiento térmico (Jehng et al., 1991). La banda a 500 cm<sup>-1</sup> está relacionada al modo de estiramiento del enlace Ni-O en el óxido de níquel.

La intensidad de las bandas a 515-400 cm<sup>-1</sup>, que no es nula para el NiO estequiométrico, aumenta con la no-estequiometría del óxido de níquel. Para NiNb-C1, -E1 y E2, el espectro muestra una reducción en la intensidad de estas bandas respecto del NiO puro, lo que estaría indicando una reducción en la cantidad de especies de oxígeno sobre-estequiométricas por la incorporación de Nb.

Por otro lado, la incorporación de Nb a NiO causa la aparición de la banda centrada a 840 cm<sup>-1</sup>. Esta banda es atribuida por algunos autores a vibraciones de estiramiento del octaedro NbO<sub>6</sub> levemente distorsionado en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfa (Savova et al., 2010). Sin embargo, otros reportes afirman que podría estar relacionado con enlaces puente Nb-O-Nb de especies superficiales y/o vibraciones de enlaces puente Ni-O-Nb ubicados en la superficie de la estructura de NiO (Heracleous y Lemonidou, 2006). Las bandas anchas de baja intensidad cerca de 1400 y 1500 cm<sup>-1</sup> en la muestra NiNb-E2 podrían deberse a la presencia de carbonatos superficiales monodentados (Weckhuysen, 2002).

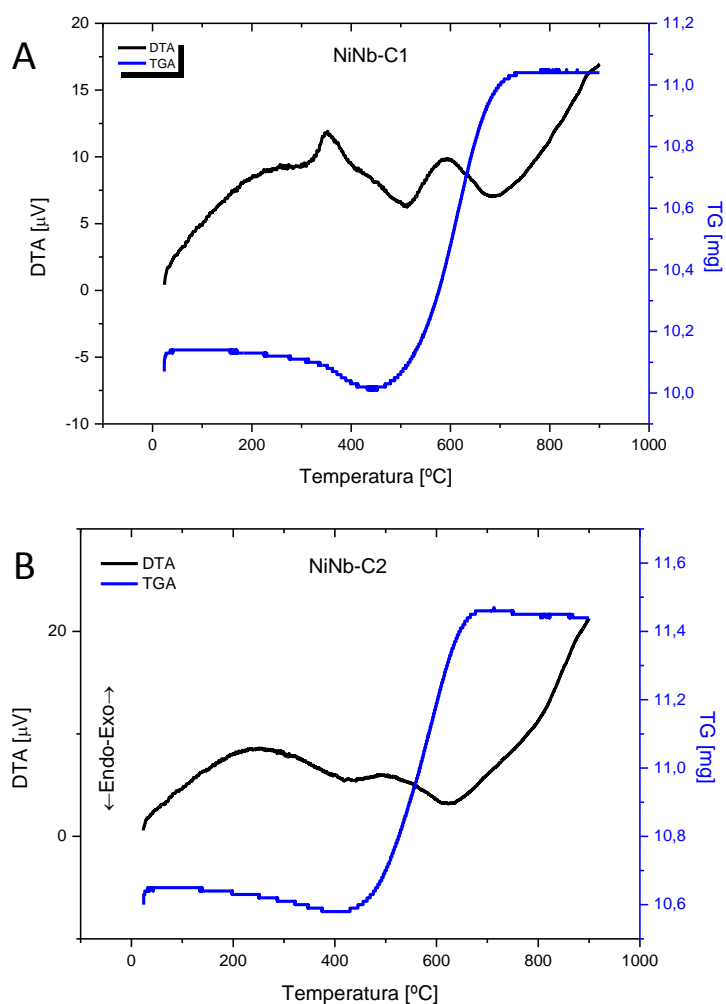


**Figura 3.8.** Espectros Raman de los catalizadores Ni-Nb-O y de los óxidos puros.

### 3.2.6 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los óxidos mixtos

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) se llevó a cabo para las muestras preparadas mediante la síntesis por combustión. El análisis fue llevado a cabo luego de la etapa de combustión espontánea, con el fin de determinar la presencia o no de residuos carbonosos, y de esta forma evaluar la posibilidad de un tratamiento de calcinación posterior a la combustión para eliminar el carbono residual. En la Figura 3.9 se muestran los análisis ATG-ATD de los óxidos mixtos. A temperaturas por debajo de 400-450 °C se observa en las curvas ATD la presencia de picos exotérmicos, acompañados de una pérdida de masa observada en la curva ATG, atribuidos a la descomposición de especies orgánicas que aún se encuentran presentes en la muestra luego de la etapa de síntesis. Los precursores de níquel y niobio, sometidos a un calentamiento en presencia de oxígeno, se descomponen a temperaturas entre 200-400 °C, proceso exotérmico que está acompañado por la pérdida de masa por formación de productos gaseosos. La síntesis por combustión, si bien procede a

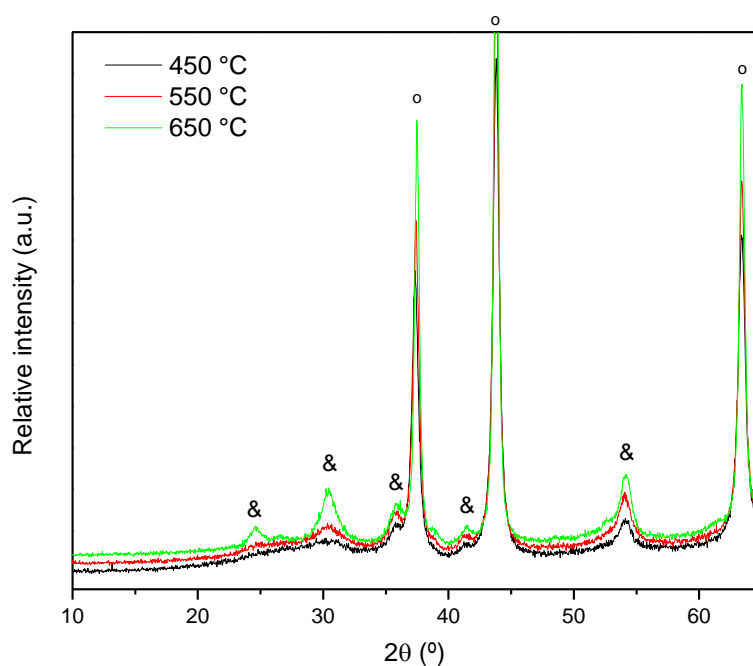
elevadas temperaturas, no elimina completamente los componentes orgánicos de los precursores, por lo que se requiere de una etapa posterior de calcinación. A temperaturas superiores a los 450 °C se produce una importante ganancia de masa, posiblemente atribuida a la incorporación de oxígeno del medio a través de la reacción con especies de níquel que no fueron oxidadas completamente durante la síntesis. No se descarta la posibilidad de formación de especies parcialmente reducidas, dado que la reacción de síntesis procede rápidamente en un medio rico en combustible (sacarosa y precursores). La ganancia de masa observada en ATG presenta simultáneamente liberación de calor, que se manifiesta como un pico en la curva ATD, lo que estaría sugiriendo que la reacción es de carácter exotérmico.



**Figura 3.9.** Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los óxidos mixtos NiNb-C1 (A) y NiNb-C2 (B).

### 3.3 Influencia de la temperatura de calcinación en las fases de los catalizadores

Con el objeto de evaluar la estabilidad de las fases presentes en los óxidos mixtos, se llevó a cabo la síntesis del catalizador NiNb-E2 a diferentes temperaturas de calcinación (450-650 °C) durante un mismo período de tiempo. Los difractogramas para esta muestra se presentan en la Figura 3.10. Se observó un aumento importante en la cantidad de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  con el incremento de la temperatura. A temperaturas por encima de los 450 °C la formación del niobato de níquel, inactivo para la reacción de DHO de etano, se ve favorecida por lo que no sería conveniente la operación en estas condiciones.



**Figura 3.10.** Efecto de la temperatura de calcinación en el catalizador NiNb-E2. Ref.: (&)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , (°) NiO.

### 3.4 Conclusiones

Se prepararon catalizadores por los métodos de evaporación y combustión, empleando distintas sales precursoras, con la relación molar Nb/Ni cercana al valor óptimo reportado en la literatura.

En todos los casos se obtuvieron óxidos con tamaños de cristal nanométrico, con áreas específicas mayores para los catalizadores preparados por el método de evaporación. Esto último es consecuencia de un tamaño de cristalito menor exhibido por estos óxidos y a la menor temperatura de síntesis requerida en el método de evaporación. Sin embargo es posible

incrementar el área específica de los catalizadores que se preparan mediante la síntesis por combustión, llevando a cabo una optimización de las condiciones operativas (por ejemplo la cantidad y tipo de combustible).

Se comprobó la existencia de un proceso de sustitución catiónica en la red del óxido de níquel, evidenciado por la disminución del parámetro de red en los preparados que contienen niobio. La contracción de la celda unidad se debe a que los cationes que  $\text{Nb}^{5+}$  que se incorporan a la red de NiO poseen un radio iónico inferior a los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  de la red.

Se observó una relativa facilidad de reducción de los óxidos que contienen Nb respecto del óxido de níquel puro, fenómeno que sería explicado por el hecho de que el niobio, al incorporarse a la red del óxido de níquel, debilita los enlaces Ni–O–Ni, por lo que el oxígeno puede ser removido a menores temperaturas que el NiO puro.

La relación atómica superficial Nb/Ni para cada óxido mixto fue similar a su correspondiente composición determinada por análisis químico, a excepción del catalizador NiNb-C2 (muestra cuyo precursor de niobio fue  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). En este caso, la composición superficial de Nb fue menor que la obtenida por análisis químico. Esto puede ser consecuencia de que una parte significativa de Nb se encuentra formando cristales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en lugar de estar disperso en la superficie.

La fase cristalina  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , inactiva en la reacción de DHO de etano, fue identificada en pequeñas cantidades en la mayoría de los óxidos mixtos preparados. Su formación es difícil de evitar dado que es la fase termodinámicamente estable a la temperatura de síntesis, e incluso a temperaturas menores. No sería posible una disminución importante en la temperatura de síntesis para evitar su formación, debido a que es necesario eliminar los componentes orgánicos de los precursores. Por otra parte, el incremento de la temperatura de calcinación por encima de 450 °C favorece el desarrollo del óxido  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , por lo que esta temperatura constituye el límite superior de la temperatura de operación, con el fin de evitar la rápida desactivación del catalizador por el crecimiento de esta fase no deseada.

### 3.5 Referencias

Carley, A., Rassias, S., Roberts, M. The specificity of surface oxygen in the activation of adsorbed water at metal surfaces. *Surface Science* 135 (1983) 35.

Cordoba-Torresi, S. I., Hugot-Le Gaff, A., Joiret, S. Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1554-1559.

Ferreira, V.J., Tavares, P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L. Ce-Doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  based catalyst for the oxidative coupling of Methane. *Catalysis Communications* 42 (2013) 50–53.

Francisco, M., Landers, R., Gushikem, Y. Local order structure and surface acidity properties of a  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  mixed oxide prepared by the sol–gel processing method. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2432–2439.

Graça, M.P.F., Meireles, A., Nico, C., Valente, M.A.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosize powders prepared by sol–gel. Structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013) 177-182.

Guerrero-Pérez, M.O., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A. Ammoxidation of propane over V-Sb and V-Sb-Nb mixed oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 4032.

Jehng, J.-M., Wachs, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. *Chemistry of Materials* 3 (1991) 100-107.

Langell, M.A., Berrie, C.L., Nassir, M.H., Wulser, K.W. Adsorption of acetic acid on hydroxylated NiO (111) thin films. *Surface Science* 320 (1994) 25.

Marco, J. F., Gancedo, J. R., Berry, F. J. The oxidation states of titanium and niobium in compounds of composition  $\text{Sn}_x\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.50$ ) : an XPS study. *Polyhedron* 16 (1997) 2957-2961.

Nkosi, S.S., Yalisi, B., Motaung, D.E., Keartland, J., Sideras-Haddad, E., Forbes, A., Mwakikungu, B.W. Antiferromagnetic–paramagnetic state transition of NiO synthesized by pulsed laser deposition *Applied Surface Science* 265 (2013) 860-864.

Nowak, I., Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 99 (1999) 3603–3624.

Oswald, S., Bruckner, W. XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films. *Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 17–22.

Payne, B.P., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S. Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185 (2012) 159–166.



Pengpanich, S., Meeyoo, V., Rirkosomboon, T., Schwank, J. The Effect of Nb Loading on Catalytic Properties of Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> Catalyst for Methane Partial Oxidation. *Journal of Natural Gas Chemistry* 16 (2007) 227-234.

Roberts, M.W., Smart, R.T.C. The Defect Structure of Nickel Oxide Surfaces as Revealed by Photoelectron Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 80 (1984) 2957–2968.

Savova, B., Loridant, S., Filkova, D., Millet, J.M.M. Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 148–157.

Skoufa, Z., Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Unraveling the contribution of structural phases in Ni–Nb–O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* 192 (2012) 169– 176.

Stosic, D., Bennici, S., Rakic, V., Auroux, A. CeO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Catalysis Today* 192 (2012) 160-168.

Uhlenbrock, St., Scharfschwerd, C., Neumann, M., Illing, G., Freund, H-J. The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO. *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992) 7973-7978.

Van Veenendaal, M. A., Sawatzky, G. A. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds. *Physical review letters* 70 (1993) 2459-2462.

Weckhuysen, B.M. Snapshots of a working catalyst: possibilities and limitations of in situ spectroscopy in the field of heterogeneous catalysis. *Chemical Communications* 2 (2002) 97-110.

Zhu, H., Ould-Chikh, S., Anjum, D. H., Sun, M., Biauxque, G., Basset, J., Caps, V. Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Catalysis* 285 (2012) 292–303.

# **CAPÍTULO IV**

## **PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR ESTRUCTURADO**

---

En el presente capítulo se aplican tratamientos térmicos en atmósfera oxidante a los sustratos estructurados de acero AISI 430 con el fin de desarrollar una película de óxido superficial para el posterior anclaje de los cubrimientos catalíticos. Las capas desarrolladas son caracterizadas. Los sustratos se recubren con los óxidos mixtos de Ni-Nb mediante el método de cubrimiento por inmersión. Para ello se preparan suspensiones acuosas y se ajusta la concentración de sólidos y de aditivos. Se miden distintos parámetros de las dispersiones y se analiza la morfología, adherencia y propiedades texturales de los cubrimientos depositados.

---

<b>4.1 Introducción</b> .....	89
<b>4.2 Preparación del sustrato estructurado</b> .....	91
<b>4.2.1 Pretratamientos térmicos</b> .....	91
4.2.1.1 Ganancia de peso y variación de las propiedades de la capa de óxido superficial.....	92
4.2.1.2 Morfología de la superficie de los sustratos pretratados.....	95
4.2.1.3 Análisis de las fases presentes en los sustratos.....	98
<b>4.2.2 Estabilidad del sustrato</b> .....	99
<b>4.3 Suspensiones catalíticas</b> .....	100
4.3.1 Tamaño de partículas.....	100
4.3.2 Viscosidad y aditivos.....	101
4.3.3 Solvente y pH.....	104
<b>4.4 Cubrimientos catalíticos sobre monolitos de acero</b> .....	105
4.4.1 Proceso de cubrimiento.....	105
4.4.2 Propiedades texturales.....	108
4.4.3 Morfología de la superficie.....	109
<b>4.5 Cubrimiento de monolitos de aluminio anodizado</b> .....	110
4.5.1 Cubrimiento de los sustratos y propiedades de la capa depositada.....	112
4.5.2 Morfología superficial.....	114
<b>4.6 Conclusiones</b> .....	115
<b>4.7 Referencias</b> .....	117

## **4.1 Introducción**

Los catalizadores monolíticos son estructuras con canales angostos, paralelos y rectos o con trayectorias variables, con material catalítico depositado en las paredes de los canales. Estas estructuras han sido desarrolladas con el fin de evitar inconvenientes operativos que pueden presentar a menudo los reactores convencionales de lecho fijo, como son las distribuciones de flujo no uniforme y las altas caídas de presión en el lecho (Cybulski y Moulijn, 1998). Los soportes comúnmente utilizados para elaborar monolitos son metales y materiales cerámicos.

Los monolitos metálicos presentan ciertas ventajas frente a los cerámicos, como una mayor resistencia mecánica y conductividad térmica, una menor caída de presión y mayores densidades de celda debido a que se pueden conseguir menores espesores de pared (Avila et al., 2005). Sin embargo, comparados con los sustratos cerámicos, los soportes metálicos tienen la desventaja de ser no-porosos y de tener superficies lisas en las que resulta difícil adherir material catalítico.

Con el fin de conseguir una adecuada unión catalizador-sustrato, los sustratos metálicos se someten normalmente a tratamientos previos para mejorar las propiedades de adherencia de la superficie metálica. En particular, cuando los aceros son sometidos a tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, desarrollan una capa de óxido superficial rugosa, que permite el anclaje del material catalítico. Los aceros son las aleaciones más ampliamente utilizadas con este propósito, como es el caso de las aleaciones ferríticas que contienen aluminio. Se han reportado numerosos trabajos sobre el uso de Fecralloy, cuya composición mayoritaria es Cr 20-22%, Al 5% y el resto Fe. Cuando este material se somete a tratamientos térmicos genera una capa de rebargas de alúmina en su superficie, la cual además de permitirle soportar altas temperaturas y condiciones corrosivas, le confiere muy buenas propiedades para la adherencia de cubrimientos catalíticos (Pérez et al., 2010; Eleta et al., 2009).

También se ha empleado aluminio para preparar monolitos metálicos, cuando las temperaturas de operación son moderadas. Este metal tiene muy buenas propiedades mecánicas y térmicas, y mediante un proceso de anodizado produce una película de alúmina en su superficie con propiedades texturales adecuadas para depositar material catalítico (Burgos et al., 2000).

Los aceros inoxidable han sido empleados también en la preparación de sustratos estructurados. Los aceros inoxidable austeníticos como el acero AISI 304 desarrollan una

película rugosa de óxido a altas temperaturas, cuya morfología, integridad y homogeneidad dependen del tiempo y la temperatura de tratamiento (Martínez et al., 2009). Espumas metálicas de aceros inoxidables AISI 316 (Sang et al., 2012) y AISI 314 (Bortolozzi et al., 2013) han sido empleados como estructuras para ser recubiertas con material catalíticamente activo.

El acero inoxidable ferrítico es una alternativa atractiva respecto de los normalmente utilizados aceros austeníticos, debido a su resistencia mecánica, ductilidad y resistencia a la corrosión (Amuda y Mridha, 2009). El acero inoxidable ferrítico AISI 430 es empleado en un gran número de aplicaciones, pero a nuestro conocimiento, no hay reportes de su uso como sustrato en reactores estructurados, o al menos no se ha realizado un estudio que permita seleccionar las condiciones de pretratamiento para obtener una superficie con propiedades texturales adecuadas para aplicaciones catalíticas. Esta aleación es un material interesante para la producción de monolitos metálicos debido a que su costo no es elevado y se encuentra disponible en láminas delgadas.

Hay muchos métodos para depositar una capa de catalizador en una superficie, los cuales dependen de las propiedades de la superficie y del catalizador a depositar. Con respecto a la deposición en monolitos, el método de cubrimiento basado en suspensiones es uno de los más utilizados (Meille, 2006). El cubrimiento a partir de la inmersión del sustrato en una suspensión de partículas (dip-coating o washcoating) permite depositar catalizadores que ya han sido preparados previamente.

Los ingredientes principales de la suspensión son el polvo catalítico, un solvente y un modificador de viscosidad. Las propiedades de una suspensión pueden ser ajustadas modificando tres variables principales: (i) las propiedades de las partículas sólidas, (ii) las propiedades del solvente y (iii) la concentración de sólidos. Otras variables como pH, viscosidad, potencial zeta se considera que derivan de las anteriormente mencionadas (Ávila et al., 2005).

El catalizador estructurado que se obtiene luego de las etapas de cubrimiento debe ser térmica y mecánicamente estable, y esto puede conseguirse mediante la elección de las condiciones de secado, la selección de aditivos y las concentraciones de los componentes que permitan obtener un cubrimiento homogéneo y con buena adherencia al sustrato.

Pueden citarse distintos trabajos en los que se llevó a cabo la reacción de DHO de etano sobre reactores estructurados, como es el caso de los monolitos cerámicos con catalizadores basados en perovskitas no reducibles  $\text{LaMnO}_3$  (Donsi et al., 2002), u otros sustratos

estructurados como placas recubiertas y espumas con catalizadores de  $V_2O_5/TiO_2$  (Giornelli et al., 2007; Löfberg et al., 2011). Estas últimas confeccionadas con materiales metálicos, como espumas de acero inoxidable empleadas como soporte de sistemas Ni y Ni–Ce/ $Al_2O_3$  (Bortolozzi et al., 2014), o bien espumas de SiC para soportar óxidos multicomponente MoVTenbO (Nguyen et al., 2012).

Si bien estos reportes indican que está siendo investigada la deshidrogenación oxidativa de alcanos en sustratos estructurados, el número de trabajos publicados en este campo comparado con los artículos que tratan exclusivamente el desarrollo de nuevos catalizadores en forma de polvo es relativamente limitado. En la actualidad existe una gran cantidad de posibilidades en el diseño de reactores estructurados, en los modos de operación y en la elección de los materiales para soportar los catalizadores.

En este contexto, en primer lugar se plantea la determinación de las condiciones adecuadas para el pretratamiento térmico de monolitos de acero inoxidable ferrítico AISI 430 en atmósfera oxidante con el fin de producir una película de óxido rugosa, homogénea y bien adherida a la superficie de los sustratos estructurados. Esta aleación podría ser una alternativa a Fecralloy o los aceros inoxidables austeníticos, particularmente en ambientes oxidantes a temperaturas moderadas. Se propone estudiar las condiciones para obtener un sustrato mecánicamente estable y una superficie rugosa que permita el anclaje del catalizador. En segundo lugar, se plantea analizar diferentes alternativas de preparación de los catalizadores estructurados, adoptando el método de cubrimiento por inmersión en suspensiones que permite la deposición de catalizadores obtenidos previamente. El objetivo es depositar catalizadores muy activos y selectivos como los óxidos mixtos de Ni-Nb en sustratos estructurados, dado que la forma usual en la que se evalúa la performance de estos catalizadores es en forma particulada, y es de interés contar con las numerosas ventajas que ofrecen las estructuras monolíticas.

## **4.2 Preparación del sustrato estructurado**

### **4.2.1 Pretratamientos térmicos**

Como ya fue mencionado, es necesario realizar un pretratamiento térmico al sustrato seleccionado (acero AISI 430) con el fin de generar la rugosidad necesaria para el anclaje del catalizador. El acero AISI 430 fue calcinado en atmósfera oxidante siguiendo dos procedimientos: el primero consiste en un tratamiento a 920 °C variando el tiempo de

exposición, y el segundo consiste en variar la temperatura a un tiempo de tratamiento fijo, el cual es seleccionado a partir del primer procedimiento.

#### 4.2.1.1 Ganancia de peso y variación de las propiedades de la capa de óxido superficial

En la Figura 4.1 se muestran las estructuras monolíticas antes y después de los tratamientos térmicos. Puede observarse que las condiciones de pretratamiento generaron una película de óxido opaca sobre los sustratos.

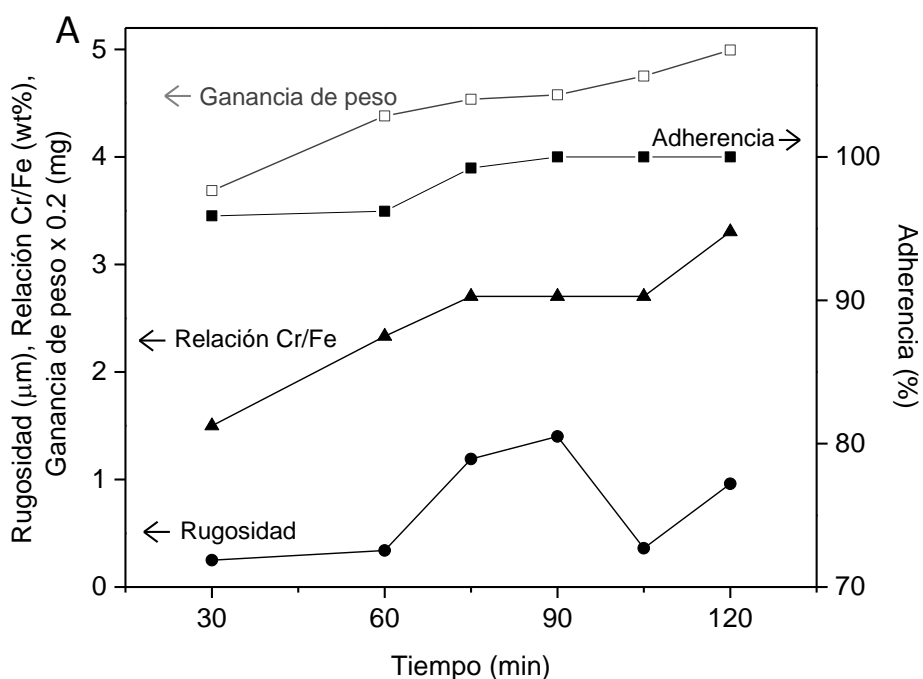


**Figura 4.1.** Fotografía de los monolitos antes y luego de los tratamientos térmicos.

Las modificaciones superficiales de las muestras durante los tratamientos térmicos fueron analizadas mediante mediciones de rugosidad, adherencia, relación Cr/Fe y ganancia de peso, de acuerdo a lo descrito en las secciones 2.4.6, 2.4.13 y 2.4.14. Los resultados obtenidos en los dos tratamientos realizados se muestran en las Figuras 4.2A y 4.2B. Puede observarse que la ganancia de peso aumenta con el incremento de la temperatura y el tiempo de exposición a la atmósfera oxidante. Este aumento de peso se debe a la formación de una película de óxido con elevado contenido de cromo sobre la superficie del sustrato. Como ya se ha reportado en la sección 2.2, los principales componentes del acero inoxidable ferrítico AISI 430 son Fe y Cr. La formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a partir del Cr presente en la aleación es un proceso energéticamente más favorable que la oxidación de Fe, por lo que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es el óxido más estable. En condiciones como las empleadas en los tratamientos térmicos efectuados, Cr tiene la suficiente movilidad para segregarse hacia la superficie y combinarse con el oxígeno (Greyling y Roux, 1984).

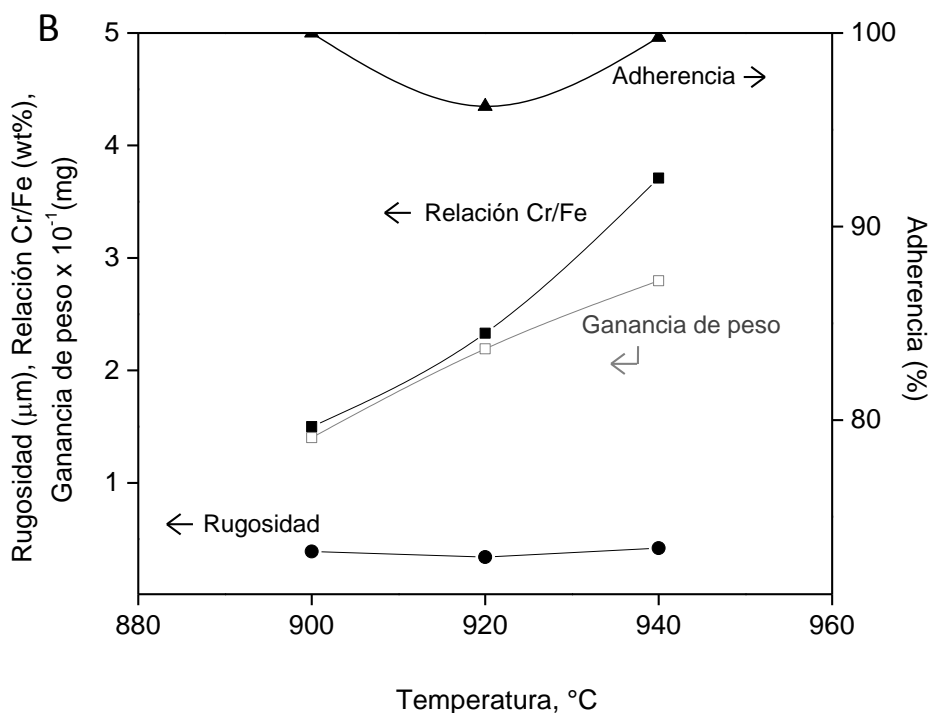
La cantidad de óxido generado aumenta al incrementar el tiempo de tratamiento a temperatura constante. En efecto, a 920 °C el peso del sustrato metálico luego del tratamiento térmico de 120 min fue un 35% más alto que aquel obtenido para el tratamiento a 30 min (Figura 4.2A). Se observa que hasta los 90 min, la curva de la ganancia de peso presenta un comportamiento parabólico típico para oxidaciones a elevada temperatura de aleaciones de este tipo (Hay et al., 1970; Ebrahimifar y Zandrahimi, 2011; Ishiguro y Homma, 1981). El crecimiento aproximadamente lineal que se verifica a tiempos mayores corresponde al mecanismo de “oxidación catastrófica” (*breakaway corrosion*), normalmente atribuido a fallas mecánicas en la película de óxido (Shreir, 1976).

Para un tiempo de oxidación constante, el incremento de temperatura generó una mayor cantidad de óxido lo cual se refleja en el aumento de la ganancia de peso (Fig. 4.2B).



**Figura 4.2.** A) Variación de las propiedades de la capa de óxido formada a 920 °C a diferentes tiempos de tratamiento





**Figura 4.2.** B) Variación de las propiedades de la capa de óxido formada a 60 min para diferentes temperaturas de tratamiento.

La concentración de Cr en la superficie aumenta con el tiempo de calcinación (Figura 4.2A), indicando la oxidación preferencial de Cr con respecto a Fe. Este enriquecimiento de Cr fue evidente en todos los casos estudiados. La relación Cr/Fe en la superficie de los sustratos oxidados fue 7 a 16 veces mayor que la de la aleación sin tratamiento (esta última posee una relación Cr/Fe de ~0.19).

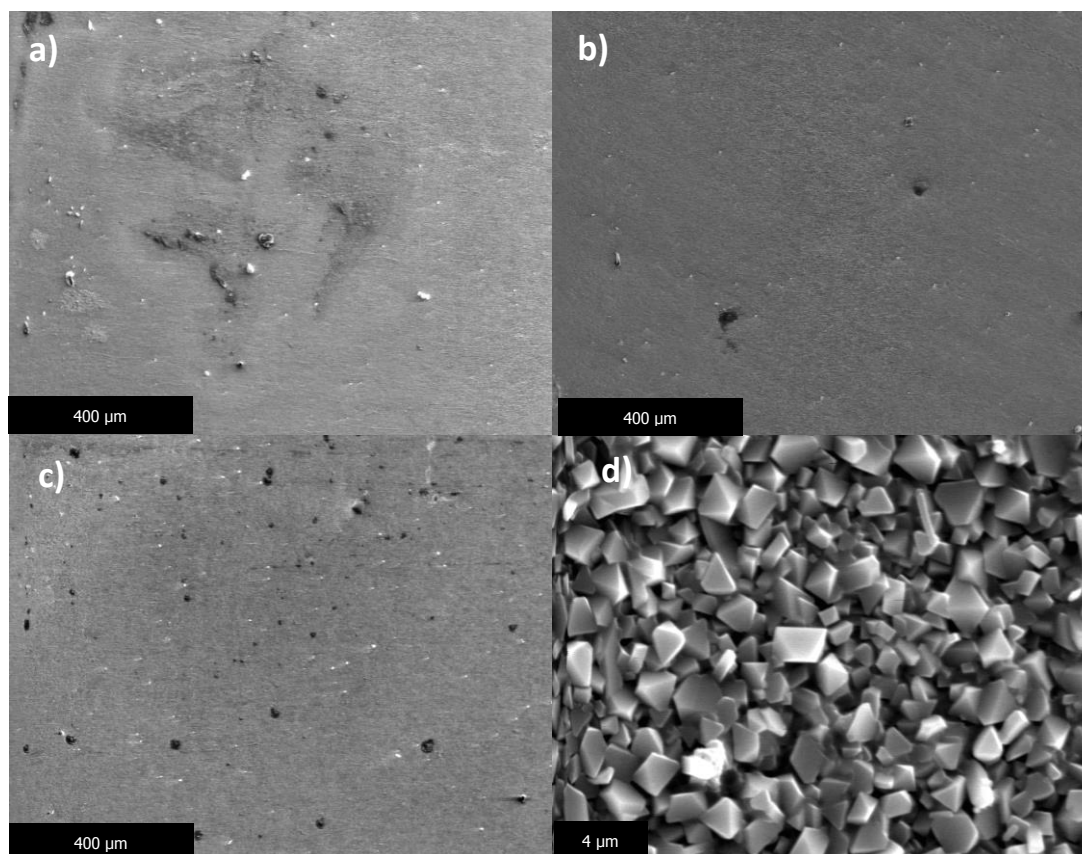
Para los tratamientos a temperatura constante de 920 °C, la máxima rugosidad superficial fue observada para tiempo de exposición de 90 min (Figura 4.2A) mientras que la adherencia aumentó hasta ~75 min y luego permaneció prácticamente constante.

Cuando la temperatura de calcinación se incrementó para un tiempo constante de 60 min, la cantidad de óxido formada y la concentración superficial de Cr aumentaron, como se muestra en la Figura 4.2B. Como se mencionó anteriormente, el incremento observado en el contenido de Cr superficial es el resultado del incremento en la movilidad del Cr.

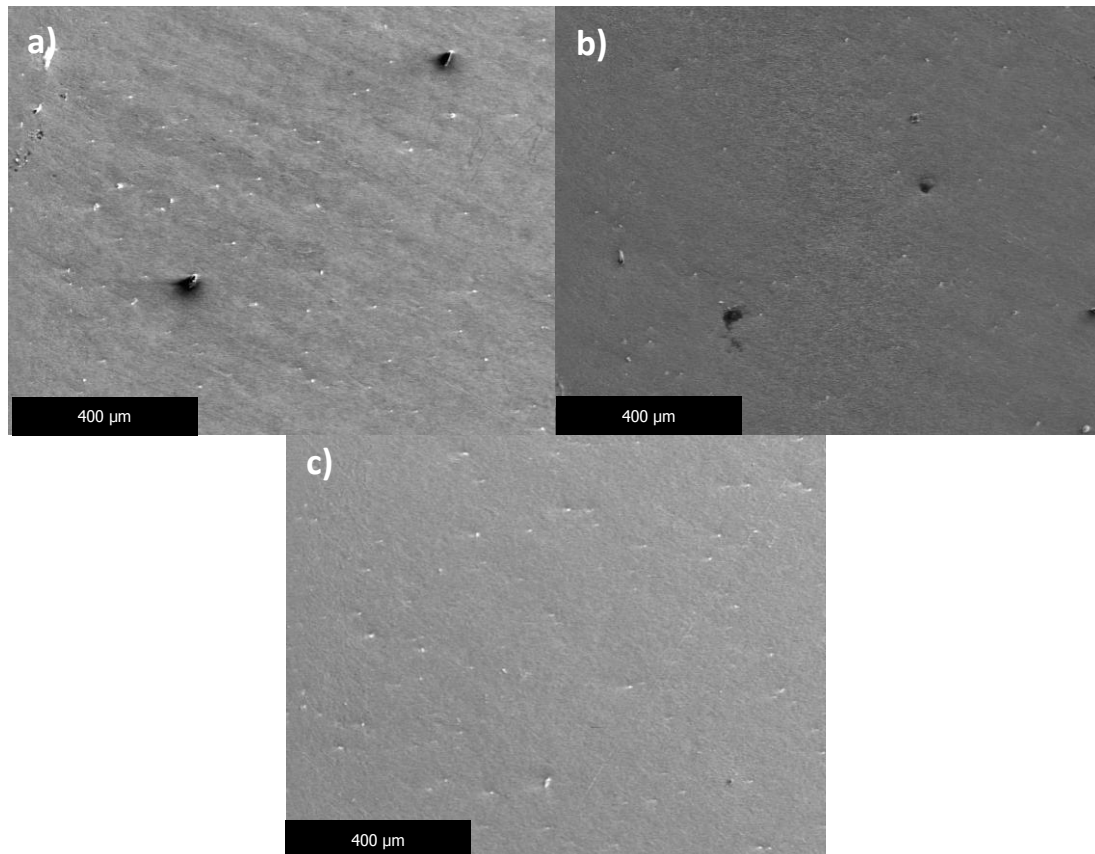
Para las distintas temperaturas estudiadas, no se observaron variaciones significativas en la rugosidad, mientras que la adherencia presentó un mínimo a 920°C.

## 4.2.1.2 Morfología de la superficie de los sustratos pretratados

Las características de la morfología superficial de los sustratos pretratados se muestran en las micrografías SEM (Figuras 4.3 y 4.4). La Figura 4.3 corresponde a las muestras tratadas a 920 °C durante distintos tiempos de exposición mientras que la Figura 4.4 muestra las micrografías del sustrato tratado durante 60 min a distintas temperaturas.



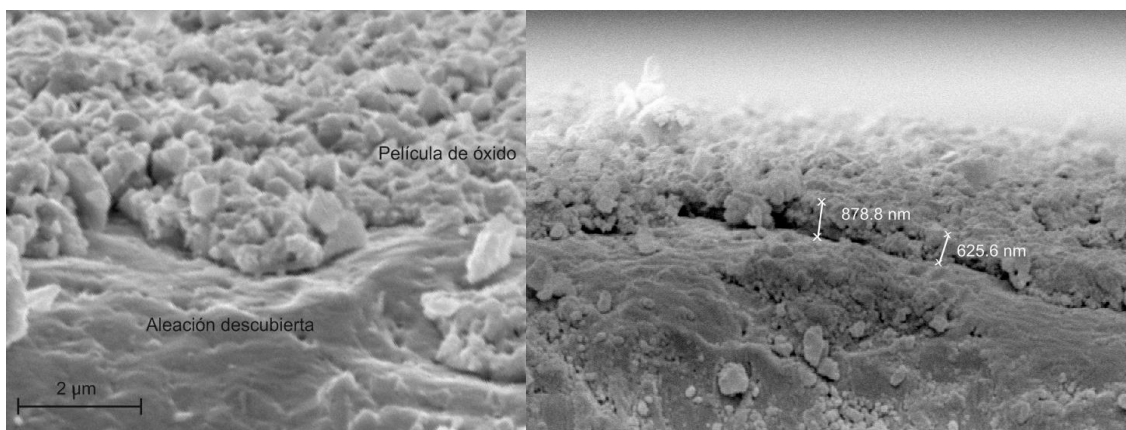
**Figura 4.3.** Imágenes SEM de la capa de óxido formada en el acero ferrítico luego de tratamientos térmicos a 920 °C durante a) 30 min, b) 60 min, y c) 90 min. d) Micrografía de los cristales de óxido formados.



**Figura 4.4.** Imágenes SEM de la capa de óxido formada en el acero ferrítico luego de tratamientos térmicos durante 60 min a a) 900 °C, b) 920 °C, y c) 940 °C.

Como puede verse en las micrografías SEM, los sustratos desarrollan cristales de óxido orientados al azar sobre su superficie bajo los distintos tratamientos oxidantes (Figura 4.3d). De acuerdo a reportes previos, cuando los aceros AISI 430 son tratados bajo condiciones oxidantes a elevada temperatura desarrollan cristales correspondientes a espinelas que contienen Cr, Fe y Mn, y debajo de esta capa de espinelas se forma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Hay et al., 1970; Rufner et al., 2008).

Cuando el tiempo de tratamiento fue mayor a 75 min a una temperatura constante de 920 °C, se observó la formación de ampollas en la capa de óxido (Figura 4.3c). Las ampollas se producen durante el enfriamiento debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del metal base y la capa de óxido (Martinez et al., 2009).



**Figura 4.5** Cortes transversales de la capa de óxido formada sobre los sustratos.

Los resultados obtenidos a diferentes tiempos a 920 °C indican que el tratamiento más apropiado fue el de 60 min, debido a que la superficie presentó la mayor homogeneidad superficial.

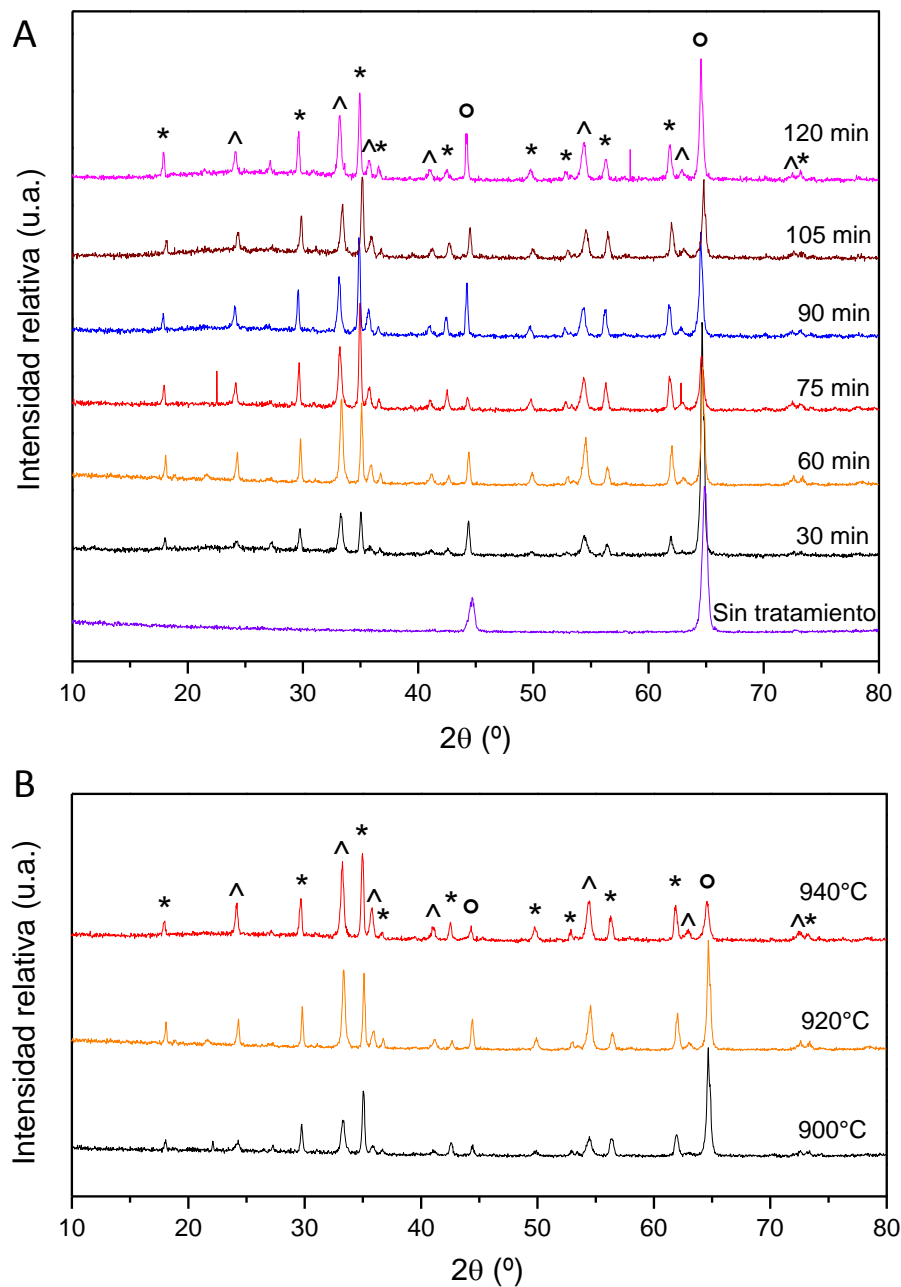
El espesor la película de óxido superficial formada sobre los sustratos se muestra en la Figura 4.5. Este espesor fue en general inferior a 1 µm.

Las mejores características superficiales observadas en la capa de óxido a través de SEM correspondieron al tratamiento a 940 °C (Figura 4.4). A esta temperatura de calcinación, si bien no se observó un incremento significativo en la rugosidad se obtuvo una muy buena adherencia de la capa de óxido (99.8%) (Figura 4.2B), resultando en una superficie adecuada para depositar la película catalítica.

En base a lo expuesto, se optó por emplear el tratamiento térmico a 940 °C durante 60 min para pretratar los sustratos metálicos. Como se expondrá posteriormente en este trabajo, la rugosidad obtenida bajo este tratamiento es suficiente para permitir una elevada adherencia del cubrimiento catalítico.

## 4.2.1.3 Análisis de las fases presentes en los sustratos

Los difractogramas del acero inoxidable ferrítico AISI 430, tratado térmicamente a 920 °C durante distintos tiempos de exposición, se presentan en la Figura 4.6A.



**Figura 4.6.** Perfiles DRX de los sustratos AISI 430 variando A) tiempo de tratamiento a 920 °C y B) temperatura de tratamiento a tiempo constante 60 min. Ref.: \* espinelas (Cr,Fe, y/o Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ^ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ° aleación base.

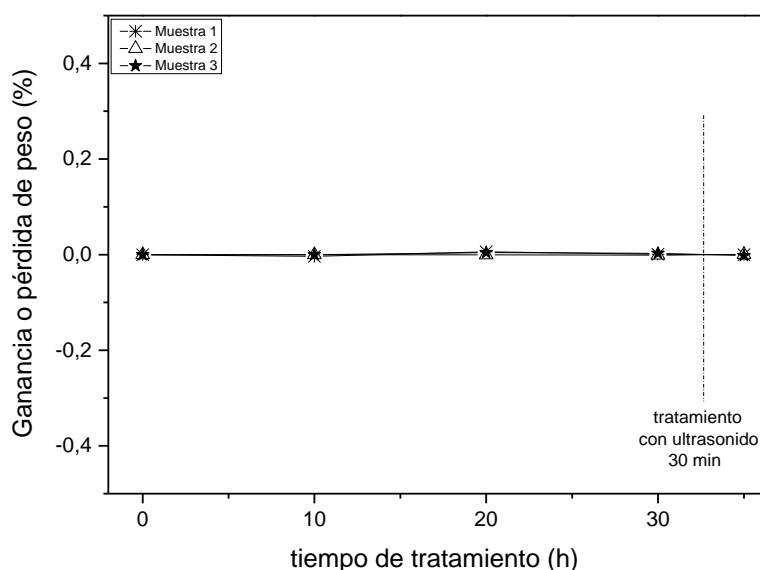
Para la muestra sin tratamiento se observan dos señales a  $2\theta$  44.7 y 64.9, las que son características de esta aleación ferrítica. Las muestras tratadas presentan señales que

corresponden a espinelas  $(\text{Cr,Fe, y/o Mn})_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y a la aleación base (Rufner et al, 2008). En el caso del acero tratado por 30 min, las señales correspondientes a las espinelas y a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presentaron menores intensidades comparadas con aquellas observadas para el resto de las muestras. Esto indica una menor formación de estos óxidos debido al menor tiempo de exposición, lo que concuerda con la menor ganancia de peso para este tiempo de tratamiento (Figura 4.2A). Para el resto de los tiempos, las intensidades tuvieron poca variación.

Al analizar las muestras que fueron tratadas a diferentes temperaturas durante 60 min (Figura 4.6B), se observaron las mismas señales correspondientes a las espinelas, a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y a la aleación base. Puede observarse que mientras los picos de los óxidos incrementaron su intensidad con la temperatura, los picos correspondientes a la aleación base decrecieron.

#### 4.2.2 Estabilidad del sustrato

El monolito resultante del pretratamiento a  $940\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 min fue sometido a un tratamiento térmico de 30 h bajo condiciones similares a las de la reacción de deshidrogenación oxidativa con el objetivo de estudiar la estabilidad del sustrato (Figura 4.7). Con el fin de efectuar un análisis conservativo, la experiencia se llevó a cabo a la máxima temperatura a alcanzar durante la reacción ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) y a una concentración de oxígeno del 21%, con ciclos de calentamiento y enfriamiento intermedios. No se observaron cambios en la cantidad de óxido superficial, lo cual se refleja en una nula ganancia de peso. La adherencia promedio de las muestras al final de la experiencia fue de 99.9%.



**Figura 4.7.** Variación del peso de los monolitos de acero durante el tratamiento térmico en atmósfera oxidante y luego del test de adherencia.

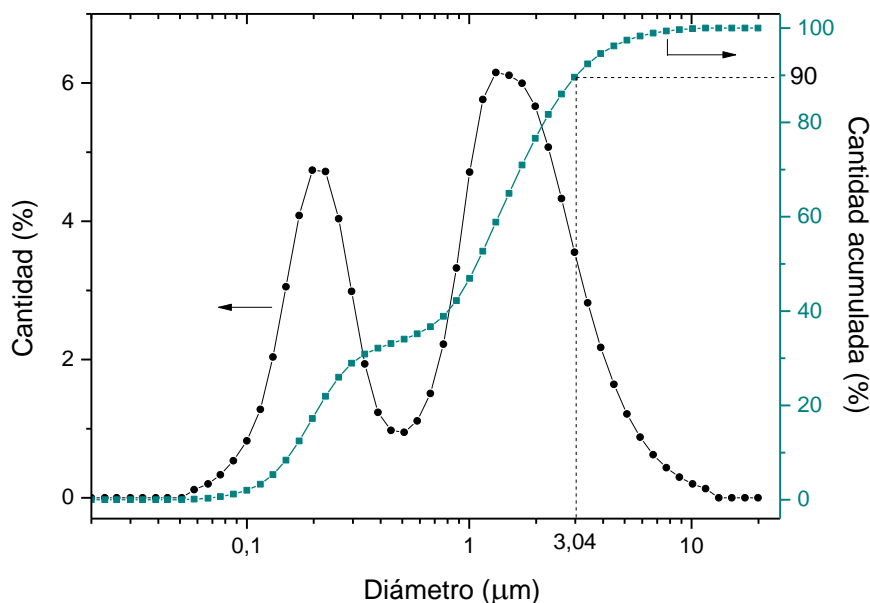
### 4.3 Suspensiones catalíticas

Para obtener un cubrimiento apropiado, en primer lugar es importante contar con una suspensión estable. La estabilidad de una suspensión está determinada por varios parámetros, tales como el tamaño de las partículas, la presencia de aditivos, el pH y la concentración de sólidos, entre otros.

En las suspensiones estables no hay sedimentación por lo que la velocidad terminal de las partículas es muy pequeña. La velocidad terminal es directamente proporcional al cuadrado del tamaño de partícula y a la diferencia en densidad entre el sólido suspendido y el fluido, y depende inversamente de la viscosidad. Por lo tanto, para mejorar la estabilidad es conveniente reducir el tamaño de partícula e incrementar la viscosidad del medio (Almeida et al., 2010).

#### 4.3.1 Tamaño de partículas

La adherencia del material catalítico al sustrato depende directamente del tamaño de partículas del polvo a depositar. Las partículas del catalizador empleado para la preparación de las suspensiones, NiNb-E1, poseen un diámetro  $d_{90}$  igual a 3.04  $\mu\text{m}$  (el 90% de las partículas de la muestra tiene un diámetro menor a 3.04  $\mu\text{m}$ ), por lo que se encuentra dentro del rango sugerido en la literatura para obtener una adherencia adecuada (Agrafiotis y Tsetsekou, 2000). Es necesario que los agregados de partículas posean un tamaño en torno a los 2-5  $\mu\text{m}$ . Cuanto más ajustado es el empaquetamiento, más fuertes son las fuerzas que se desarrollan entre partículas vecinas, fuerzas que pueden ser mecánicas o de naturaleza interfacial. Por ello, los cubrimientos formados por partículas pequeñas exhiben una mayor adherencia.



**Figura 4.8.** Distribución de tamaños de partícula del catalizador NiNb-E1.

Los óxidos mixtos empleados en la preparación de las suspensiones poseen una distribución de tamaños de partícula bimodal, como se muestra en la Figura 4.8. Puede observarse en la curva de cantidad acumulada que el 90% de las partículas se encuentran por debajo de las 3.04  $\mu\text{m}$ . En esta distribución amplia, se observa la presencia de partículas de tamaño submicrométrico; las partículas pequeñas se posicionan entre las de mayor tamaño, lo que contribuye a mejorar la adherencia (Nijhuis et al., 2001).

#### 4.3.2 Viscosidad y aditivos

La viscosidad es un parámetro normalmente utilizado para controlar la estabilidad de la suspensión. Depende de varios factores, como el tamaño de partículas, aditivos, concentración de sólidos, entre otros. Por otro lado, está relacionada con la homogeneidad de la película adherida, dado que gobierna el llenado de los canales durante la inmersión del sustrato como así también la eliminación del exceso de suspensión que permanece en los canales (Eleta et al., 2009). El comportamiento reológico de la suspensión determina además el espesor de la capa depositada. Viscosidades bajas permiten obtener cubrimientos con buena adherencia y homogeneidad, pero con bajas cargas específicas por inmersión, por lo que se requieren numerosas etapas. Por otro lado, una viscosidad alta conduce a altas cargas específicas por inmersión aunque la homogeneidad es menor, con una consecuente menor adherencia.



Los aditivos comúnmente utilizados son moléculas orgánicas como alcohol polivinílico (PVA), celulosa, ácido poliacrílico, o coloides inorgánicos como sílice, alúmina, etc. Estos compuestos tienen, entre otras funciones, la capacidad de modificar la viscosidad hasta un rango adecuado, estabilizando la suspensión y produciendo cubrimientos homogéneos (Eleta et al., 2009).

El empleo de aditivos como la sílice coloidal, tiene como finalidad mejorar la estabilidad de la suspensión por modificación de la viscosidad, y favorecer la estabilidad térmica y mecánica del cubrimiento depositado. Esto último se debe a que este tipo de ligante permanece luego de la calcinación, mejorando la adherencia de las partículas de catalizador a la superficie del sustrato.

Durante el secado de suspensiones, se generan fuerzas capilares intensas que contraen el cubrimiento sólido. Esto puede producir grietas y desprendimientos de la capa depositada. En estos casos la reducción de la tensión en la superficie puede conseguirse con el agregado de aditivos orgánicos como el alcohol polivinílico. El PVA permite controlar la velocidad de secado, disminuyendo de esta forma el agrietamiento del cubrimiento (Agrafiotis y Tsetsekou, 2002). Este aditivo también tiene influencia en las propiedades reológicas y la estabilidad de las suspensiones.

La composición de las suspensiones acuosas preparadas para cubrir los sustratos junto con la viscosidad de cada dispersión se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Composición y viscosidad de las suspensiones catalíticas empleadas en el proceso de cubrimiento por inmersión.

Suspensión	Catalizador (wt%)	Sílice coloidal (wt%)	PVA (wt%)	Viscosidad* (mPa.s)
I	10	10	3	20
II	15	10	3	25
III	30	10	2 <sup>£</sup>	28
IV	30	10	0	9 <sup>δ</sup>

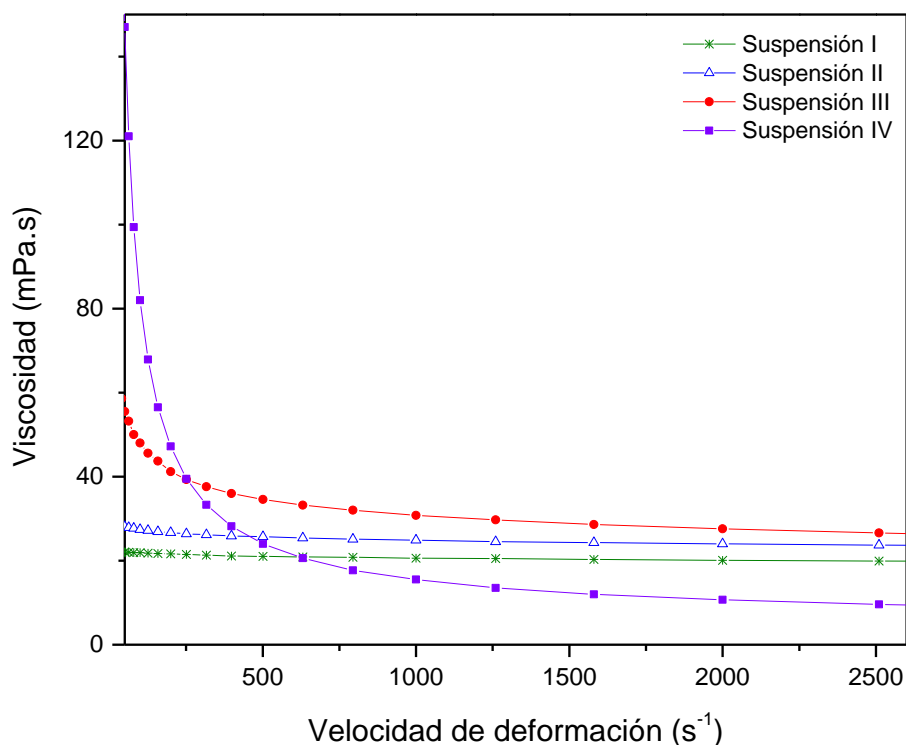
\* medida a una velocidad de deformación de  $2500 \text{ s}^{-1}$

£ concentración inferior a 3% por limitaciones de solubilidad

δ presentó un comportamiento reológico diferente.

Como se observa en la Tabla 4.2 y la Figura 4.8, la viscosidad de las suspensiones aumenta con el incremento de la cantidad de catalizador, en las preparaciones que contienen alcohol polivinílico. La viscosidad óptima oscila entre 5-30 mPa.s, según se ha propuesto en la literatura (Almeida et al., 2010), por lo que las viscosidades medidas en las suspensiones se encuentran dentro del rango sugerido. El comportamiento de las suspensiones corresponde al de un fluido no-newtoniano, con viscosidades que decrecen con el aumento de la velocidad de deformación.

La suspensión con 10% de catalizador presentó el menor valor de viscosidad respecto de las otras suspensiones que contienen PVA. No se llevaron a cabo cubrimientos con esta concentración debido a que el número de inmersiones necesarias para alcanzar la carga de catalizador deseada hubiese sido muy alto. En el caso de la suspensión IV, se observó un comportamiento diferente a elevadas velocidades de deformación, presentando una menor viscosidad que el resto. Sin embargo, el cubrimiento con esta suspensión fue llevado a cabo satisfactoriamente debido que a bajas velocidades de deformación el comportamiento de este fluido fue muy similar al de la suspensión III. El efecto de la disminución de la viscosidad por ausencia del aditivo espesante PVA se manifestó a elevadas velocidades de deformación (Figura 4.9).



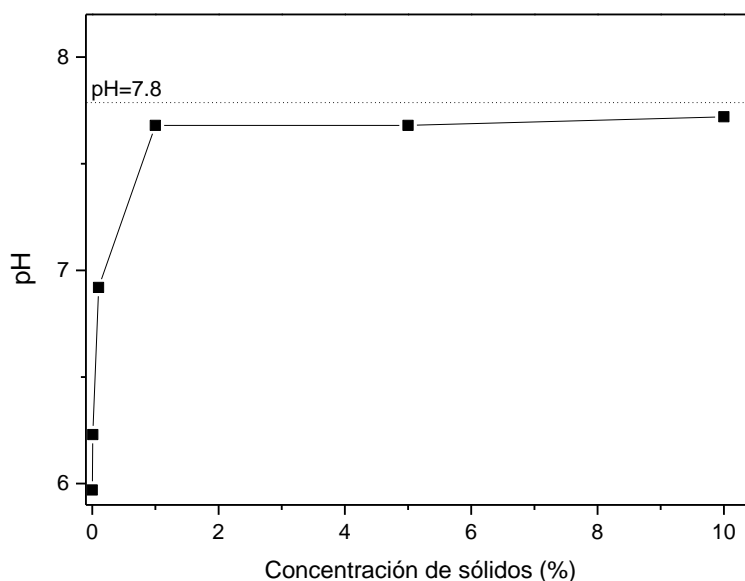
**Figura 4.9.** Viscosidad de las suspensiones preparadas en función de la velocidad de deformación.

#### 4.3.3 Solvente y pH

Las propiedades fundamentales de la suspensión, como la viscosidad y la dispersión de las partículas, puede ser modificado mediante el uso de diferentes solventes. El solvente más ampliamente utilizado para la preparación de suspensiones es el agua. Una propiedad esencial de los solventes acuosos es el pH. La acidez o basicidad de la suspensión afecta directamente la viscosidad y la estabilidad de la dispersión de partículas (Avila et al., 2005). La variación de pH modifica la polarización de la superficie de las partículas de óxido, controlando así las interacciones entre partículas. Valores de pH lo suficientemente alejados del valor de pH del punto isoeléctrico del sólido asegurarán que las partículas se repelan mutuamente y que no floculen, dado que tendrán cargas del mismo signo. El pH no solo controla la estabilidad de la suspensión al evitar la peptización-floculación, sino también la viscosidad, porque controla el tamaño de los agregados de partículas (Almeida et al., 2010).

El punto isoeléctrico del catalizador NiNb-E1, utilizado en la preparación de las suspensiones, se determinó a través de la titulación másica. El método consiste en el agregado de cantidades crecientes del sólido al agua deionizada sin presencia de electrolitos, hasta que

se encuentra un valor de pH de equilibrio, y posteriores agregados del óxido no producen variaciones de pH. Este valor de equilibrio es una estimación razonable del punto isoeléctrico (Noh y Schwarz, 1989). En la Figura 4.10 se muestran los resultados de las experiencias realizadas con suspensiones con distinta concentración de sólidos. El pH del punto isoeléctrico fue de aprox. 7.8, en concordancia con lo reportado en la literatura para el óxido de níquel (Rao y Finch, 2003). Al pH de las suspensiones (ligeramente inferior a 7), se observó una buena estabilidad en las suspensiones, por lo que no fue necesaria la acidificación del medio para evitar la floculación y precipitación de las partículas.



**Figura 4.10.** Titulación másica del óxido mixto NiNb-E1.

#### 4.4 Cubrimientos catalíticos sobre monolitos de acero

A partir de los sustratos metálicos pretratados se procedió a la preparación de los catalizadores estructurados empleando las suspensiones II y III, con un 15 y 30% de catalizador respectivamente.

##### 4.4.1 Proceso de cubrimiento

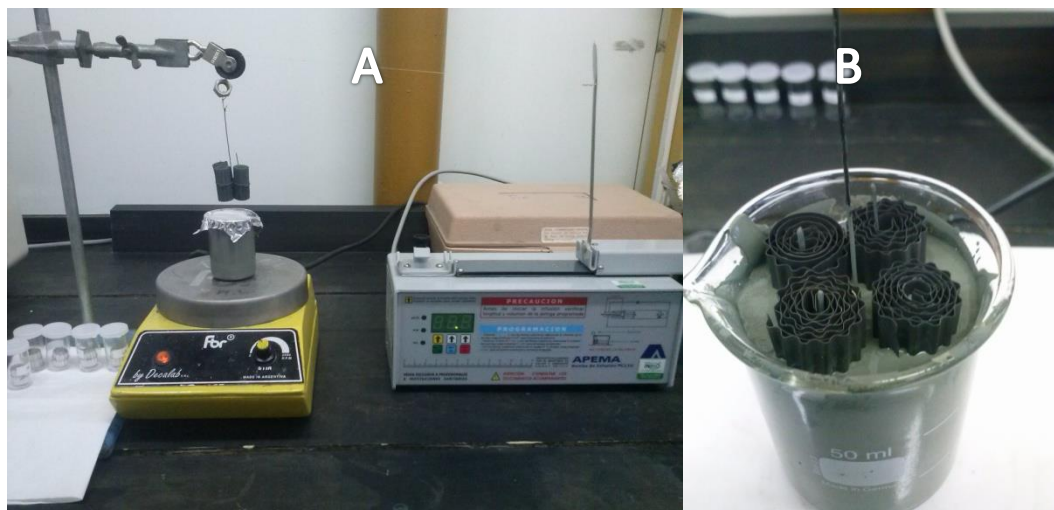
La adherencia de una capa depositada por inmersión en un soporte tiene lugar principalmente por un mecanismo de anclaje de las partículas en las irregularidades superficiales del soporte y, en una extensión mucho menor, por mecanismos de afinidad química (Avila et al., 2005). Por esta razón las características de la superficie del sustrato

metálico son de suma importancia en la adherencia del cubrimiento. Por otra parte, las partículas de catalizador deben ser de menor tamaño que la rugosidad de la superficie para poder ajustarse a las irregularidades del sustrato.

Un aspecto importante en la preparación de catalizadores estructurados es la regulación de la carga del material depositado. La cantidad de material depositado durante el procedimiento de cubrimiento por inmersión depende fuertemente de la viscosidad de la suspensión (la cual depende principalmente de la concentración de sólidos y de aditivos) y del número de inmersiones. La variación de estas condiciones permitirá ajustar el espesor y la carga del cubrimiento. Otro parámetro que tiene influencia en la cantidad de material que es depositado en cada inmersión es el método empleado para retirar de la suspensión remanente. El exceso de suspensión puede ser eliminado mediante centrifugado o soplado, observándose una disminución de la carga retenida en el sustrato a medida que aumenta la velocidad de centrifugado o la velocidad del aire, respectivamente. En general, la carga que se obtiene cuando el exceso de suspensión es eliminado mediante centrifugado es la mitad de la que se obtiene cuando se emplea el soplado con aire (Almeida et al., 2010). Por otra parte, las variables y procedimientos que conlleven a una modificación de la viscosidad también tendrán influencia en la cantidad de material que se deposita.

En lo que respecta a los catalizadores monolíticos preparados, la carga neta de catalizador depositado, sin incluir la contribución de la sílice que permanece en el cubrimiento luego de la calcinación, fue de alrededor de 250 mg por monolito. La carga neta de catalizador en el cubrimiento fue determinada teóricamente en base al porcentaje de los componentes en las suspensiones preparadas.

En la Figura 4.11 se muestran fotografías del proceso de cubrimiento de los monolitos. La carga de catalizador deseada se consiguió realizando ciclos sucesivos de inmersión-centrifugado-secado como fue descrito en la sección 2.3.1, y finalmente se llevó a cabo la calcinación en aire a 400 °C.

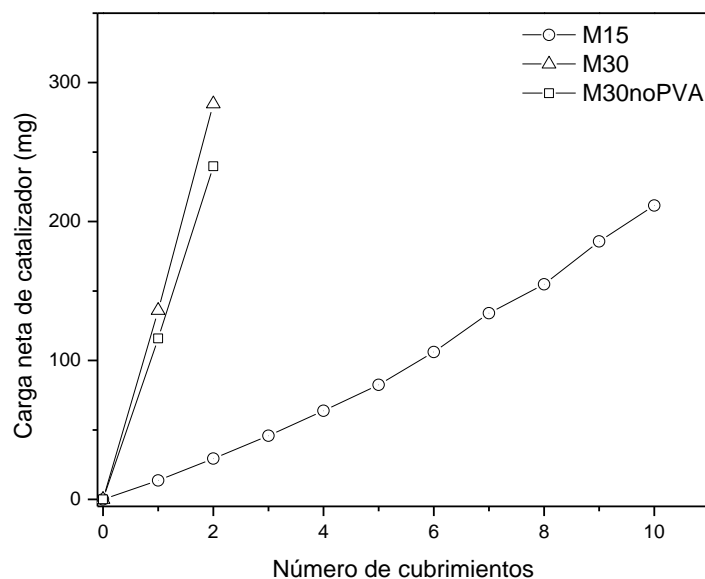


**Figura 4.11.** A) Equipo utilizado para realizar el cubrimiento, B) inmersión de los monolitos en la suspensión catalítica.

La velocidad de inmersión y de retirada es un factor clave en el cubrimiento de monolitos cerámicos para permitir que la suspensión ingrese a los poros y se forme un cubrimiento íntegro. Sin embargo, para sustratos metálicos en donde la porosidad de la película de óxido formada en la superficie de la aleación es despreciable, no es necesario un control minucioso en esta velocidad (Almeida et al., 2010). No obstante, la inmersión de los monolitos a velocidad controlada se llevó a cabo con el fin de favorecer la reproducibilidad del procedimiento.

Los monolitos preparados a partir de la suspensión con 15% de catalizador fueron denominados M15. Las muestras con 30% de catalizador se denominaron M30 cuando se prepararon con el agregado de alcohol polivinílico, y M30noPVA cuando no fue agregado este aditivo.

Durante el proceso de cubrimiento, la carga por inmersión adquirida fue diferente en cada suspensión utilizada. Se observó que en el caso de los monolitos M15 fueron necesarias 10 inmersiones para conseguir la carga de catalizador deseada (Figura 4.12). En las muestras M30 y M30noPVA solamente se requirieron dos inmersiones, debido a la mayor viscosidad de estas suspensiones. En todos los casos, la carga aumentó de manera constante durante las sucesivas inmersiones. Los valores de carga neta depositada fueron determinados luego de la etapa de secado en cada inmersión.



**Figura 4.12.** Aumento de la carga de catalizador de los sustratos monolíticos durante las etapas de cubrimiento.

#### 4.4.2 Propiedades texturales

Las principales características de los monolitos preparados se detallan en la Tabla 4.2. A fines comparativos se incluyó en la tabla la muestra en polvo SC-30 proveniente de la calcinación de la suspensión III que contiene 30% de catalizador, y la información del óxido mixto (NiNb-E1) a partir del cual se prepararon las suspensiones.

**Tabla 4.2.** Propiedades de los monolitos y de la suspensión catalítica calcinada (SC-30).

Monolito	Carga neta de catalizador (mg/monolito)	Número de cubrimientos	Adherencia (%)	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{WC}$ )	Volumen de poro ( $cm^3/g_{WC}$ )	Radio de poro (Å)
M15	208	10	99	74	0.209	56.6
M30	286	2	87	70	0.204	57.8
M30noPVA	250	2	92	63	0.206	65.6
SC-30	-	-	-	61	0.195	63.7
NiNb-E1	-	-	-	81	0.182	43.6

La Tabla 4.2 muestra que la mejor adherencia fue obtenida para el monolito M15, preparado con la Suspensión II. Esta elevada adherencia puede estar asociada a la menor carga por inmersión (la cual genera películas delgadas de catalizador en cada inmersión) y

con la mayor relación sílice/catalizador respecto de las muestras M30 y M30noPVA. La sílice agregada a la preparación permanece en el cubrimiento luego de la calcinación, actuando como ligante de las partículas de catalizador (Eleta et al., 2009). En la suspensión a depositar, se encuentran las partículas de catalizador junto con las del aditivo inorgánico, las cuales son normalmente dos órdenes de magnitud menores en tamaño. A medida que el líquido se evapora durante la etapa de secado, las partículas pequeñas son atraídas por fuerzas capilares hacia las posiciones en donde las partículas de mayor tamaño se encuentran en contacto unas con otras. La acumulación preferencial del ligante en estos puntos incrementa el área de contacto, favoreciendo de este modo el proceso de anclaje (Nijhuis et al., 2001). Sin embargo, en algunos casos el uso de aditivos inorgánicos puede modificar el comportamiento catalítico del sistema, interactuando químicamente con la fase activa y modificando la actividad y/o selectividad.

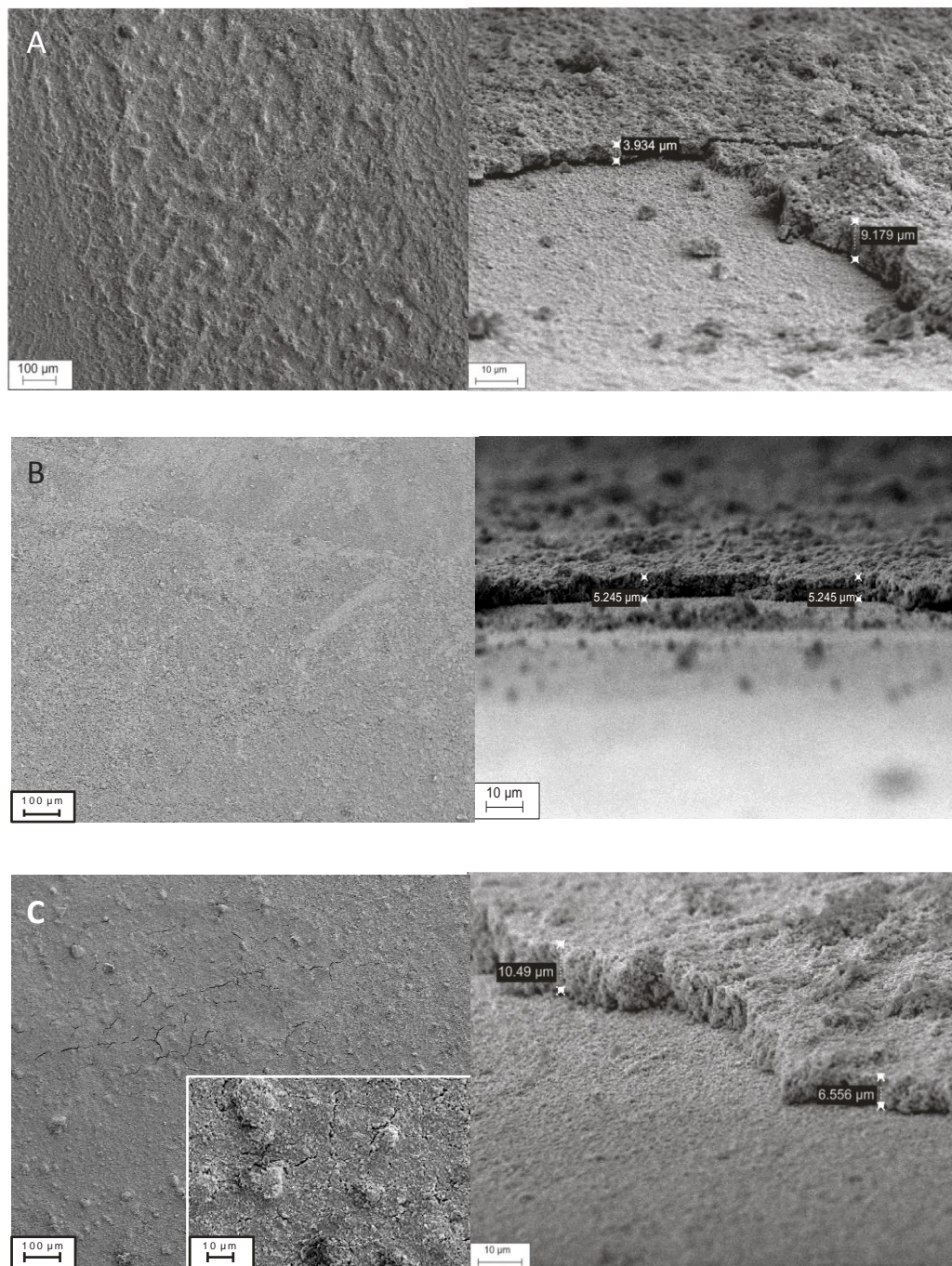
En cuanto al efecto del agregado de sílice coloidal en las propiedades texturales de los monolitos preparados, puede observarse una disminución del área específica en los monolitos y la suspensión calcinada SC-30 de 9 a 25% respecto del catalizador NiNb-E1 (Tabla 4.2). A su vez se observó un incremento en el radio medio de poro en los catalizadores monolíticos y en SC-30 respecto del óxido mixto puro, lo que sugiere que las partículas de sílice incorporadas al medio producen el llenado de los poros de menor tamaño, disminuyendo así el área específica. Sin embargo, se observó un ligero incremento en el volumen de poro respecto de NiNb-E1, por lo que no se descarta la formación de mesoporosidad por el agregado de sílice. Este fenómeno ha sido observado previamente en suspensiones que contienen este ligante (Eleta et al., 2009).

#### 4.4.3 Morfología de la superficie

Los cubrimientos de material catalítico obtenidos luego de las sucesivas inmersiones presentaron buena homogeneidad en todas las muestras preparadas, especialmente para el monolito M30 (Figura 4.13B). En todos los casos la capa de catalizador depositada cubrió completamente la superficie de los sustratos estructurados. En la superficie de la muestra M30noPVA se observó la aparición de grietas (Figura 4.13C), lo que se debe a la ausencia de alcohol polivinílico en la preparación. Sin embargo, esto último no tuvo un efecto adverso en la adherencia (Tabla 4.2).



El espesor de los cubrimientos en los sustratos varió entre 3 y 11  $\mu\text{m}$  (Figuras 4.13A, 4.13B, y 4.13C).



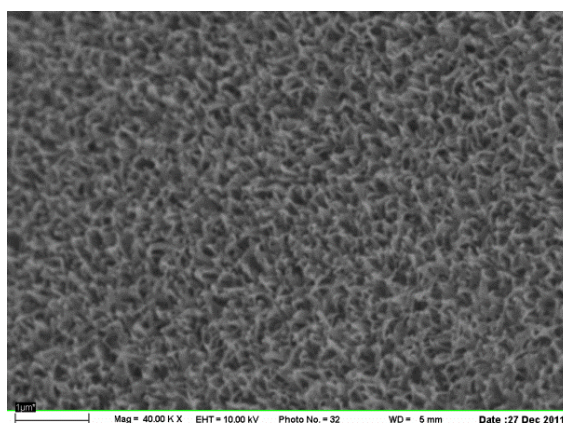
**Figura 4.13.** Imágenes SEM de la superficie de los monolitos y sección transversal de las capas catalíticas para A) M15, B) M30, y C) M30noPVA.

#### 4.5 Cubrimiento de monolitos de aluminio anodizado

El aluminio es un material que posee excelentes propiedades mecánicas y térmicas, y que puede ser empleado en la elaboración de sustratos estructurados para aplicaciones catalíticas de baja y moderada temperatura, dado que el punto de fusión del aluminio es 660 °C.

Mediante un proceso electroquímico de anodizado, puede generarse una capa de alúmina en la superficie del metal, cuyas características permiten su utilización como soporte catalítico. La modificación de las variables de anodizado, como el tiempo de tratamiento, la concentración del electrolito, temperatura y densidad de corriente, conllevan a una variación en las propiedades estructurales finales de la alúmina formada (Burgos et al., 2000). Cuando las condiciones de anodizado son extremas (alta temperatura, alta concentración de electrolito, largo tiempo de anodizado), se producen grietas largas y profundas en la superficie del sustrato, las que son de utilidad para anclar mecánicamente los cubrimientos catalíticos (Sanz et al., 2011). La película de alúmina que se genera por anodizado es extremadamente adherente, estable y muy resistente térmica y mecánicamente. Otra forma de generar rugosidad en la superficie del aluminio es a través de tratamientos hidrotérmicos (Boldrini et al., 2012).

Los catalizadores estructurados fueron elaborados utilizando monolitos de aluminio anodizado, cuya morfología superficial puede observarse en la Figura 4.14. Las propiedades geométricas y texturales de los sustratos empleados se detallan en la Tabla 4.3. Detalles de los procedimientos y materiales empleados en la elaboración de los monolitos pueden encontrarse en la literatura (Sánchez et al., 2011)



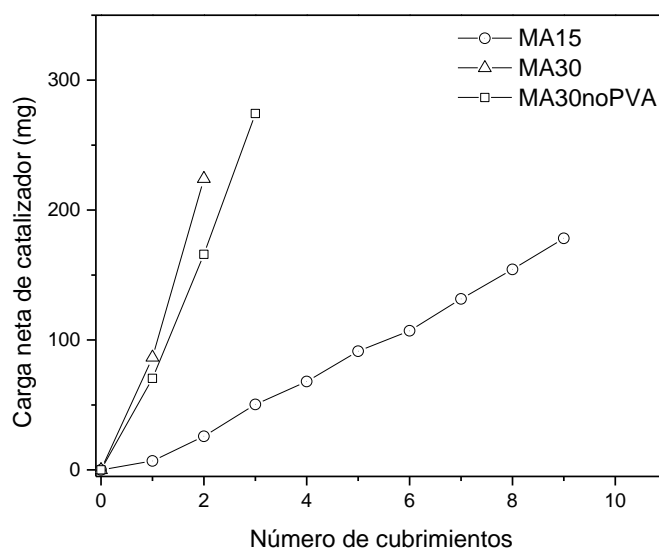
**Figura 4.14.** Micrografía de la superficie de los monolitos de aluminio anodizado utilizados.

**Tabla 4.3.** Propiedades de los monolitos de aluminio.

Dimensiones	
Diámetro	15 mm
Longitud	15 mm
Espesor de pared	0.1 mm
Área geométrica	85 cm <sup>2</sup> /monolito
Densidad de celda	65 celdas/cm <sup>2</sup>
Propiedades texturales	
Área específica	40.68 m <sup>2</sup> /g
Volumen de poro	0.046 cm <sup>3</sup> /g
Radio medio de poro	18.7 Å

#### 4.5.1 Cubrimiento de los sustratos y propiedades de la capa depositada

El procedimiento empleado para recubrir los monolitos de aluminio con las suspensiones catalíticas fue idéntico al llevado a cabo para elaborar los catalizadores estructurados de acero inoxidable. Los monolitos fueron sometidos a ciclos de inmersión-centrifugado-secado hasta que se consiguió depositar una carga neta de catalizador entre 180-280 mg.



**Figura 4.15.** Aumento de la carga de catalizador de los sustratos monolíticos durante las etapas de cubrimiento.

En general, la carga aumentó de manera constante durante las sucesivas inmersiones (Figura 4.15). La menor viscosidad de la suspensión al 15% de catalizador produjo una menor carga por inmersión en la muestra MA15, por lo que fueron necesarias 9 inmersiones para adquirir la carga deseada. Las muestras con mayor concentración de sólidos (MA30 y MA30noPVA, preparadas con suspensiones al 30% de catalizador) requirieron pocas inmersiones. Las características de los monolitos preparados se muestran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Carga, adherencia y propiedades texturales de los monolitos.

Monolito	Carga neta de catalizador (mg/monolito)	Número de cubrimientos	Adherencia (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>monolito</sub> )	Radio de poro (Å)
MA15	178	9	99	39	19.2 , 63.3
MA30	225	2	61	46	19.3 , 48.5
MA30noPVA	276	3	86	43	19.2 , 62.9

Al igual que en el caso de los monolitos de acero, la adherencia óptima se obtuvo para la muestra al 15% de catalizador. La elevada concentración de sílice resultó en una alta adherencia de la capa catalítica, tanto para sustratos de acero como para aquellos de aluminio. En los monolitos MA30 y MA30noPVA la adherencia fue menor debido a su mayor carga por inmersión y a la menor concentración de sílice en el cubrimiento. También se observó que la adherencia fue menor a la obtenida en los monolitos de acero (Tabla 4.2). Esto puede deberse a la mayor carga de cubrimiento por unidad de área geométrica que se depositó en los monolitos de aluminio. Tanto los monolitos de acero como los de aluminio tienen cargas de catalizador similares, sin embargo el área geométrica de los sustratos de aluminio es la mitad que la de los monolitos de acero (85 vs 169 cm<sup>2</sup>/monolito, respectivamente), por lo que la carga específica es más alta y puede conducir una disminución en la adherencia. Otro motivo puede ser la diferente rugosidad de los sustratos. Si bien la capa de alúmina formada en los sustratos de aluminio anodizado es de 17 μm de espesor, el tamaño de las irregularidades superficiales, responsables del anclaje del cubrimiento, es de aproximadamente 100 nm. Casi la totalidad de las partículas de catalizador posee un tamaño superior a la rugosidad de la alúmina, por lo que es difícil que las mismas ingresen a las cavidades de la superficie para producir el anclaje, solo una concentración de sílice coloidal alta produce una buena

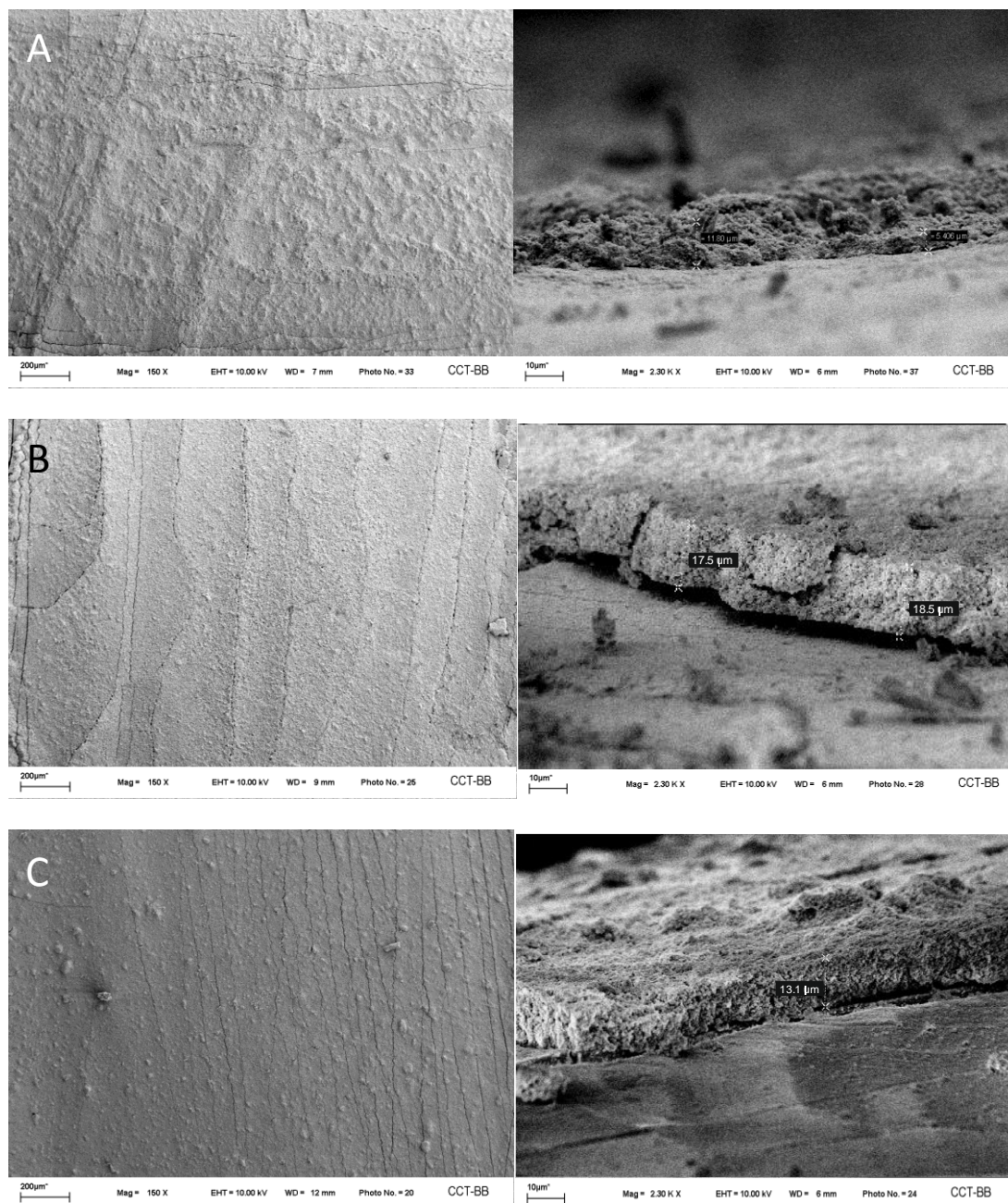
adherencia. Por otro lado, la rugosidad de los monolitos de acero es cercana a  $0.5 \mu\text{m}$ , es decir que el tamaño de las irregularidades superficiales se encuentran en ese orden, por lo que las partículas del cubrimiento pueden llenar las cavidades de la superficie sin mayores dificultades. Otro aspecto que puede influir en la adherencia es la afinidad química cubrimiento-sustrato, pero normalmente este fenómeno tiene un efecto menos significativo que los anteriormente descritos.

Las áreas específicas medidas no tuvieron variaciones significativas, con valores en torno a los  $40 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{monolito}}$ . También se observaron similitudes en los radios de poro de los monolitos recubiertos. Los radios de poro reportados en la Tabla 4.4 para cada muestra corresponden a los valores encontrados en las distribuciones de tamaños de poro que resultaron ser bimodales. El primer valor de cada muestra se corresponde con la contribución del sustrato (monolito de aluminio anodizado descubierto, con un radio medio de poro de 18.7) y el segundo con la contribución del cubrimiento catalítico calcinado en forma separada (muestra SC-30, con poros de  $63.7 \text{ \AA}$  en promedio).

#### 4.5.2 Morfología superficial

En la Figura 4.16 se muestra la morfología de los catalizadores estructurados y los cortes transversales de la capa de material catalítico. Puede observarse que la superficie de los monolitos es relativamente homogénea, con la presencia de grietas longitudinales, originadas por la forma de la superficie del sustrato anodizado. El espesor del cubrimiento observado en los sustratos de aluminio varió entre 5 y  $18 \mu\text{m}$ . Este espesor fue mayor que el obtenido en los monolitos de acero debido a la mayor carga específica de los sustratos de aluminio.





**Figura 4.16.** Imágenes SEM de la superficie de los monolitos y sección transversal de las capas catalíticas para A) MA15, B) MA30, y C) MA30noPVA.

#### 4.6 Conclusiones

Mediante la aplicación de tratamientos térmicos en atmósfera oxidante pudo desarrollarse de manera efectiva una película de óxido superficial sobre el acero inoxidable ferrítico AISI 430. Esta capa de óxido, originada por la reacción a altas temperaturas del oxígeno gaseoso con los elementos metálicos que migran desde el interior de la aleación, presentó una

morfología de cristales orientados al azar, lo que le confirió a la superficie del sustrato una apreciable rugosidad.

La película formada presentó una elevada concentración de óxidos de cromo, indicando la oxidación preferencial de Cr con respecto a Fe a las temperaturas empleadas en los ensayos. Los parámetros fundamentales que caracterizan a la película de óxido, como cantidad de óxido formado sobre la aleación, la relación Cr/Fe superficial, rugosidad, homogeneidad y adherencia, mostraron una marcada sensibilidad a las condiciones del pretratamiento, es decir, al tiempo y temperatura de calcinación. A través del tratamiento oxidante bajo atmósfera controlada a 940°C durante 60 min, se obtuvo una capa de óxido rugosa, con buena adherencia y homogeneidad adecuada para la posterior deposición del catalizador. Los resultados obtenidos en el presente trabajo mostraron la factibilidad de emplear el acero inoxidable ferrítico AISI 430 como sustrato en la preparación de estructuras monolíticas.

A temperaturas moderadas, las cuales son necesarias en la reacción de interés, el sustrato exhibió una notable estabilidad; la cantidad de óxido formada en los tratamientos previos permaneció inalterada durante varias horas de exposición, lo que indicó un efecto pasivante de la película superficial, evitando así las reacciones de oxidación ante la presencia de oxígeno gaseoso. Sumado a ello, el tratamiento con ultrasonido no produjo desprendimientos de la película de óxido, manteniendo un valor óptimo de adherencia luego del ensayo.

Para llevar a cabo el cubrimiento de los sustratos se prepararon suspensiones estables de los óxidos mixtos de Ni-Nb, ajustando la concentración de sólidos, el agregado de aditivos, y utilizando tamaños de partícula adecuados. El agregado de sílice coloidal y alcohol polivinílico incrementó la estabilidad de las dispersiones, aumentando la viscosidad y evitando la precipitación las partículas de catalizador.

Se consiguieron adherencias óptimas para los cubrimientos con alta relación sílice/catalizador, efecto fundamentalmente atribuido al mejor anclaje mecánico debido a la acumulación preferencial de la sílice en los puntos de contacto entre las partículas del catalizador, y al hecho de las suspensiones con menor concentración de sólidos (y por ende menor viscosidad) conducen a una menor carga por inmersión y a mejores adherencias. Sin embargo, el agregado de sílice coloidal modificó las propiedades texturales de los monolitos preparados, observándose una disminución del área específica del material depositado sobre los monolitos respecto del catalizador puro.

La incorporación de alcohol polivinílico tuvo un efecto positivo en la integridad de los cubrimientos, observándose la formación de grietas en las muestras carentes de este aditivo. Inesperadamente, este fenómeno no tuvo un efecto adverso en la adherencia.

En general la utilización de aluminio anodizado como sustrato condujo a resultados similares a los obtenidos sobre acero. La adherencia de los cubrimientos con alto contenido de sílice fueron iguales a los obtenidos con acero, es decir que a altas concentraciones de este aditivo la adherencia no estuvo influenciada por las características superficiales del sustrato. En las muestras con baja relación sílice/catalizador la adherencia fue menor a la obtenida en los monolitos de acero debido posiblemente a la mayor carga específica de los monolitos de aluminio y la diferente rugosidad de los sustratos.

Mediante la técnica de cubrimiento por inmersión se obtuvieron cubrimientos de buena adherencia, homogeneidad y con la carga de fase activa deseada.

#### 4.7 Referencias

Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. Deposition of meso-porous  $\gamma$ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 423–434.

Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 815-824.

Almeida, L. C., Echave, F. J., Sanz, O., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. En: Gaigneaux, E.M., Devillers, M., Hermans, S., Jacobs, P., Martens, J., Ruiz, P. (Eds.), 10th International Symposium Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Bélgica: Elsevier B.V. (2010).

Amuda, M.O.H., Mridha, S. Microstructural features of AISI 430 ferritic stainless steel (FSS) weld produced under varying process parameters. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* 4 (2009)160-166.

Avila, P., Montes, M., Miró, E.E. Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11-36.



Boldrini, D. E., Sánchez M., J. F., Tonetto, G. M., Damiani, D. E. Efecto de tratamientos hidrotérmicos en las propiedades morfológicas superficiales de alúmina generada por anodizado. Segundo Congreso Argentino de Microscopía (2012).

Bortolozzi, J. P., Gutierrez, L. B., Ulla, M. A. Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Applied Catalysis A* 452 (2013)179-188.

Bortolozzi, J.P., Weiss, T., Gutierrez, L.B., Ulla, M.A. Comparison of Ni and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction. *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 343-352.

Burgos, N., Paulis, M., Gil, A., Gandia, L.M., Montes, M. New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 593-598.

Cybulski, A.; Moulijn, J. *Structured catalysts and reactors*. New York: Marcel Dekker (1998).

Donsi, F., Pirone, R., Russo, G. Oxidative dehydrogenation of ethane over a perovskite-based monolithic reactor. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 51-61.

Ebrahimifar, H., Zandrahimi, M. Study of parabolic rate constant for coated AISI 430 steel with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. *Indian Journal of Engineering and Materials Science* 18 (2011) 314-320.

Eleta, A., Navarro, P., Costa, L., Montes, M. Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. *Microporous and Mesoporous Materials* 123 (2009) 113-122.

Giornelli, T., Lofberg, A., Guillou, L., Paul, S., Le Courtois, V., Bordes-Richard, E. Catalytic wall reactor Catalytic coatings of stainless steel by VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> and Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* 128 (2007) 201-207.

Greyling, C.J., Roux, J. P. Optimum conditions in the thermal passivation of AISI 430 and 304 stainless steel in controlled oxygen atmosphere. *Corrosion Science* 24 (1984) 675-690

Hay, K. A., Hicks, F. G., Holmes, D. R. The Transport Properties and Defect Structure of the Oxide (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on Fe-Cr alloys. *Materials and Corrosion* 21 (1970) 917–924

Ishiguro, K., Homma, T. Thin oxide films on a ferritic and an austenitic alloy. International Corrosion Conference NACE, Houston, TX 28 (1981).

Löfberg, A., Essakhi, A., Paul, S., Swesi, Y., Zanota, M. L., Meille, V., Pitault, I.; Supiot, P., Mutel, B., Le Courtois, V., Bordes-Richard, E. Use of catalytic oxidation and dehydrogenation of hydrocarbons reactions to highlight improvement of heat transfer in catalytic metallic foams. *Chemical Engineering Journal* 49 (2011) 176-177.

Martinez T, L., Sanz, O., Dominguez, M., Centeno, M., Odriozola, J. AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications. *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 191-200.

Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1–17

Nguyen, T. T., Burel, L., Nguyen, D. L., Pham-Huu, C., Millet J. M. M. Catalytic performance of MoVTenbO catalyst supported on SiC foam in oxidative dehydrogenation of ethane and ammoxidation of propane. *Applied Catalysis A: General* 41 (2012) 433–434.

Nijhuis, T. A., W. Beers, A. E., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis reviews* 43 (2001) 345–380.

Noh, J. S., Schwarz, J. A.. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130 (1989) 157-164

Pérez, H., Navarro, P., Montes, M. Deposition of SBA-15 layers on Fecralloy monoliths by washcoating. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 325-332.

Rao, S.R., Finch, J.A. Base metal oxide flotation using long chain xanthates. *International Journal of Mineral Processing* 69 (2003) 251 – 258.

Rufner, J., Gannon, P., White, P., Deibert, M., Teintze, S., Smith, R., Chen, H. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1392-1398.

Sánchez M., J. F., Boldrini, D. E., Tonetto, G.M., Damiani, D. E. Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil. *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 355–361.

Sang, L., Sun, B., Tan, H., Du, C., Wu, Y., Ma, C. Catalytic reforming of methane with CO<sub>2</sub> over metal foam based monolithic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 13037-13043.

Shreir, L. L. *Corrosion: Metal/Environment Reactions*, Volume 1. Oxford: Newnes-Butterworth (1976).

# **CAPÍTULO V**

## **DESEMPEÑO CATALÍTICO Y ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LOS ÓXIDOS MIXTOS PARTICULADOS Y SOPORTADOS**

---

En el presente capítulo se evalúa el comportamiento catalítico de las muestras en polvo y soportadas en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano. Se llevan a cabo estudios de estabilidad de los sustratos, catalizadores en polvo y estructurados a través de ensayos de reacción a tiempos prolongados. Los catalizadores ensayados en reacción son caracterizados a fin de relacionar sus propiedades con la estabilidad catalítica.

---

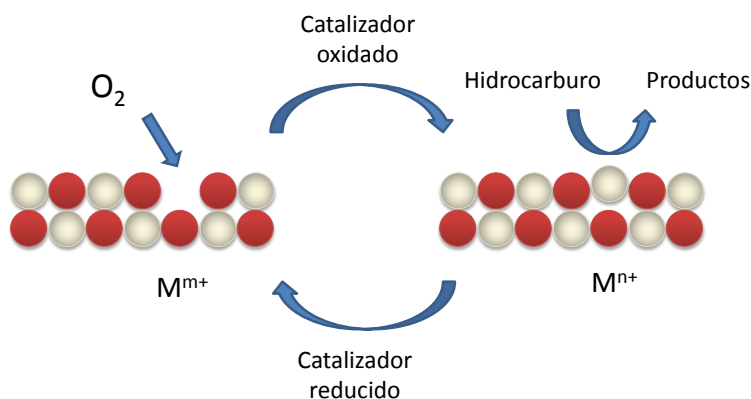
<b>5.1 Introducción</b> .....	123
5.1.1 Especies de oxígeno superficiales.....	124
<b>5.2 Estudio de los catalizadores particulados Ni-Nb-O en la reacción de DHO de etano</b> .....	125
5.2.1 Actividad a temperatura variable.....	126
5.2.2 Determinación de limitaciones difusionales internas.....	127
5.2.2.1 Criterio de Weisz-Prater para la difusión interna.....	127
5.2.3 Ensayos a caudal variable para determinar condiciones operativas libres de limitaciones difusionales externas.....	128
5.2.4 Ensayos catalíticos de actividad en régimen cinético.....	130
5.2.5 Selectividad a etileno de los catalizadores.....	131
5.2.6 Actividad superficial y rendimiento a etileno.....	132
<b>5.3 Estudio de estabilidad de los catalizadores particulados</b> .....	133
5.3.1 Estabilidad del comportamiento catalítico bajo condiciones de control cinético.....	133
5.3.2 Estabilidad del comportamiento catalítico en presencia de limitaciones difusionales externas.....	135
5.3.3 Caracterización de los catalizadores usados.....	137
5.3.3.1 Evolución de las fases presentes en los óxidos.....	137
5.3.3.2 Variación en la reducibilidad.....	138
5.3.3.3 Cambio en las propiedades texturales.....	138
5.3.3.4 Análisis de la composición superficial.....	140
5.3.3.5 Análisis por espectroscopía Raman .....	141
<b>5.4 Estudio de los catalizadores monolíticos en la reacción de DHO de etano</b> .....	143
5.4.1 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de acero.....	143
5.4.2 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de aluminio anodizado.....	145
5.4.3 Análisis del efecto de la sílice en la actividad.....	147
5.4.4 Reformulación de la suspensión catalítica.....	150
5.4.5 Estabilidad de la performance catalítica en monolitos.....	151
<b>5.5 Conclusiones</b> .....	152
<b>5.6 Referencias</b> .....	153

## 5.1 Introducción

La reacción de deshidrogenación oxidativa procede en los óxidos mixtos de Ni-Nb generando pocos subproductos, por lo que el sistema de reacción es relativamente simple y consiste en la oxidación de etano para formar etileno (reacción 1), la oxidación completa de etano para formar dióxido de carbono (reacción 2) y la oxidación secundaria de etileno a CO<sub>2</sub> (reacción 3)



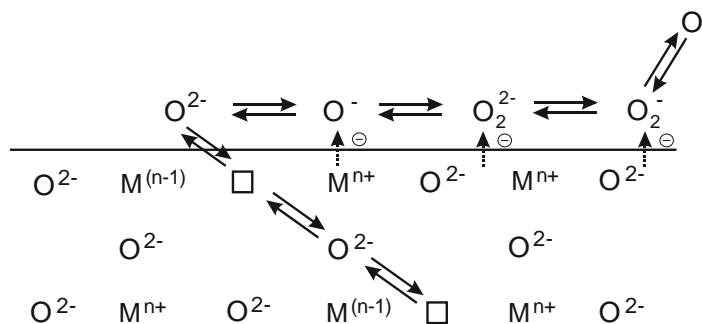
Las reacciones de oxidación total de etano y del etileno producido tienen una menor participación en la formación de productos debido a la alta selectividad a etileno observada en los catalizadores de Ni-Nb. Las reacciones de oxidación de hidrocarburos sobre óxidos reducibles, a temperaturas por debajo de los 500-600 °C, proceden a través de un mecanismo de tipo redox (Mars van Krevelen), en el que participan especies de oxígeno que integran la superficie del catalizador. La reacción puede describirse a través de dos etapas sucesivas; la reacción del hidrocarburo con el oxígeno en la superficie, y la reoxidación de la superficie parcialmente reducida mediante oxígeno gaseoso y/o mediante oxígeno que difunde desde el interior del catalizador (Mars y van Krevelen, 1954). En este mecanismo, la superficie misma es parte de la reacción y el hidrocarburo gaseoso reacciona con los átomos de oxígeno enlazados químicamente a la superficie. Cuando los productos de la reacción se desorben, se genera una vacancia en la superficie que es luego ocupada por oxígeno del medio. En la Figura 5.1 se esquematizan las etapas del mecanismo.



**Figura 5.1** Esquema de la reacción del tipo Mars van Krevelen

### 5.1.1 Especies de oxígeno superficiales

En reacciones de oxidación selectiva sobre óxidos metálicos, puede establecerse la participación de dos tipos de especies de oxígeno: (i) oxígeno estructural, el que puede ser terminal ( $M=O$ ) o puente ( $M-O-M$ ) y (ii) Especies de oxígeno formadas en el proceso de reducción del oxígeno gaseoso  $O_2$  hasta oxígeno de la red cristalina  $O^{2-}$ , mediante la transferencia electrónica desde los iones metálicos del sólido (Figura 5.2). Estas especies se estabilizan por coordinación con los iones metálicos superficiales. Durante esta transformación, la naturaleza del enlace metal-oxígeno y su polarizabilidad cambia desde un carácter electrofílico ( $M^{\delta-}-O^{\delta+}$ ) para las especies de oxígeno parcialmente reducidas a un carácter nucleofílico ( $M^{\delta+}-O^{\delta-}$ ) para iones de oxígeno estructurales  $O^{2-}$ .



**Figura 5.2** Esquema de la incorporación de oxígeno de la fase gaseosa en la estructura del óxido (Centi et al., 2001).

El equilibrio de disociación, incorporación y difusión de las especies del oxígeno es un equilibrio dinámico, e incluso en estado estacionario hay un proceso continuo de desorción y readsorción (Centi et al., 2001). La naturaleza de las especies de oxígeno en el catalizador determina la selectividad. En el proceso de incorporación del oxígeno a la estructura del

óxido, los distintos tipos de especies electrofílicas activadas que se forman están relacionadas a la oxidación total no-selectiva del hidrocarburo, mientras que el oxígeno estructural, de naturaleza nucleofílica, está involucrado en las reacciones de oxidación selectiva. En el caso de la transformación de etano sobre óxidos mixtos de Ni-Nb, las reacciones deshidrogenación oxidativa de etano y la oxidación completa de etileno están asociadas a especies estructurales  $O^{2-}$  (reacciones 1 y 3, respectivamente), mientras que la combustión de etano ocurre en las especies electrofílicas no-estequiométricas  $O^{\cdot}$  (reacción 2) (Heracleous y Lemionidou, 2006).

Durante la reacción se consumen las especies de oxígeno superficiales; en el caso de NiO puro, la reposición se produce por la rápida disociación de las moléculas de oxígeno en las vacancias catiónicas, incrementando la concentración de estas especies en la superficie. El niobio llena las vacancias catiónicas y reduce el número de sitios disponibles para la disociación. De esta forma las especies nucleofílicas fuertemente enlazadas  $O^{2-}$ , selectivas para transformar etano a etileno, son abundantes en la superficie catalítica (Heracleous y Lemionidou, 2006).

En lo que respecta al rol de las especies metálicas presentes en el catalizador, los sitios de níquel se reconocen como los sitios activos responsables de la activación del sustrato parafínico, y el niobio afecta principalmente la selectividad hacia la olefina a través de la modificación de las especies de oxígeno en la superficie catalítica.

La ruptura inicial del enlace C-H de los alcanos de bajo peso molecular (normalmente el paso determinante de la velocidad de reacción) es una reacción difícil que no puede ser llevada a cabo por especies de oxígeno nucleofílicas. Son necesarias especies electrofílicas oxidativas como  $O^{\cdot}$ . La incorporación de niobio regula la cantidad de especies electrofílicas  $O^{\cdot}$  dispersas en la superficie de NiO, cantidad que debe ser suficiente para convertir etano de manera eficiente, pero relativamente baja para evitar la oxidación total (Savova et al., 2010).

En el presente capítulo se analizarán los resultados de actividad, selectividad y rendimiento a etileno de los óxidos mixtos, tanto en forma particulada como soportada, y se analizará un aspecto importante en el desarrollo de catalizadores como lo es la estabilidad.

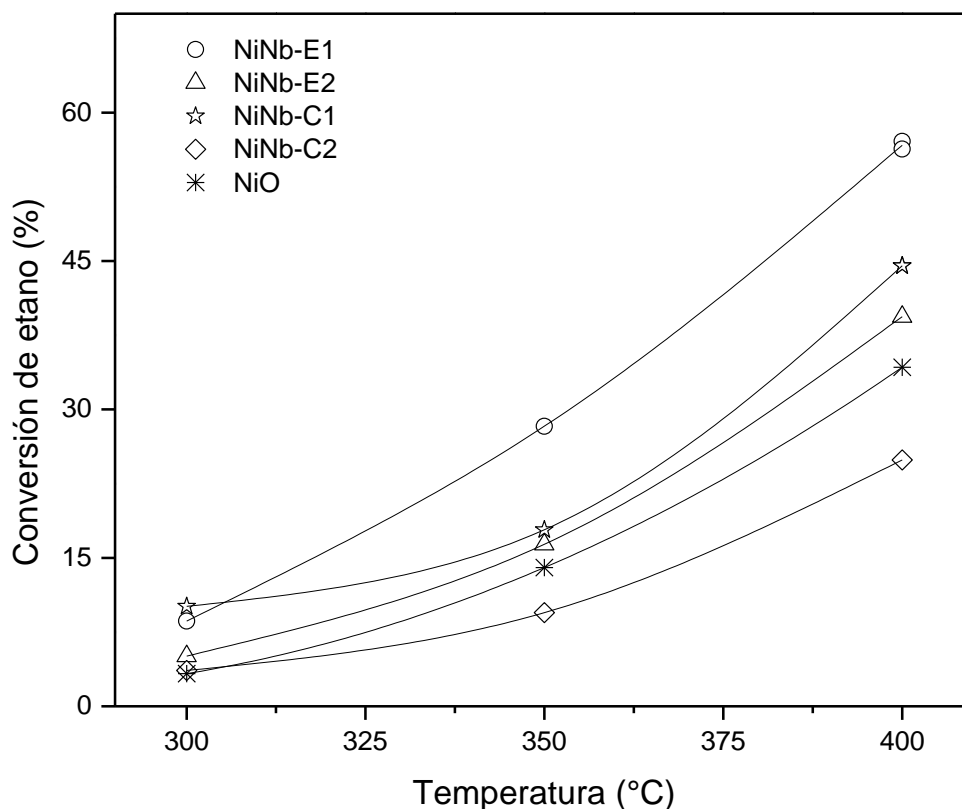
## 5.2 Estudio de los catalizadores particulados Ni-Nb-O en la reacción de DHO de etano

En primer lugar se comenzará analizando el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos en la forma de polvo, y la influencia de las condiciones operativas en la actividad, selectividad y rendimiento durante períodos prolongados en reacción.



### 5.2.1 Actividad a temperatura variable

La conversión de etano obtenida en la reacción catalítica de ODH en el rango de temperaturas de 300-400 °C se presenta en la Figura 5.3. La relación  $C_2H_6/O_2=1$  ha sido normalmente utilizada en la literatura para evaluar el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos de Ni-Nb, por lo que esta relación fue seleccionada a fines comparativos. Se observó en la mayor parte de las muestras una conversión superior a la presentada por el óxido de níquel puro, por lo que la incorporación de Nb en NiO condujo a un cambio muy importante en la actividad catalítica. Si bien el agregado de Nb produce una disminución en la concentración de las especies electrofílicas  $O^-$ , responsables de la actividad catalítica, también produce una disminución en la temperatura de reducción. Se ha reportado en la literatura una relación entre la reducibilidad de los óxidos mixtos de Ni-Nb y su actividad en la oxideshidrogenación de etano (Zhu et al., 2012). En las muestras que se reducen con mayor facilidad el primer paso de la reacción de DHO de etano, es decir la activación del enlace C-H del alcano junto con la reducción de la superficie del catalizador (Heracleous y Lemonidou, 2006), puede estar favorecido. En efecto, los catalizadores NiNb-E1 y NiNb-E2, con la menor temperatura de reducción (400 °C), presentaron las mayores conversiones de etano. En particular el catalizador NiNb-E1 presentó una actividad más alta respecto de NiNb-C1 debido a que su área específica fue aproximadamente tres veces mayor. Comparando los catalizadores preparados mediante el método de evaporación, las conversiones de etano observadas para NiNb-E2 fueron menores a las de NiNb-E1 posiblemente debido a su mayor temperatura de reducción (430 °C). El óxido de níquel, que presenta el un pico de reducción a los 450 °C, presenta aún menor actividad en todo el rango de temperaturas estudiado. Por último, NiNb-C2 fue la muestra menos activa, con una conversión de etano del 25% a 400 °C. Si bien este catalizador tiene una temperatura de reducción menor a la de NiO (430 °C), su actividad más baja se debe a que tiene un área específica menor a la mitad que la de NiO y posee una menor cantidad de níquel, elemento que está asociado a la activación del etano. Por otro lado, dado que el óxido  $Nb_2O_5$  puro (pretratado térmicamente como los catalizadores preparados por el método de evaporación) no presentó actividad catalítica en el rango de temperaturas estudiado, el comportamiento del catalizador NiNb-C2 puede estar también asociado con la alta concentración de esta especie detectada en esta muestra.



**Figura 5.3** Conversión de etano en función de la temperatura en la reacción de ODH (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $F=20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F=0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

Con el objeto de analizar las actividades de las muestras en regímenes no influenciados por limitaciones difusionales, se llevaron a cabo estimaciones teóricas y determinaciones experimentales para garantizar la operación en dichos regímenes.

## 5.2.2 Determinación de limitaciones difusionales internas

### 5.2.2.1 Criterio de Weisz-Prater para la difusión interna

Este criterio emplea los valores medidos de velocidad de reacción,  $-r_A(\text{obs})$ , para determinar si la resistencia a la transferencia de masa interna está limitando la reacción (Fogler, 2001)

$$C_{WP} = \frac{-r_A(\text{obs})\rho_c R^2}{D_e C_{A_s}} \quad (4)$$

Donde  $\rho_c$  es la densidad de las partículas de catalizador,  $R$  es el radio de estas partículas,  $D_e$  es la difusividad efectiva y  $C_{A_s}$  es la concentración de etano en la superficie de las partículas.

Si  $C_{WP} \ll 1$ , no hay limitaciones por difusión interna y por consiguiente no existe un gradiente de concentración dentro de las partículas. Por el contrario, si  $C_{WP} \gg 1$  la resistencia interna a la transferencia de masa limita la velocidad de reacción.

Cuando los poros de las partículas son menores a  $1000 \text{ \AA}$ , las interacciones de la molécula con las paredes del poro son importantes, por lo que predomina la difusividad Knudsen  $D_K$ . El radio de los poros determinados para los catalizadores fue inferior a los  $100 \text{ \AA}$ , por lo que prevalece este mecanismo de difusión.

La difusividad efectiva se determinó mediante

$$D_e = \frac{D_K \varepsilon \sigma}{\tau} \quad (5)$$

en donde la porosidad de los gránulos de catalizador fue  $\varepsilon=0.64$  y se asumieron valores típicos para la tortuosidad y factor de constricción,  $\tau = 3$  y  $\sigma = 0.8$ , respectivamente (Fogler, 2001).

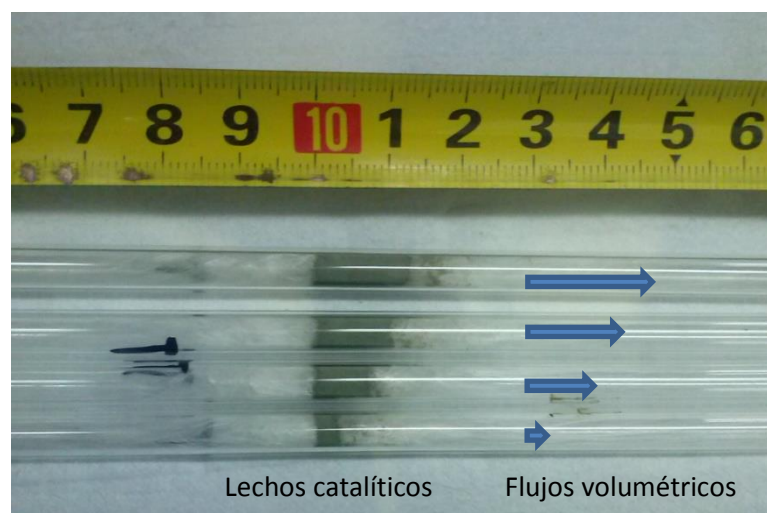
El valor de  $C_{WP}$  obtenido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (la mayor temperatura de reacción) fue de  $2.1 \times 10^{-4}$  ( $C_{WP} \ll 1$ ), por lo que se desprecian las resistencias internas a la transferencia de masa.

### 5.2.3 Ensayos a caudal variable para determinar condiciones operativas libres de limitaciones difusionales externas

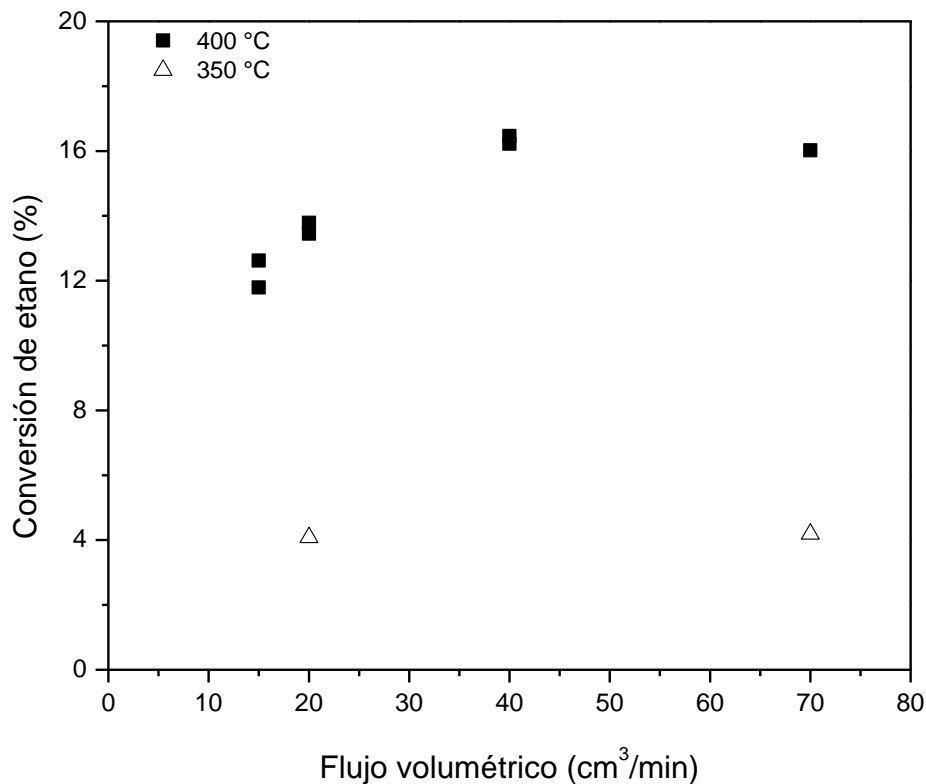
Un método experimental simple puede ser utilizado con el fin de determinar el mínimo caudal de reactivos a emplear con el fin de evitar la presencia de limitaciones difusionales externas. El mismo consiste en realizar ensayos de reacción a tiempos de residencia constante, lo que se consigue variando la cantidad de catalizador y el caudal en la misma proporción. La velocidad de reacción inicialmente aumenta con la raíz cuadrada del caudal, y posteriormente a un determinado caudal se vuelve constante, indicando que la reacción se encuentra en régimen cinético.

Se llevaron a cabo ensayos de reacción a diferentes flujos volumétricos ( $15\text{-}70 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a dos temperaturas ( $350$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Con el fin de mantener la relación W/F constante, la masa de catalizador fue modificada en cada experiencia (Figura 5.4), se mantuvo además constante el diámetro de partícula. Las conversiones obtenidas para el catalizador más activo, NiNb-E1, se presentan en la Figura 5.5.

Los resultados indicaron que la reacción a 400 °C no estuvo limitada por transferencia de masa cuando el flujo volumétrico fue mayor a 40 cm<sup>3</sup>/min. A 350 °C se observó la misma conversión a distintos caudales de reactivos utilizados, por lo que no se verificaron limitaciones difusionales externas. En la Figura 5.4 se muestran los lechos catalíticos empleados en la experiencia.



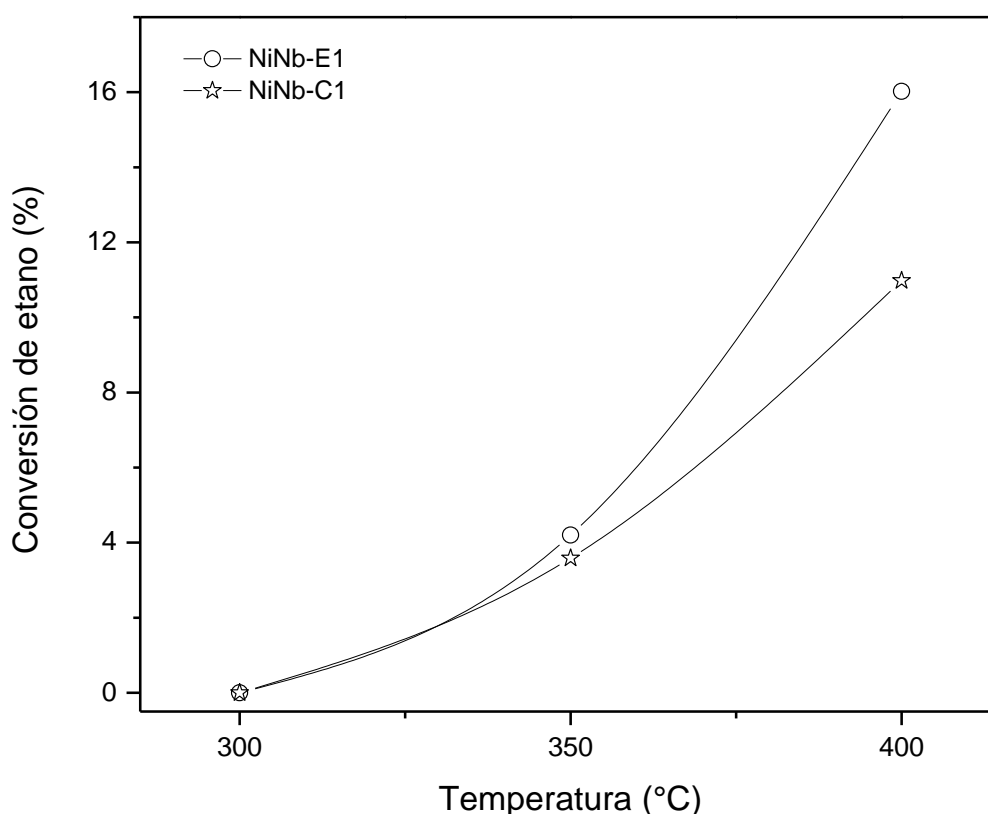
**Figura 5.4** Lechos fijos catalíticos con distintas cantidades del óxido mixto NiNb-E1.



**Figura 5.5** Conversión de etano en función del caudal para el catalizador NiNb-E1. W/F = 0.06 g s/cm<sup>3</sup>, O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He = 5/5/90.

## 5.2.4 Ensayos catalíticos de actividad en régimen cinético

La Figura 5.6 muestra un ensayo catalítico para las dos muestras más activas (NiNb-E1 y NiNb-C1) llevado a cabo empleando un caudal suficientemente elevado para asegurar control cinético ( $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$  a  $W/F = 0.06 \text{ g.s/cm}^3$ ) en el rango de temperatura estudiado. Cuando la velocidad de reacción se encuentra controlada por las limitaciones difusionales externas, la dependencia de la actividad catalítica con la temperatura es aproximadamente lineal, similar a lo observado en los ensayos mostrados en la Figura 5.3 para la muestra NiNb-E1. Los catalizadores testeados en las nuevas condiciones presentaron curvas de tipo exponencial, indicando la operación bajo régimen cinético. La actividad de los catalizadores NiNb-E1 y NiNb-C1 fueron similares a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero a mayores temperaturas de reacción se observó una mayor actividad para el primero.



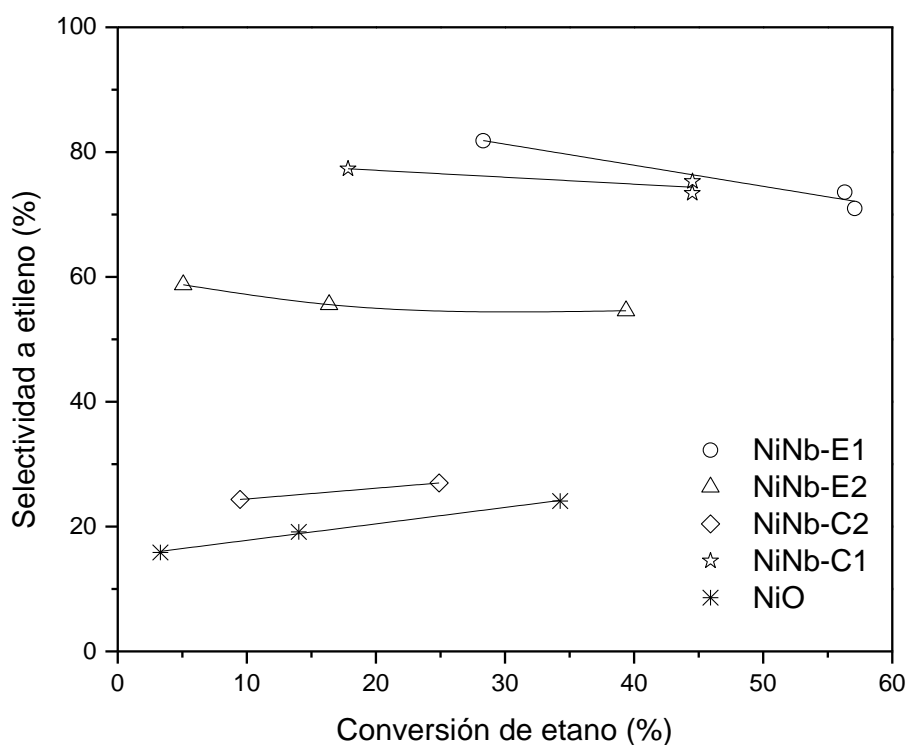
**Figura 5.6** Conversión de etano en función de la temperatura en la reacción de ODH (condiciones operativas:  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He} = 5/5/90$ ,  $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.06 \text{ g s/cm}^3$ ).

### 5.2.5 Selectividad a etileno

La Figura 5.7 muestra la selectividad a etileno en función de la conversión de etano en la reacción de ODH, medida en las mismas condiciones de la Figura 5.3. Se observó en general un leve decrecimiento de la selectividad con el incremento de la conversión. Los catalizadores NiNb-E1 y NiNb-C1 presentaron muy buenas selectividades a etileno, 71-82% y 73-77% respectivamente.

En el caso de NiNb-E2, se observó una inesperada menor selectividad respecto del otro catalizador preparado por el método de evaporación. Este comportamiento podría estar asociado a la pureza de los precursores de Ni empleados (99% para el acetato de níquel vs 99.999% para el nitrato de níquel, este último empleado en la síntesis de NiNb-E1). Se ha reportado que en la reacción de descomposición térmica en aire del acetato de níquel, precursor de NiNb-E2, una fracción del NiO se reduce a Ni<sup>0</sup> a través del CO generado durante la descomposición (Hussein et al., 1994). Cabría esperarse un efecto de reducción del óxido de níquel por el empleo de este precursor, que en principio conduciría a una disminución de las especies Ni<sup>3+</sup> y consecuentemente de la cantidad de especies electrofílicas no selectivas O<sup>-</sup>. Sin embargo los resultados de los ensayos catalíticos mostraron una menor selectividad para NiNb-E2.

El óxido de níquel puro, debido a su elevada concentración de especies electrofílicas O<sup>-</sup>, presentó la menor selectividad a etileno. Una performance similar fue observada para NiNb-C2. En este último caso la segregación de la fase inactiva Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> observada por DRX en esta muestra condujo posiblemente a una menor incorporación de Nb al óxido de níquel, y por ende a una reducción no significativa de la concentración de especies O<sup>-</sup> superficiales en NiO, observándose una selectividad similar a la de este óxido puro.



**Figura 5.7** Selectividad a etileno en función de la conversión de etano para los catalizadores preparados (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $F = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ,  $T = 300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 5.2.6 Actividad superficial y rendimiento a etileno

Los rendimientos a etileno a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  para los distintos catalizadores preparados se reportan en la Tabla 5.1 (datos obtenidos bajo control cinético). El valor para NiNb-E1 (23%) se encuentra en concordancia con los reportados en la literatura para óxidos de la misma composición (Heracleous y Lemonidou, 2006; Savova et al., 2010). El cambio en la sal precursora de Ni (nitrato de níquel por acetato de níquel) condujo a una disminución en el rendimiento a etileno para NiNb-E2, debido a la menor área específica y selectividad observadas en esta muestra. De las muestras preparadas por combustión, el mejor rendimiento a etileno se obtuvo para NiNb-C1 mientras que NiNb-C2 presentó un valor bajo, muy cercano al exhibido por NiO puro.

Las actividades superficiales específicas de formación de etileno y consumo de etano a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  también se muestran en la Tabla 5.1. Puede observarse que NiO mostró una mayor reactividad para la activación de etano comparado con los óxidos mixtos de Ni-Nb preparados por el método de evaporación, con una pobre selectividad a etileno, en

concordancia con lo reportado en la literatura (Skoufa et al., 2012). Por otro lado, la performance de NiNb-C1 fue notable, presentando las más altas tasas específicas de consumo de etano y formación de etileno. La síntesis por combustión generó una superficie catalítica más activa comparada con NiO en términos de activación de etano, y más efectiva en la formación de etileno.

**Tabla 5.1** Rendimiento a etileno, actividad superficial específica para la formación de etileno ( $r_{C_2H_4}$ ) y consumo de etano ( $r_{C_2H_6}$ ) a 350 °C (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $F=20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

Catalizador	$\eta_{C_2H_4}$ (%)	$r_{C_2H_4}$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	$-r_{C_2H_6}$ (mol/m <sup>2</sup> .s)
NiNb-E1	23.1	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-8}$
NiNb-E2	9.1	$5.9 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-8}$
NiNb-C1	13.8	$2.1 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-8}$
NiNb-C2	2.3	$6.6 \times 10^{-9}$	$2.7 \times 10^{-8}$
NiO	2.7	$3.0 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-8}$

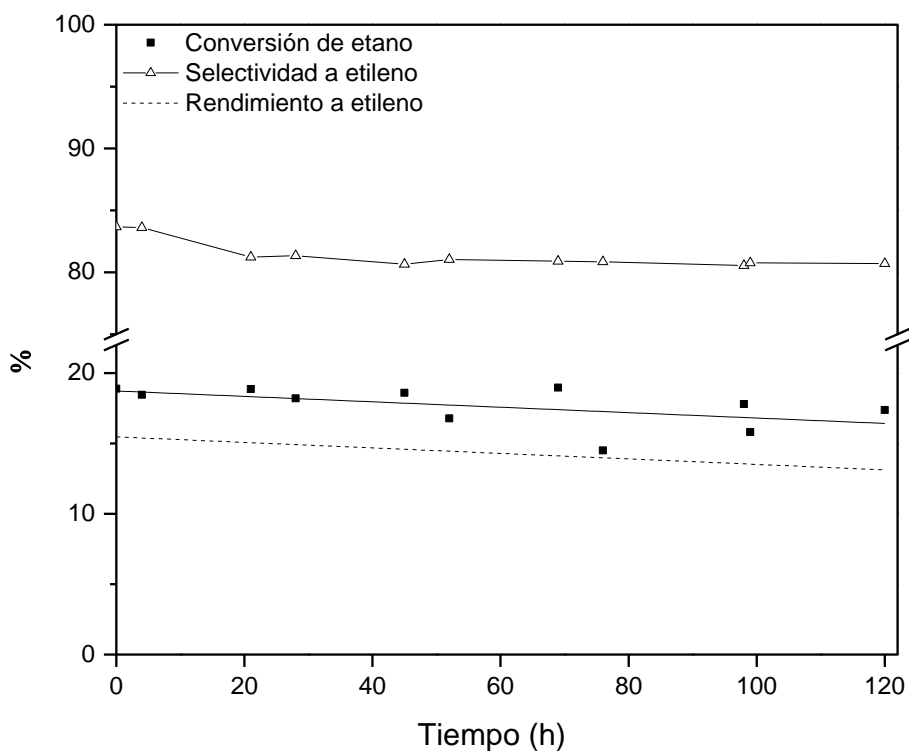
### 5.3 Estudio de estabilidad de los catalizadores particulados

Además de la actividad y selectividad de los catalizadores, otra variable de gran importancia es la estabilidad, ya que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador y es un parámetro determinante para una posterior aplicación industrial.

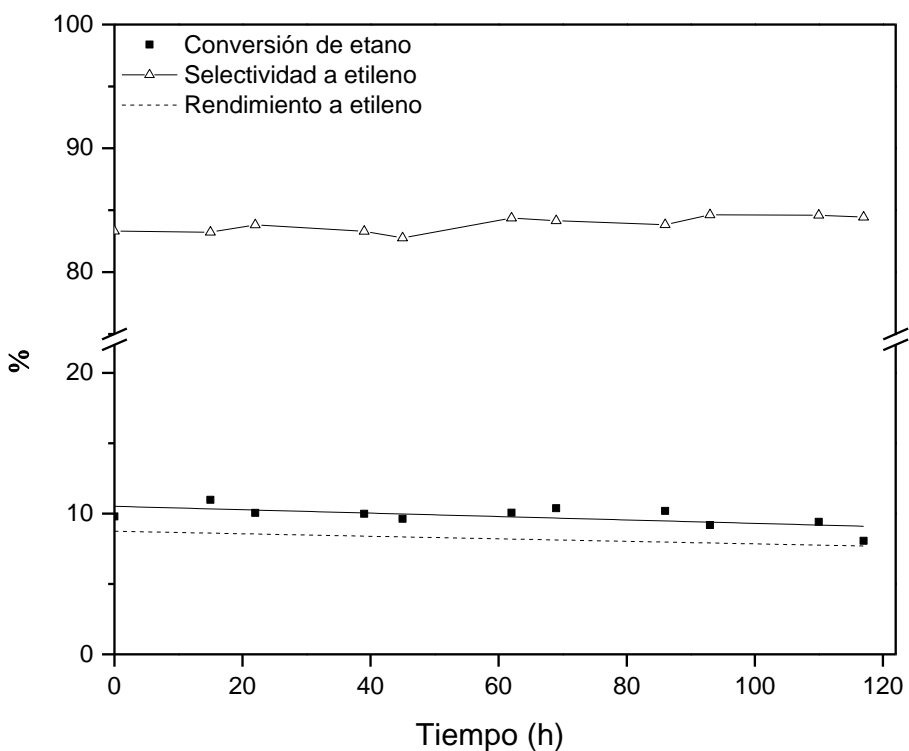
#### 5.3.1 Estabilidad del comportamiento catalítico bajo condiciones de control cinético

La estabilidad de los óxidos mixtos preparados fue evaluada mediante ensayos de reacción por tiempos prolongados. Los catalizadores fueron sometidos a reacción por 120 h a 400 °C. Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo bajo condiciones de control cinético ( $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$  a  $W/F = 0.06 \text{ g.s/cm}^3$ ). Los catalizadores NiNb-E1 y NiNb-C1 fueron escogidos para el test de estabilidad debido a su mayor performance catalítica comparados con el resto de los catalizadores estudiados. En las Figuras 5.8 y 5.9 se presenta la conversión de etano, la selectividad y el rendimiento a etileno en función del tiempo para las muestras NiNb-E1 y NiNb-C1, respectivamente.





**Figura 5.8** Conversión de etano, selectividad y rendimiento a etileno en función del tiempo de reacción para NiNb-E1 (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He=5/5/90$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F=0.06\text{ g s/cm}^3$ ,  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ).

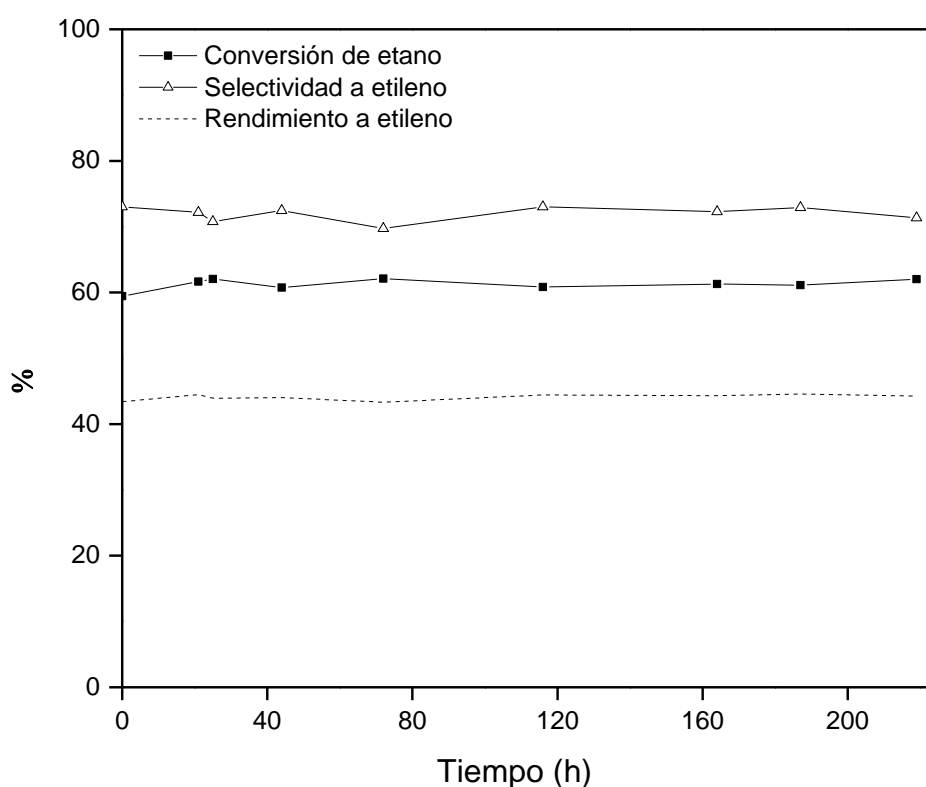


**Figura 5.9** Conversión de etano, selectividad y rendimiento a etileno en función del tiempo de reacción para NiNb-C1 (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $F = 40\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.06\text{ g s/cm}^3$ ,  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ).

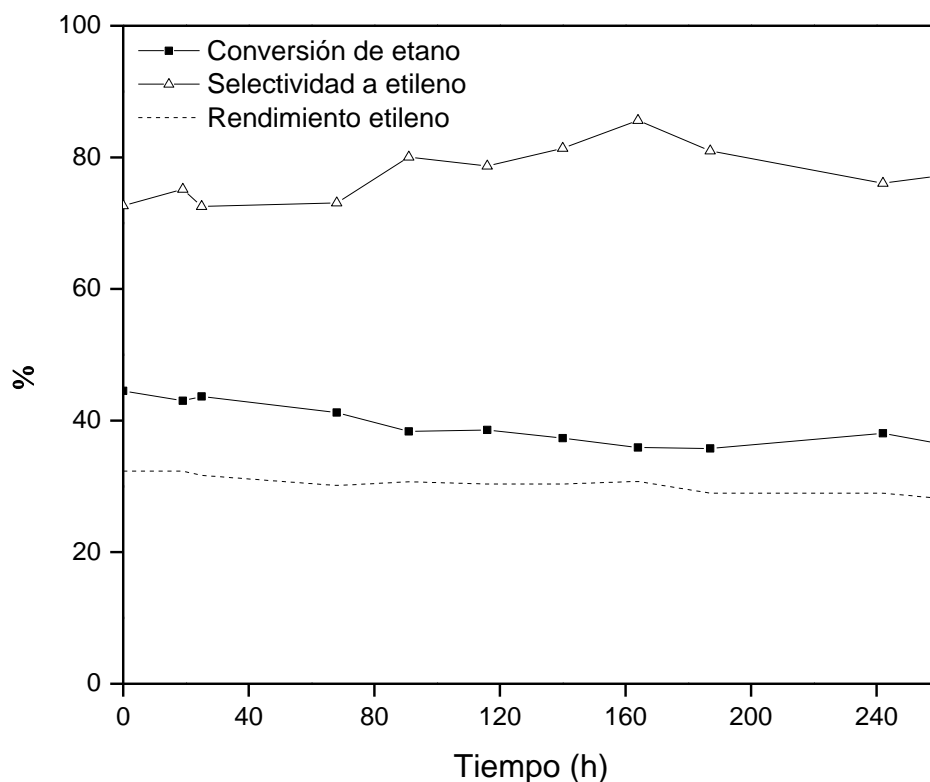
En el caso de la muestra NiNb-E1 (Figura 5.8), se observó una leve caída tanto en la selectividad como en la conversión (3.5 y 8% luego de 120 h, respectivamente). Dado que ambas variables influyen en el rendimiento a etileno, se observó una caída de esta variable del 11% luego del ensayo. Para NiNb-C1 (Figura 5.9), se registró una disminución total del 18% en la conversión y un incremento del 1.3% en la selectividad durante el ensayo, por lo que la muestra presentó una disminución del rendimiento luego de 120 h en reacción de 7 a 8%.

### 5.3.2 Estabilidad del comportamiento catalítico en presencia de limitaciones difusionales externas

Con el fin de evaluar la performance de los catalizadores en condiciones operativas que permitan mayores rendimientos de etileno, se llevaron a cabo ensayos de estabilidad a  $F = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$  y  $W/F = 0.54 \text{ g.s/cm}^3$ . En este caso los catalizadores fueron sometidos a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 240 hs. El caudal empleado para obtener mayores niveles de conversión no permitió la operación bajo control cinético.



**Figura 5.10** Conversión de etano, selectividad y rendimiento a etileno en función del tiempo de reacción para NiNb-E1 (condiciones operativas:  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He} = 5/5/90$ ,  $F = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ,  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5.11** Conversión de etano, selectividad y rendimiento a etileno en función del tiempo de reacción para NiNb-C1 (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $F = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ,  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

En el caso de la muestra NiNb-E1 (Figura 5.10), se observó que la selectividad y la conversión permanecieron prácticamente constantes durante la experiencia. En consecuencia el rendimiento a etileno fue sostenido durante el transcurso del ensayo (44%). Sin embargo, estos resultados mostraron una actividad aparente debido a que la experiencia no fue llevada a cabo bajo control cinético. Por el contrario, en condiciones de ausencia de limitaciones difusionales externas (Figura 5.8) puede verse que la actividad de NiNb-E1 varió durante el test de estabilidad.

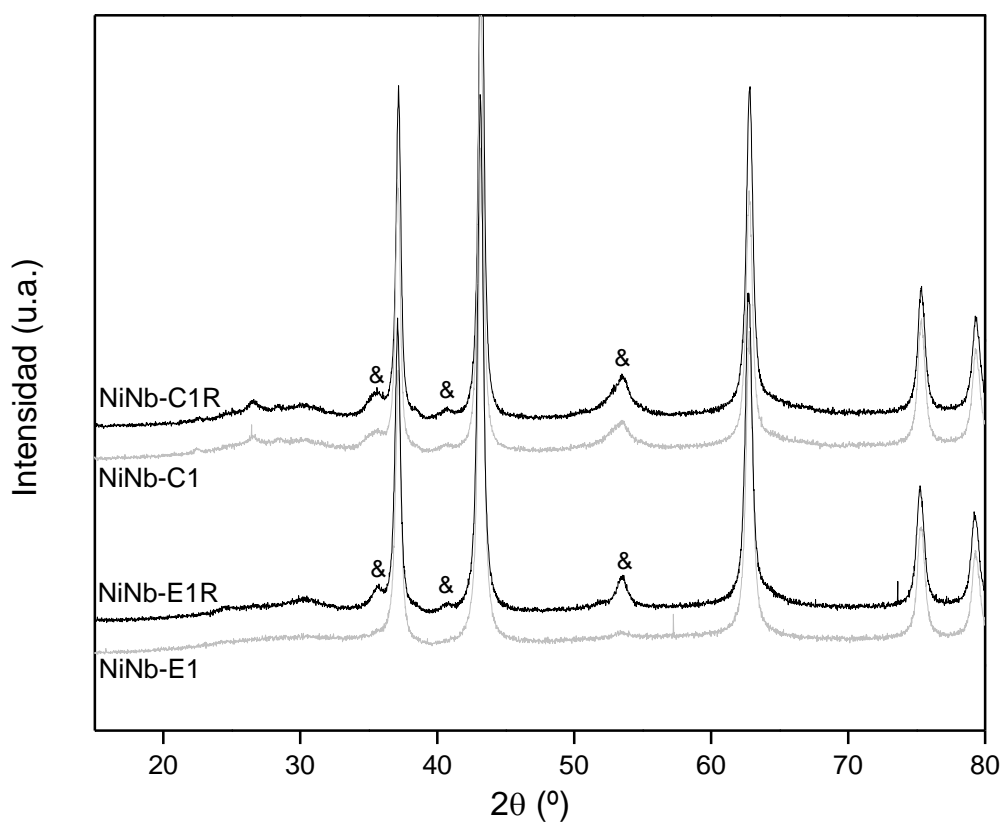
En cuanto al comportamiento del catalizador NiNb-C1, la Figura 5.11 muestra un decrecimiento total del 18% en la conversión y un incremento de 9% en la selectividad durante la experiencia. El rendimiento presentó entonces solamente una leve disminución luego de 240 h de reacción (de 32 a 29%).

Luego de los ensayos de reacción a tiempos prolongados, las muestras fueron caracterizadas por distintas técnicas para lo cual se las denominó NiNb-E1R y NiNb-C1R.

### 5.3.3 Caracterización de los catalizadores usados

#### 5.3.3.1 Evolución de las fases presentes en los óxidos

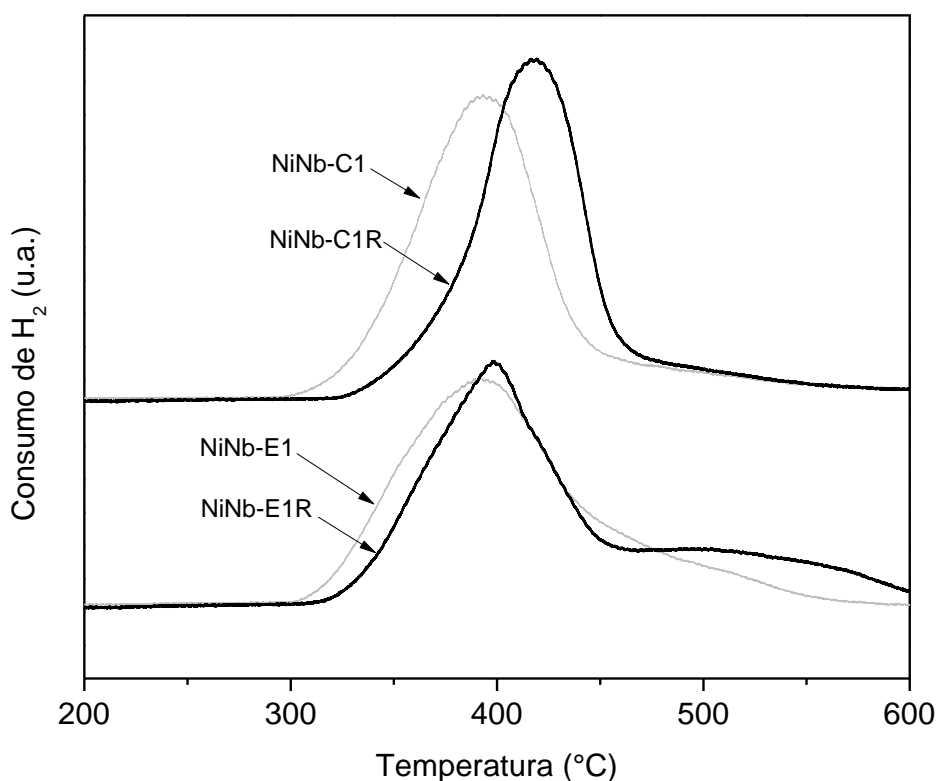
Los resultados de caracterización mostrados en la presente sección corresponden a los catalizadores ensayados durante 240 h en reacción. La estabilidad de las fases presentes en los óxidos estudiados fue determinada mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X antes y después de la reacción (Figura 5.12). Para el catalizador NiNb-E1, luego del ensayo se observó la aparición de la fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (niobato de níquel), que no había sido detectada en el catalizador antes de los ensayos de reacción. En el caso de la muestra NiNb-C1 se observó un pequeño incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , ya presente en el catalizador al inicio de la reacción. El óxido mixto  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  es la fase termodinámicamente más estable en las condiciones empleadas. La formación de niobato de níquel fue reportada por Savova et al. (2010) para catalizadores similares ensayados por tiempos prolongados a temperaturas cercanas a las empleadas en el estudio ( $380^\circ\text{C}$ ). Los autores concluyeron que la desactivación de los óxidos mixtos se debía en parte a la formación de esta fase, la cual es inactiva a la temperatura del ensayo.



**Figura 5.12** Difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos antes y después de la reacción. Ref.:(&)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

## 5.3.3.2 Variación en la reducibilidad

En cuanto a los perfiles TPR (Figura 5.13), se observó que las muestras analizadas luego de la reacción presentaron un desplazamiento hacia mayores temperaturas (10 °C para NiNb-E1R y 40 °C para NiNb-C1R) comparado con los resultados obtenidos para los catalizadores frescos. El hombro en la muestra NiNb-E1 se transformó en un segundo pico ancho centrado en 550 °C en NiNb-E1R. La aparición de este pico en el perfil de TPR fue relacionada con la aparición de la fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  detectada por DRX (Savova et al., 2010), sin embargo en NiNb-C1 y NiNb-C1R esta fase está presente y no se observa un pico de reducción a 550°C. Este corrimiento hacia mayores temperaturas estaría asociado con la pérdida de actividad, dado que la mayor dificultad para la reducción de los catalizadores produciría una menor eficiencia en la activación de etano (Zhu et al., 2012). El desplazamiento a mayores temperaturas de reducción no respondería a una dificultad de reducción originada por la presencia de productos de reacción en la superficie. A través de espectroscopía Raman (sección 5.3.3.5) se observó que la muestra NiNb-C1, la cual tuvo el corrimiento más marcado, no presentó especies superficiales que pudieran dificultar la reducción.



**Figura 5.13** Perfiles TPR de los óxidos mixtos antes y luego de la reacción.

### 5.3.3.3 Cambio en las propiedades texturales

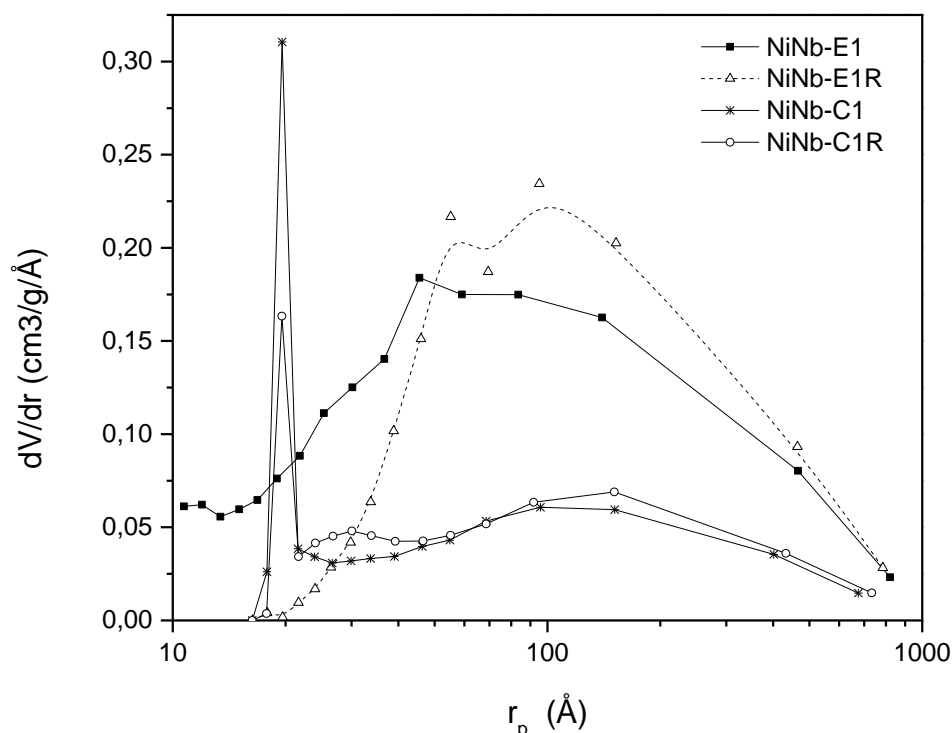
Algunas propiedades texturales como el área específica y el volumen de poro se presentan en la Tabla 5.2 para los catalizadores antes y luego del ensayo de estabilidad. La caída del área específica (46%) y del volumen de poro (30%) en NiNb-E1R fue marcada. En el caso de NiNb-C1R, la reducción del área específica fue menor (20%) y el volumen de poro permaneció casi constante. En la Figura 5.14 se muestra la distribución de tamaños de poro para las muestras frescas y luego del ensayo. Puede observarse que en ambas muestras la reducción del volumen de poro se produce por la disminución de la cantidad de poros de menor radio. La importante caída del área para NiNb-E1 estaría posiblemente relacionada con la formación de especies de carbono (como se mostrará en la sección 5.3.3.5).

La importante reducción del área específica del catalizador NiNb-E1R (46%) no produjo una disminución en la actividad catalítica en la misma proporción. Savova et al. (2010) estudiaron la estabilidad del óxido mixto bajo condiciones operativas similares (380 °C durante 290 h). Los autores reportan una desactivación del óxido mixto durante la experiencia y también una disminución en el área específica del catalizador. Sin embargo, concluyeron que ambos fenómenos no estaban acoplados. Otros autores (Skoufa et al., 2012) investigaron la desactivación de los óxidos mixtos de Ni-Nb a 400° C durante 100 h, y reportaron un comportamiento similar al observado en NiNb-E1: una leve desactivación del catalizador acompañada de una reducción importante del área específica (~40%).

**Tabla 5.2** Relación atómica superficial Nb/Ni y propiedades morfológicas de los óxidos mixtos antes y después de la reacción

Catalizador	Relación atómica superficial Nb/Ni *	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
NiNb-E1	0.10/0.90	81	0.182
NiNb-E1R	0.10/0.90	44	0.128
NiNb-C1	0.12/0.88	25	0.049
NiNb-C1R	0.13/0.87	20	0.047

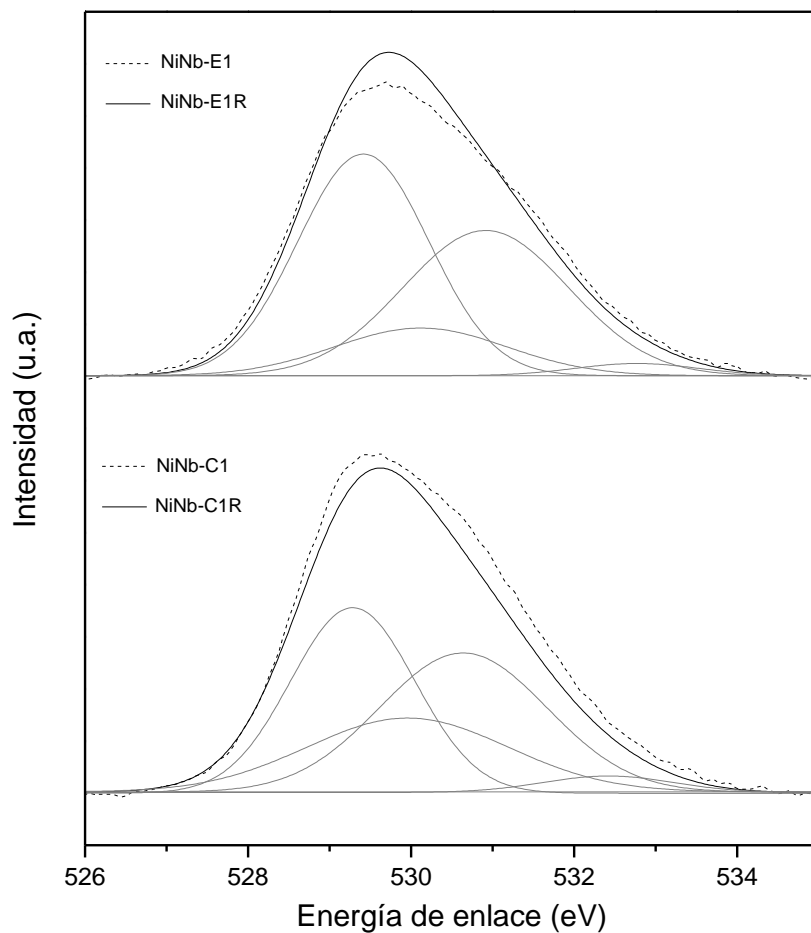
\* Determinada por XPS



**Figura 5.14** Distribución de tamaños de poro de los catalizadores analizados antes y después del ensayo de estabilidad.

#### 5.3.3.4 Análisis de la composición superficial

Los resultados cuantitativos de los estudios XPS indicaron que la relación superficial Nb/Ni para los catalizadores permaneció constante durante la experiencia (Tabla 5.2). Como se muestra en la Figura 5.15, el espectro de los catalizadores frescos y usados no mostró cambios significativos en la intensidad relativa de las especies de oxígeno coexistentes. El espectro XPS de las regiones Ni 2p y Nb 3d tampoco exhibió diferencias importantes entre los catalizadores frescos y usados.

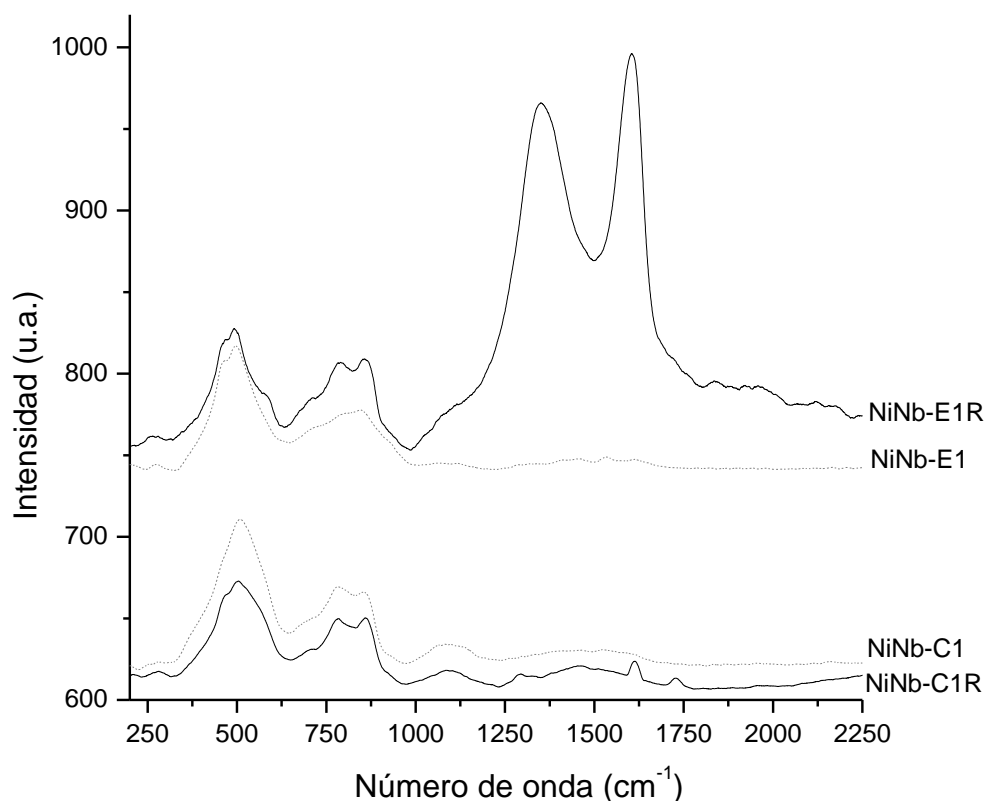


**Figura 5.15** Espectro XPS de la región O 1s para los catalizadores frescos y usados.

### 5.3.3.5 Análisis por espectroscopía Raman

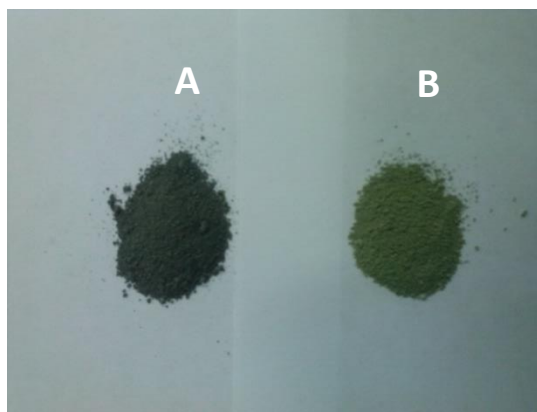
La Figura 5.16 muestra los espectros Raman de los catalizadores Ni-Nb-O frescos y usados. La diferencia más notoria es la aparición de bandas intensas a  $1350$  y  $1585\text{ cm}^{-1}$  asociadas a especies de carbón gráfico altamente desordenadas (Petersen y Krasser, 1996; Cao et al., 2011) derivadas de reacciones secundarias sobre la superficie del catalizador NiNb-E1. Este fenómeno no fue observado en la muestra preparada por combustión.





**Figura 5.16** Espectro Raman de los óxidos mixtos antes y luego de reacción.

Se observó además una disminución en la intensidad de las bandas a 400 y 500 cm<sup>-1</sup> de ambas muestras. La intensidad de estas bandas aumenta con la no-estequiometría de NiO (Savova et al., 2010). La menor intensidad observada está asociada con la reducción del contenido de Ni<sup>3+</sup> y en consecuencia con la disminución del oxígeno sobre-estequiométrico del NiO, siendo este último el responsable de la activación del etano. En concordancia con lo anterior, los catalizadores usados presentaron un cambio de color, de negro para las muestras frescas a partículas verdes luego de reacción, lo que indica la presencia de NiO estequiométrico (Figura 5.17).



**Figura 5.17** Fotografía del catalizador A) antes y B) después de reacción

En las condiciones de este test, la disminución en la actividad observada para la muestra NiNb-E1 puede estar asociado probablemente con la formación de carbón durante la reacción. En cuanto a la formación de la fase cristalina  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  durante la experiencia, y su relación con la desactivación del catalizador, nuestros resultados no fueron concluyentes. Si bien la formación de esta fase fue observada para NiNb-E1R, la cantidad de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  permaneció prácticamente constante para NiNb-C1R, lo que no explicaría la reducción del 18% en la conversión de etano en esta muestra durante el test de estabilidad. El proceso de desactivación podría también estar atribuido al consumo irreversible de las especies de oxígeno activas (Zhu et al., 2012), evidenciado por la pérdida de la no-estequiometría durante el transcurso del ensayo.

#### 5.4 Estudio de los catalizadores monolíticos en la reacción de DHO de etano

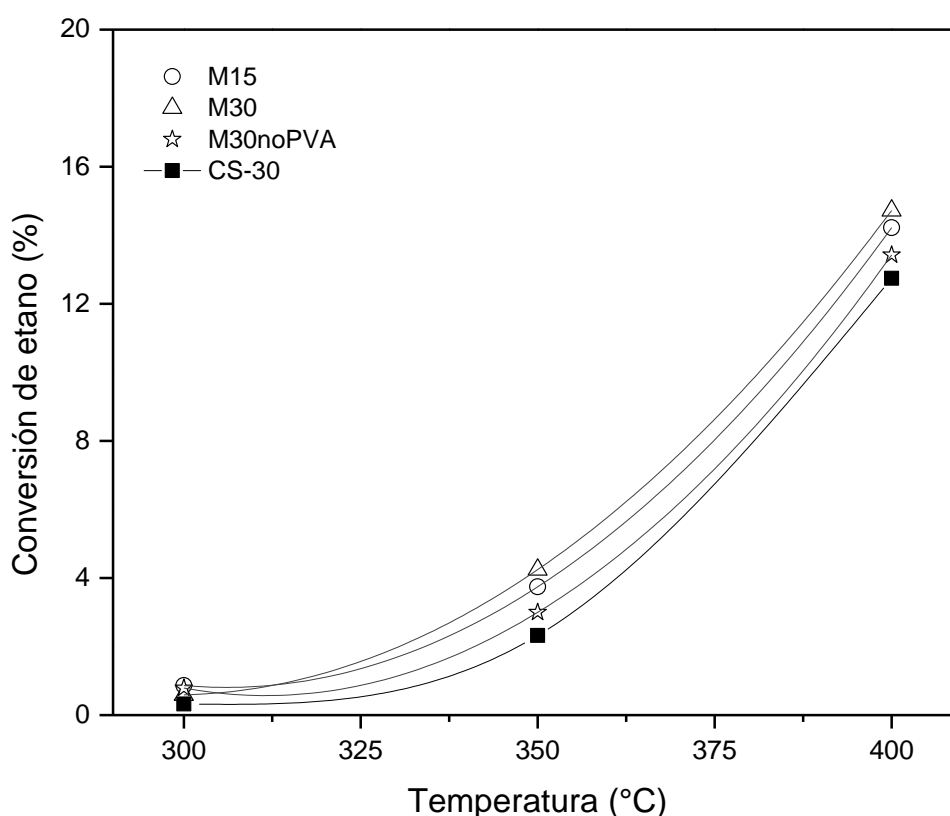
Los monolitos cubiertos con material catalítico, preparados a partir de sustratos de acero y aluminio anodizado, fueron estudiados en la reacción de DHO de etano, y se analizó el efecto en el comportamiento catalítico que produce el agregado de aditivos.

##### 5.4.1 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de acero

La conversión de etano conseguida en los catalizadores estructurados en el rango de temperaturas de 300 a 400 °C se muestra en la Figura 5.18, junto con la actividad de la muestra SC-30 evaluada en un reactor de lecho fijo. El caudal de alimentación fue ajustado considerando la cantidad de fase activa (NiNb-E1) depositada en cada monolito y la presente en la suspensión calcinada SC-30, con el fin de mantener la misma relación catalizador/flujo

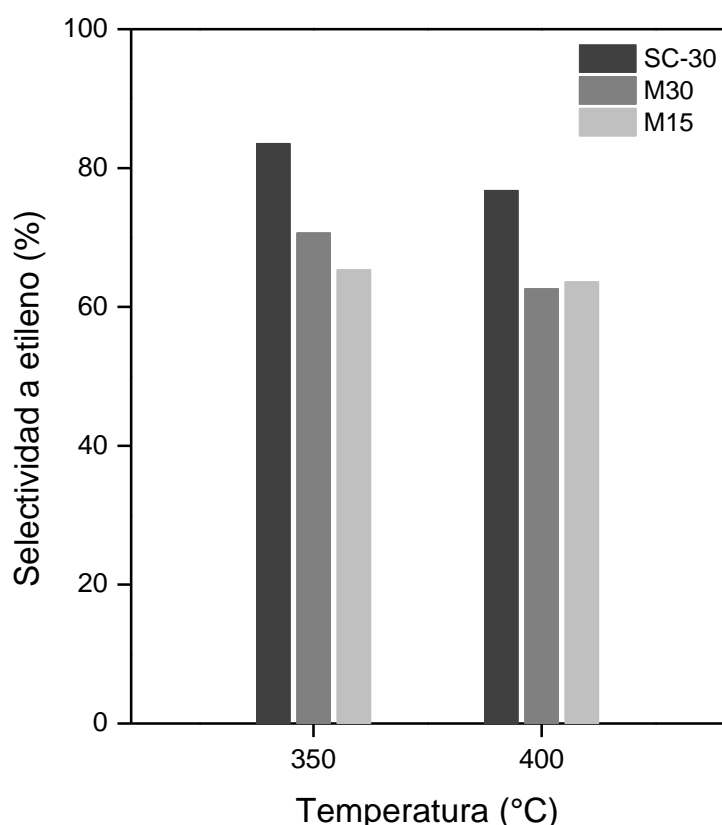
volumétrico ( $W/F = 0.54 \text{ g.s/cm}^3$ ). La conversión de etano observada para los diferentes catalizadores monolíticos no presentó diferencias significativas en el rango de temperaturas estudiado. Esto se debe principalmente a la similitud de las áreas específicas, espesores de cubrimiento y relación catalizador/caudal empleadas en los ensayos. A  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , la conversión alcanzada por los distintos catalizadores se mantuvieron dentro del rango 13.4-14.7%.

Los monolitos presentaron conversiones de etano ligeramente superiores a las obtenidas con la suspensión catalítica calcinada SC-30 (a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  fue de 5 a 15% mayor). Esta diferencia podría atribuirse al efecto de la presencia del acero (sustrato monolítico y reactor metálico) expuestos a los reactivos. Con el fin de analizar el efecto del acero en la actividad, fueron llevadas a cabo experiencias de reacción con el reactor vacío y con un monolito sin cubrimiento catalítico. En el primer caso se observó una conversión a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  del 0.7% y en el segundo del 1.3%, indicando de esta manera que el reactor y el sustrato no son inertes. Esto podría contribuir al aumento de la conversión.



**Figura 5.18.** Conversión de etano en función de la temperatura en la reacción de ODH (condiciones operativas:  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He} = 5/5/90$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

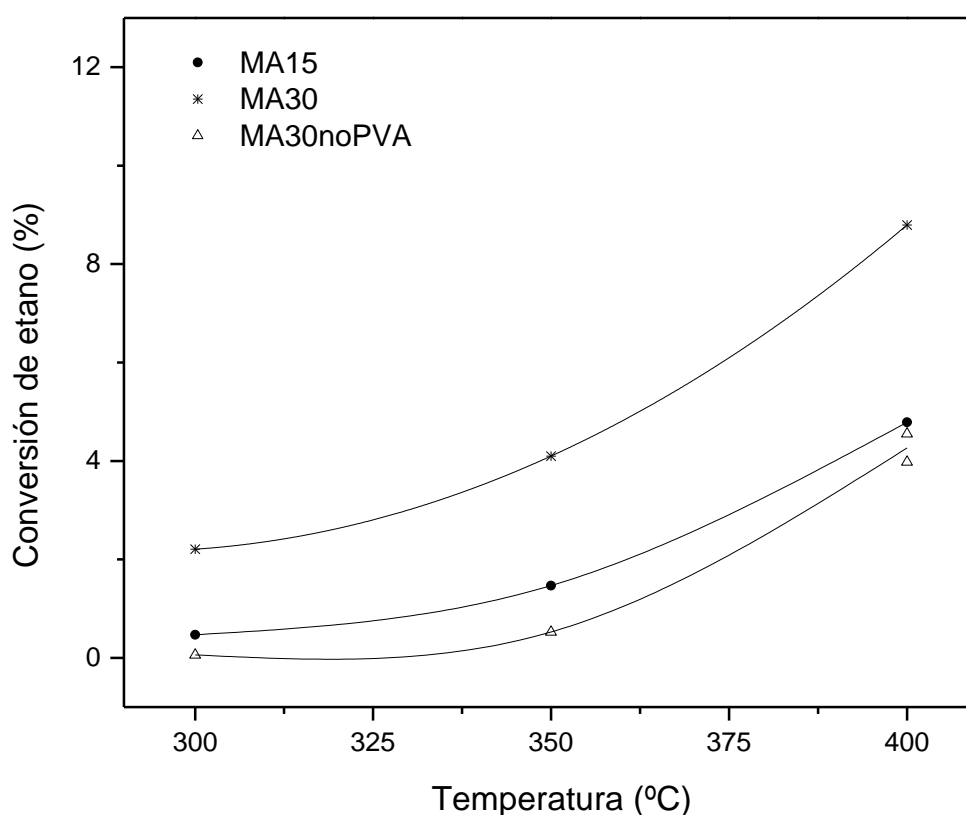
La selectividad a etileno a diferentes temperaturas para los monolitos y la suspensión catalítica calcinada se muestran en la Figura 5.19. La selectividad exhibida por los monolitos respecto de la muestra SC-30 fue inferior para las dos temperaturas estudiadas. Dado que los niveles de conversión presentados por las distintas muestras no varió significativamente en cada temperatura estudiada, la variación en la selectividad no estaría influenciada significativamente por las ligera diferencia observada en la conversión. Sin embargo, para analizar con mayor precisión el efecto de la presencia del sustrato en la selectividad, se llevaron a cabo ensayos en reacción con las muestras M30 y SC-30 a igual nivel de conversión (14% a 400°C). Se verificó una diferencia en selectividad del 24%, siendo SC-30 la muestra que presentó la mayor selectividad (resultados no mostrados en la presente tesis). Esta diferencia puede ser nuevamente atribuida a la actividad catalítica del sustrato monolítico sin cubrimiento (debido a la presencia de imperfecciones en la capa catalítica), el cual en experiencias previas presentó selectividad total a CO<sub>2</sub>.



**Figura 5.19.** Selectividad a etileno a distintas temperaturas (condiciones operativas: O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He = 5/5/90, W/F = 0.54 g s/cm<sup>3</sup>).

## 5.4.2 Actividad del catalizador monolítico con sustrato de aluminio anodizado

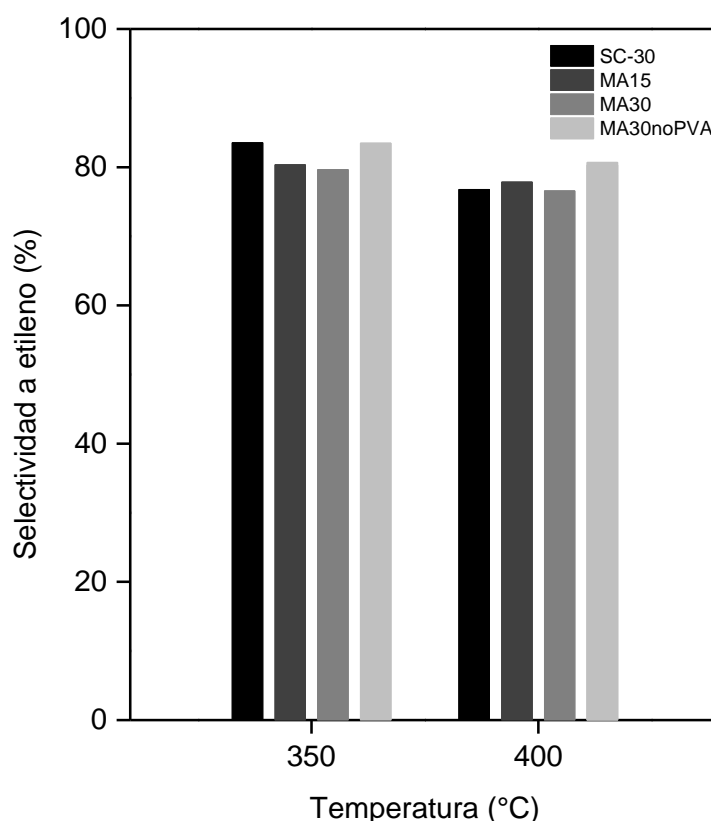
La actividad de los monolitos de aluminio fue evaluada en el mismo rango de temperaturas que en el caso de los sustratos de acero (Figura 5.20). La conversión observada para los monolitos de aluminio fue inferior que la alcanzada en las muestras con sustrato de acero (ver Figura 5.18), debido al menor tiempo de residencia que se verificó en los monolitos de aluminio. Los caudales y cargas de catalizador son similares en ambos, sin embargo la longitud de los monolitos de aluminio es la mitad que la de los monolitos de acero (Capítulo 4).



**Figura 5.20** Conversión de etano en función de la temperatura (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

La selectividad a etileno observada en los monolitos recubiertos fue similar a la observada en la suspensión catalítica calcinada (Figura 5.21). Las selectividades fueron evaluadas en un rango de conversiones de 0.5-2.3% a 350 °C y de 4-12.7% a 400 °C. El empleo de sustratos de aluminio anodizado no produjo una caída en la selectividad, contrariamente a lo observado en los monolitos de acero. Separadamente, se llevaron a cabo

ensayos de reacción con el sustrato de aluminio descubierto a la máxima temperatura de operación (400 °C) y se observó una conversión inferior a 0.4%, con CO<sub>2</sub> como único producto. De esta forma, se deduce que la selectividad de etano en los catalizadores monolíticos de aluminio anodizado se debe solo al óxido mixto, consecuencia de la baja actividad del sustrato. Previamente se reportó que la  $\gamma$ -alúmina contribuye a la oxidación de etano a CO<sub>2</sub> y a la deshidrogenación hasta coque, reacciones que proceden sobre los grupos ácidos OH y sobre los centros ácidos Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> (Heracleous y Lemonidou, 2006).



**Figura 5.21.** Selectividad a etileno a distintas temperaturas (condiciones operativas: O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He = 5/5/90, W/F = 0.54 g s/cm<sup>3</sup>).

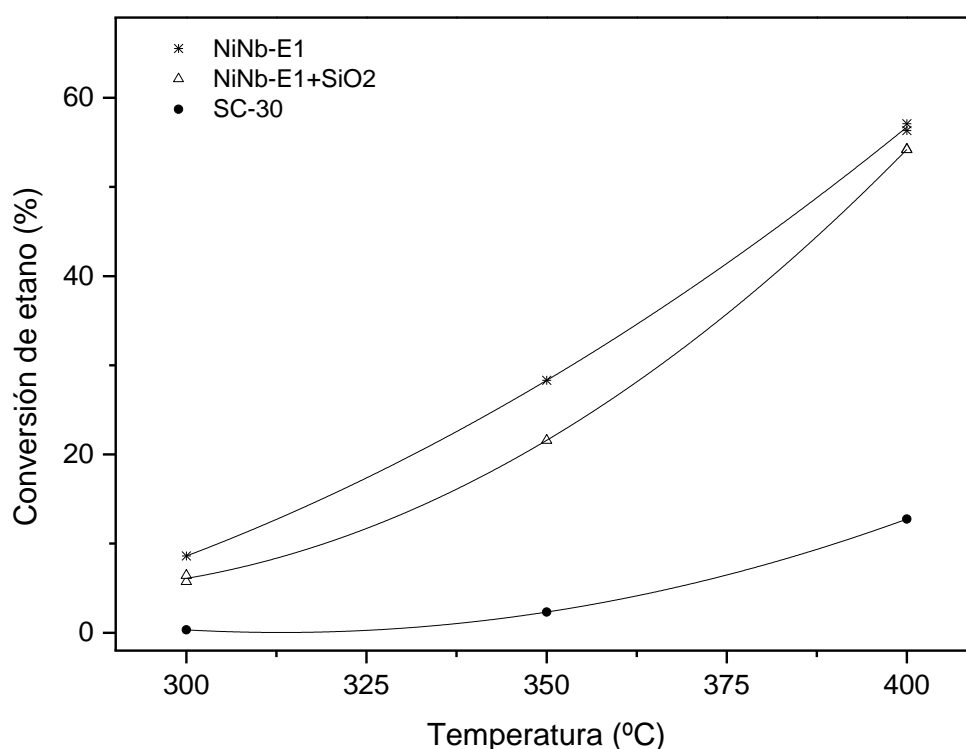
#### 5.4.3 Análisis del efecto de la sílice en la actividad

En los ensayos llevados a cabo sobre los monolitos de aluminio y acero, y con la suspensión calcinada se observó una marcada disminución de la actividad en la reacción de DHO de etano respecto de la medida en el catalizador NiNb-E1, mientras que no se registraron diferencias importantes en la selectividad a etileno.

Como ya ha sido mencionado en la sección 4.3.2, el agregado de un aditivo como la sílice coloidal en la preparación de las suspensiones contribuye a la estabilidad térmica y mecánica del cubrimiento, además de favorecer su adherencia al sustrato. Sin embargo, este aditivo podría interactuar con la fase activa, modificando la actividad y/o selectividad (Avila et al., 2005).

Para analizar la influencia de la sílice en la actividad, se realizaron ensayos en reacción con el óxido mixto NiNb-E1, la suspensión calcinada SC-30 y una mezcla mecánica del catalizador NiNb-E1 y sílice (denominada NiNb-E1+SiO<sub>2</sub>), de modo que la composición de la mezcla fue la misma que la de SC-30. La sílice utilizada en la mezcla se obtuvo calcinando una suspensión coloidal de sílice (Ludox TMA, Aldrich) a igual temperatura que la empleada para calcinar SC-30. Se obtuvo así una muestra en polvo que fue posteriormente mezclada con el catalizador puro.

En la Figura 5.22 se muestran las conversiones presentadas por las distintas muestras. Puede observarse que el catalizador puro muestra los mayores niveles de conversión de etano, mientras que la muestra NiNb-E1+SiO<sub>2</sub> presenta valores ligeramente menores en la actividad en todo el rango de temperaturas. Este último comportamiento podría deberse a que la muestra es pretratada en una etapa de calcinación a 450 °C durante 30 min antes de comenzar la reacción. La muestra SC-30 presentó una importante reducción en su actividad.



**Figura 5.22** Conversión de etano en función de la temperatura (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

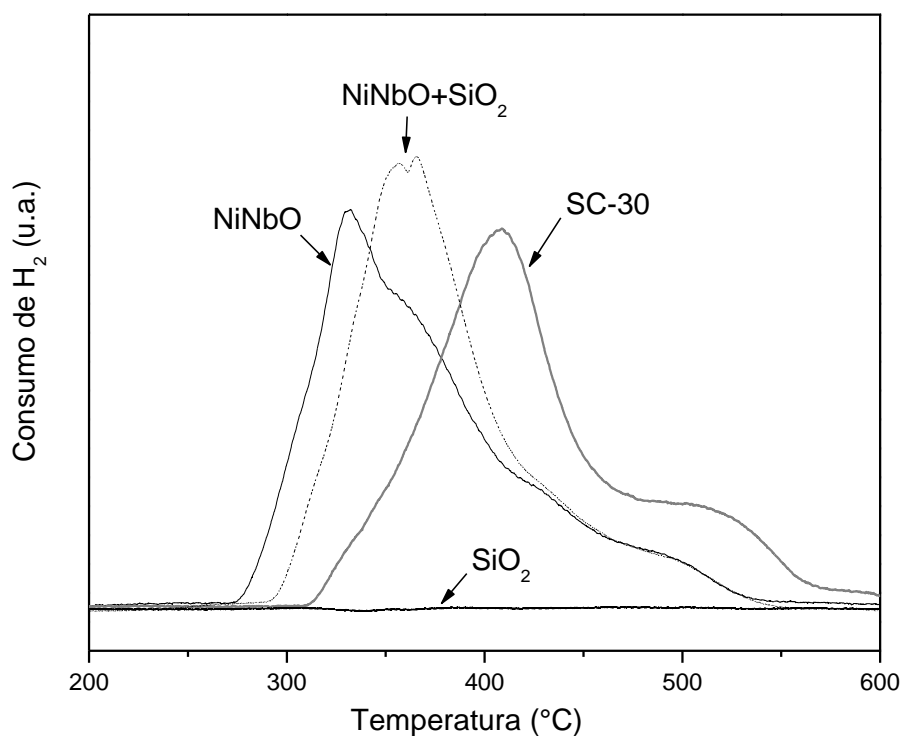
Analizando las composiciones superficiales de las muestras (Tabla 5.3) se observa que la cantidad de silicio superficial en SC-30 es mayor que en la muestra NiNb-E1+SiO<sub>2</sub>. Esto indica que la sílice se encuentra preferencialmente dispersa sobre la superficie del óxido mixto en SC-30, dado que ambas muestras fueron preparadas con la misma cantidad de sílice. Por otro lado, se observa que la cantidad de níquel superficial es menor en SC-30 respecto de NiNb-E1+SiO<sub>2</sub>. Considerando que los sitios de níquel están asociados a la activación del etano, la menor disponibilidad de este elemento podría ser el motivo de la mayor pérdida de actividad de SC-30.

**Tabla 5.3** Composición atómica superficial de las muestras (%).

Elemento	NiNb-E1+SiO <sub>2</sub>	SC-30	SiO <sub>2</sub>
Nb	1.9	2.1	-
Ni	17.2	12.7	-
Si	16.9	22.1	35.2
O	64.0	63.1	64.8

Los perfiles de TPR del catalizador puro y las preparaciones con sílice se muestran en la Figura 5.23. Se observa un incremento en la temperatura de reducción para las muestras que contienen sílice, principalmente en SC-30. En esta muestra, la alta concentración de sílice superficial dificulta la reducción del óxido mixto, produciendo un desplazamiento de 100 °C del pico de reducción hacia mayores temperaturas. Se ha reportado en la literatura una relación entre la reducibilidad de los óxidos mixtos de Ni-Nb y su actividad en la oxideshidrogenación de etano (Zhu et al., 2012). En las muestras que se reducen con menor facilidad, el primer paso de la reacción de DHO (es decir la activación del alcano junto con la reducción de la superficie del catalizador) puede estar dificultado; como este paso es generalmente considerado como el limitante en DHO de etano, esto podría explicar la menor actividad de la muestra SC-30.





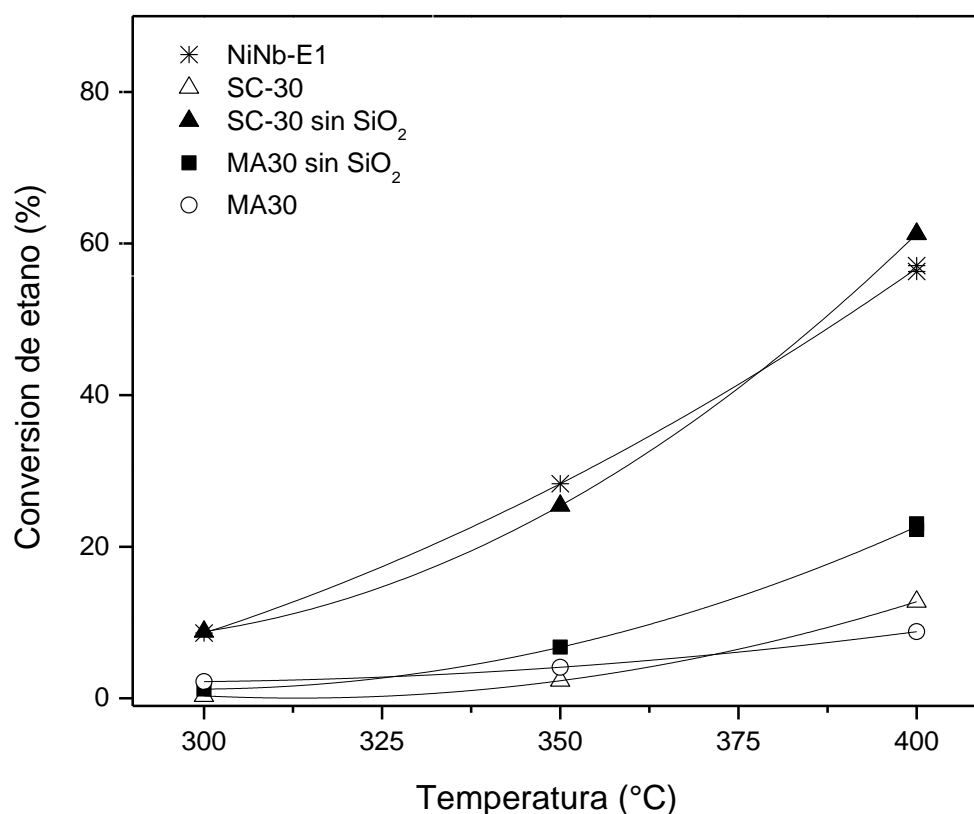
**Figura 5.23** Perfiles TPR de las muestras

#### 5.4.4 Reformulación de la suspensión catalítica

Alternativamente al uso de sílice coloidal, se utilizó alúmina como aditivo en la preparación de las suspensiones, partiendo del precursor bohemita y empleando la misma concentración que las dispersiones con sílice. Se obtuvo así un material particulado que fue ensayado en reacción en idénticas condiciones que la muestra SC-30. Se observó luego de corto tiempo de reacción (con las condiciones: 400 °C, O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He = 5/5/90, W/F = 0.54 g s/cm<sup>3</sup>) la formación de compuestos carbonosos que impidieron la finalización de la experiencia. Como se mencionó anteriormente, se ha reportado que alúmina contribuye a la oxidación completa de etano y a la deshidrogenación hasta coque, por lo que no fue posible utilizar este aditivo en lugar de la sílice.

Se preparó una nueva suspensión catalítica con 30% de catalizador, con alcohol polivinílico y sin la adición de aditivo inorgánicos. Se encontró que la estabilidad de esta suspensión era buena y permitió el recubrimiento de monolitos de aluminio anodizado. La adherencia del catalizador a la superficie del sustrato se vio disminuida debido a la ausencia del aditivo ligante. La adherencia para esta muestra fue menor al 60%. La Figura 5.24 muestra la conversión de etano para el nuevo monolito (denominado MA30 sin SiO<sub>2</sub>) y la

correspondiente suspensión catalítica calcinada (SC-30 sin SiO<sub>2</sub>). Puede observarse que la actividad original del óxido mixto no se ve modificada en esta nueva suspensión. Con relación al comportamiento de MA30 sin SiO<sub>2</sub>, presentó una conversión del 23%, un valor mayor al observado para MA30 (9%) pero menor al correspondiente a SC-30 sin SiO<sub>2</sub> (61%) y NiNb-E1 (57%). La menor actividad del catalizador estructurado con respecto al particulado podría ser consecuencia de las diferencias fluidodinámicas de los sistemas de reacción usados (reactor de lecho fijo respecto del reactor monolítico).

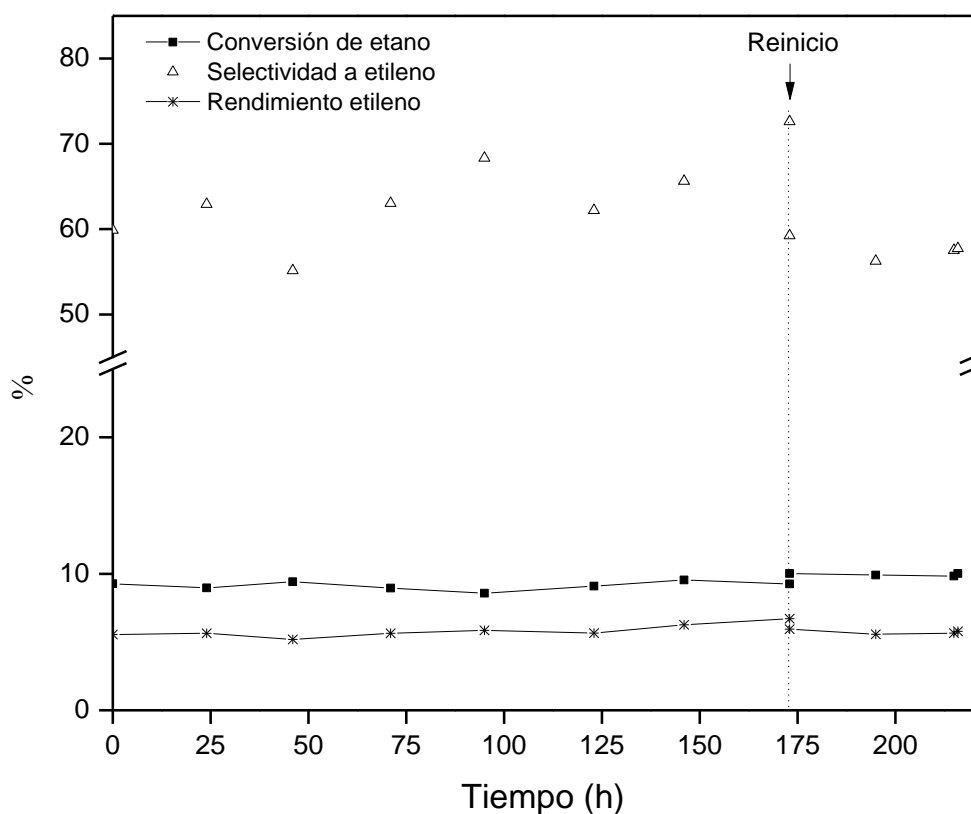


**Figura 5.24** Conversión de etano en función de la temperatura (condiciones operativas: O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He = 5/5/90, W/F = 0.54 g s/cm<sup>3</sup>).

#### 5.4.5 Estabilidad de la performance catalítica en monolitos

La estabilidad en los niveles de actividad y selectividad de los monolitos fue evaluada llevando a cabo una experiencia en condiciones de reacción por 220 h a 400°C. Se empleó un monolito preparado a partir de una suspensión catalítica con 30% de catalizador NiNb-E2 (sintetizado con acetato de níquel como sal precursora del Ni, como se ha indicado previamente). Los resultados del ensayo se presentan en la Figura 5.25. La actividad de la

muestra permaneció sin cambios significativos, mientras que la selectividad a etileno presentó un incremento progresivo durante la experiencia hasta las 170 horas, donde la reacción fue detenida y el ensayo se reinició con una etapa de calcinación en aire a 450 °C. Luego de este evento, la selectividad retomó su valor inicial. El rendimiento observado al finalizar la experiencia fue prácticamente el mismo que el medido al inicio del ensayo.



**Figura 5.25** Ensayo de estabilidad del catalizador estructurado a 400°C (condiciones operativas:  $O_2/C_2H_6/He = 5/5/90$ ,  $W/F = 0.54 \text{ g s/cm}^3$ ).

## 5.5 Conclusiones

El catalizador preparado mediante la síntesis por combustión, una técnica más simple que el método convencional de evaporación, exhibió una buena actividad y selectividad comparada con las observadas en los catalizadores preparados mediante el método de evaporación, incluso durante largos períodos de reacción. En cuanto al efecto del precursor metálico, el nitrato de níquel y el niobato oxalato amónico generaron el mejor catalizador en ambos métodos de preparación.

La actividad superficial específica para el consumo de etano fue mayor en las muestras preparadas mediante la síntesis por combustión respecto de las preparadas por el método de evaporación. Comparando los catalizadores preparados con idénticos precursores, se observó la misma tendencia en la velocidad de formación de etileno.

Los catalizadores preparados en el presente trabajo presentaron rendimientos a etileno con un leve decrecimiento durante 120 h de reacción a 400° C. Las contribuciones principales al proceso de desactivación podrían ser la formación de especies de carbono, el crecimiento de la fase inactiva  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  y la disminución de las especies de oxígeno superficiales en el óxido de níquel.

En lo que respecta a los ensayos sobre los catalizadores estructurados, se observó una influencia del sustrato en la selectividad, particularmente en los monolitos de acero. Esto puede deberse a que en los ensayos con sustrato descubierto, se observó una conversión a  $\text{CO}_2$  mayor en los monolitos de acero respecto de la observada en los monolitos de aluminio anodizado. Imperfecciones en los cubrimientos posiblemente permitieron el acceso de los reactivos a las especies no-selectivas presentes en la superficie de los sustratos.

La presencia de sílice coloidal produjo una reducción de la actividad catalítica, depositándose sobre la superficie de los óxido mixtos e interfiriendo en el contacto de los reactivos con los sitios activos.

Respecto de la estabilidad de los monolitos recubiertos, se observó una actividad prácticamente constante, la selectividad a etileno presentó variaciones que al finalizar el ensayo retomaron los niveles iniciales.

## 5.6 Referencias

Avila, P., Montes, E. E. Miró. Monolithic reactors for environmental applications, A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11–36.

Cao, E., Sankar, M., Firth, S., Fung Lam, K., Bethell, D., Knight, D. K., Hutchings, G., McMillan, P., Gavriilidis, A. Reaction and Raman spectroscopic studies of alcohol oxidation on gold–palladium catalysts in microstructured reactors. *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 734–743.

Centi, G., Cavani, F., Trifirò, F. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001).

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Reaction pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by temperature-programmed reaction (TP-reaction). *Catalysis Today* 112 (2006) 23.

Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethane production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling. *Journal of Catalysis* 237 (2006) 175–189.

Hussein, G. A. M., Nohman, A. K. H., Attyia, K. M. A. Characterization of the decomposition course of nickel acetate tetrahydrate in air. *Journal of Thermal Analysis* 42 (1994) 1155-1165.

Mars, P., Van Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science* 8 (1954) 41-59.

Petersen, P., Krasser, W. Surface enhanced Raman scattering from a ternary catalyst Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under reaction conditions. *Applied Surface Science* 103 (1996) 91-100.

Savova, B., Loridant, S., Filkova, D., Millet, J.M.M. Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 148–157.

Skoufa, Z., Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>x</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science* 84 (2012) 48–56.

Skoufa, Z., Heracleous, E., Lemonidou, A.A. Unraveling the contribution of structural phases in Ni–Nb–O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* 192 (2012) 169–176.

Zhu, H., Ould-Chikh, S., Anjum, D. H., Sun, M., Biauxque, G., Basset, J., Caps, V. Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Catalysis* 285 (2012) 292–303.

# **CAPÍTULO VI**

## **CONCLUSIONES GENERALES Y**

### **TRABAJOS FUTUROS**

---

En el presente capítulo se enuncian las principales conclusiones del trabajo de tesis, derivadas del análisis de los resultados obtenidos. Se proponen líneas de trabajo que podrían ser exploradas con el fin de profundizar los temas desarrollados y de mejorar los resultados expuestos en esta tesis.

---

En la presente Tesis se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y niobio por distintos métodos, tanto en forma particulada como en forma de catalizadores estructurados. Se ha estudiado la performance catalítica y estabilidad de los catalizadores preparados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Del análisis de los resultados obtenidos en las distintas etapas del trabajo se pueden enunciar las siguientes conclusiones:

En la síntesis de óxidos mixtos a partir de precursores variados, se utilizó una técnica alternativa de preparación: la síntesis por combustión, que permitió obtener catalizadores de un modo más simple que el método convencional de síntesis por evaporación. En todos los casos se obtuvieron óxidos con tamaños de cristalita nanométrico, con la relación molar Nb/Ni cercana al valor óptimo reportado en la literatura. Las áreas específicas alcanzadas con el método alternativo de síntesis fueron menores a las obtenidas en los catalizadores preparados por el método de evaporación, debido al mayor tamaño de cristalita de los óxidos preparados por combustión y a la mayor temperatura de síntesis de este método. Se comprobó la existencia de un proceso de sustitución catiónica en la red del óxido de níquel, evidenciado por la disminución del parámetro de red en los preparados que contienen niobio. La contracción de la celda unidad se debe a que los cationes que  $\text{Nb}^{5+}$  que se incorporan a la red de NiO poseen un radio iónico inferior a los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  de la red. Se observó una relativa facilidad de reducción de los óxidos que contienen Nb respecto del óxido de níquel puro, fenómeno que sería explicado por el hecho de que el niobio, al incorporarse a la red del óxido de níquel, debilita los enlaces Ni–O–Ni, por lo que el oxígeno puede ser removido a menores temperaturas que el NiO puro. En general, la relación atómica superficial Nb/Ni para cada óxido mixto fue similar a su correspondiente composición determinada por análisis químico. La fase cristalina  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , inactiva en la reacción de DHO de etano, fue identificada en pequeñas cantidades en la mayoría de los óxidos mixtos preparados. Su formación es difícil de evitar dado que es la fase termodinámicamente estable a la temperatura de síntesis, e incluso a temperaturas menores. En principio no sería posible una disminución importante en la temperatura de síntesis para evitar su formación, debido a que es necesario eliminar los componentes orgánicos de los precursores. Por otra parte, el incremento de la temperatura de calcinación por encima de 450 °C favorece el desarrollo del óxido  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , por lo que esta temperatura constituiría el límite superior de la temperatura de operación en la reacción de

DHO de etano, con el fin de evitar la rápida desactivación del catalizador por el crecimiento de esta fase no deseada.

Mediante la aplicación de tratamientos térmicos en atmósfera oxidante pudo desarrollarse de manera efectiva una película de óxido superficial sobre el acero inoxidable ferrítico AISI 430. Esta capa de óxido, originada por la reacción a altas temperaturas del oxígeno gaseoso con los elementos metálicos que migran desde el interior de la aleación, presentó una morfología de cristales orientados al azar, lo que le confirió a la superficie del sustrato una apreciable rugosidad. La película formada presentó una elevada concentración de óxidos de cromo, indicando la oxidación preferencial de Cr con respecto a Fe a las temperaturas empleadas en los ensayos. Los parámetros fundamentales que caracterizan a la película de óxido, como cantidad de óxido formado sobre la aleación, la relación Cr/Fe superficial, rugosidad, homogeneidad y adherencia, mostraron una marcada sensibilidad a las condiciones del pretratamiento, es decir, al tiempo y temperatura de calcinación. A través del tratamiento oxidante bajo atmósfera controlada a 940°C durante 60 min, se obtuvo una capa de óxido rugosa, con buena adherencia y homogeneidad adecuada para la posterior deposición del catalizador. Los resultados obtenidos en el presente trabajo mostraron la factibilidad de emplear el acero inoxidable ferrítico AISI 430 como sustrato en la preparación de estructuras monolíticas. A temperaturas moderadas, las cuales son necesarias en la reacción de interés, el sustrato exhibió una notable estabilidad; la cantidad de óxido formada en los tratamientos previos permaneció inalterada durante varias horas de exposición, lo que indicó un efecto pasivante de la película superficial, evitando así las reacciones de oxidación ante la presencia de oxígeno gaseoso. Sumado a ello, el tratamiento con ultrasonido no provocó desprendimientos de la película de óxido, manteniendo un valor óptimo de adherencia luego del ensayo.

El método de cubrimiento por inmersión permitió depositar los óxidos mixtos de Ni-Nb sobre los sustratos estructurados, obteniéndose cubrimientos de buena adherencia, homogeneidad y con la carga de fase activa deseada. Se prepararon suspensiones acuosas de los catalizadores, ajustando la concentración de sólidos y de aditivos. Se consiguieron adherencias óptimas para los cubrimientos con alta relación sílice/catalizador, efecto fundamentalmente atribuido al mejor anclaje mecánico debido a la acumulación preferencial de la sílice en los puntos de contacto entre las partículas del catalizador. Sin embargo, el agregado de sílice coloidal produjo una disminución del área específica y una reducción de la actividad catalítica respecto del catalizador puro, depositándose sobre la superficie de los



óxidos mixtos e interfiriendo en el contacto de los reactivos con los sitios activos. La incorporación de alcohol polivinílico tuvo un efecto positivo en la integridad de los cubrimientos, observándose la formación de grietas en las muestras carentes de este aditivo. En cuanto al tipo de sustrato utilizado, el empleo de aluminio anodizado como sustrato condujo a resultados similares a los obtenidos sobre acero. La adherencia de los cubrimientos con alto contenido de sílice fue idéntica a la obtenida con acero, por lo tanto a altas concentraciones de este aditivo la adherencia no estuvo influenciada por las características superficiales del sustrato.

Analizando el desempeño catalítico de los óxidos mixtos en la reacción de DHO de etano, se observó que la muestra preparada mediante la síntesis por combustión utilizando nitrato de níquel y niobato oxalato amónico como precursores, presentó buenos niveles de actividad y selectividad en relación a la muestra preparada por la técnica convencional utilizando los mismos precursores, incluso durante períodos de reacción prolongados. La actividad superficial específica de consumo de etano fue mayor en las muestras preparadas mediante la síntesis por combustión respecto de las preparadas por el método de evaporación. Comparando los catalizadores preparados con idénticos precursores, se observó la misma tendencia en la tasa de formación de etileno. Los catalizadores preparados en el presente trabajo presentaron rendimientos a etileno con un leve decrecimiento durante 120 h de reacción a 400° C. Se postuló que las contribuciones principales al proceso de desactivación podrían ser la formación de especies de carbono, el crecimiento de la fase inactiva  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  y la disminución de las especies de oxígeno superficiales en el óxido de níquel por la reducción de la no-estequiometría. En lo que respecta a los ensayos de reacción sobre los catalizadores estructurados, se observó una influencia del sustrato en la selectividad, particularmente en los monolitos de acero. Imperfecciones en los cubrimientos posiblemente permitieron el acceso de los reactivos a las especies no-selectivas presentes en la superficie de los sustratos. Respecto de la estabilidad de los monolitos recubiertos, se observó una actividad prácticamente constante, la selectividad a etileno presentó variaciones que al finalizar el ensayo retomaron los niveles iniciales.

El desarrollo de las tareas planteadas en el trabajo de tesis daría origen a distintas líneas de trabajo que podrían ser exploradas:

- ✓ Un aspecto a mejorar en los catalizadores preparados por la síntesis por combustión es el área específica. Esto podría ser estudiado modificando la cantidad y el tipo de combustible utilizado. Por otro lado, podría realizarse modificaciones en la composición de las muestras preparadas por combustión a fin de mejorar el desempeño catalítico, dado que la composición seleccionada corresponde a la óptima reportada para los catalizadores preparados por el método de evaporación.
- ✓ En los cubrimientos catalíticos preparados en el presente trabajo se observó que el agregado de aditivos inorgánicos como la sílice coloidal o la alúmina interactuaron con el catalizador conduciendo a pérdida de actividad o la formación de compuestos carbonosos, respectivamente. Es de interés encontrar un aditivo que además de contribuir a la estabilidad de las suspensiones, y a la integridad y adherencia de los cubrimientos, no modifique las propiedades catalíticas de los catalizadores a depositar.
- ✓ Estudios preliminares en nuevas formulaciones catalíticas basadas en fosfatos de níquel condujeron a resultados promisorios en cuanto a selectividad y rendimiento a etileno. Estos catalizadores operan a temperaturas de 600 °C, y se han registrado selectividades y rendimientos a etileno cercanos al 90 y 60%, respectivamente, en las condiciones de caudales y concentración de reactivos gaseosos empleados en el trabajo de tesis. De esta forma surgen nuevas posibilidades de modificar las variables de preparación y las condiciones operativas a fin de optimizar el desempeño catalítico de estos compuestos.