

## ESTUDIO DE ESTRATEGIAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A TRAVÉS DE SEM/EDX Y SU IMPACTO EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Paula Brussino, Juan P. Bortolozzi, Viviana G. Milt, Ezequiel D. Banús, María A. Ulla\*.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. \*email: mulla@fiq.unl.edu.ar

**INTRODUCCIÓN.** El etileno es uno de los compuestos de mayor producción a nivel mundial. En 2012, su consumo alcanzó las 129 millones toneladas métricas [1]. En la actualidad, el craqueo con vapor es el proceso más difundido para su manufactura y requiere temperaturas superiores a los 800°C. Una alternativa interesante y más amigable con el medio ambiente para la producción de este compuesto es la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (DOE) la cual, con un catalizador adecuado, operaría a temperaturas inferiores a los 500°C.

**EXPERIMENTAL.** Se estudiaron estrategias de deposición de películas catalíticas de Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre monolitos de cordierita, con un contenido de 15%p Ni con respecto al soporte (alúmina). La *Estrategia 1* consistió en depositar una capa de alúmina mediante washcoating y luego, sobre ésta, incorporar la fase activa por inmersión. En esta estrategia se varió el tamaño de partícula de alúmina, designando Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C)-Cor a los monolitos preparados con alúmina nanométrica y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)-Cor los que contienen alúmina micro y nanométrica. Por otro lado, en la *Estrategia 2* se preparó una suspensión del catalizador en polvo Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se depositó en los monolitos a través de washcoating. Estos catalizadores estructurados se denominaron Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)-Cor. La morfología de las películas catalíticas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-35C con un voltaje de 20 kV. La presencia de ciertos elementos y sus relaciones atómicas se analizó con el accesorio EDX del microscopio electrónico de barrido.

**RESULTADOS.** A partir de la comparación de las micrografías A y B (Fig. 1) se puede ver que los macroporos característicos de la cordierita del sistema Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C)-Cor no se cubren en su totalidad, a diferencia de los otros dos catalizadores. Esto se debe al tamaño de partícula de la alúmina utilizada en cada caso: en la preparación del cubrimiento de este sistema se utilizaron partículas nanométricas, las cuales se introdujeron en los macroporos sin sellarlos. En cambio, en los otros dos casos (Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)-Cor y Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)-Cor) el tamaño medio de partícula es micrométrico, por lo que los poros se encontraron sellados. Estas observaciones se confirmaron mediante EDX. En la Tabla 1 se muestran los resultados promedio por zona. En el caso del monolito Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C)-Cor, en el centro del canal se observaron los elementos Mg y Si (propios de la cordierita), por lo que se concluye que la película catalítica en este caso es delgada y tiene menos de 3 μm de espesor (profundidad de análisis), a diferencia de los otros dos sistemas. Los tres catalizadores estructurados resultaron activos en la reacción DOE (Fig. 2), siendo Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)-Cor el más activo y selectivo. Este comportamiento está directamente relacionado con lo observado por SEM y EDX. En este sistema las micropartículas de alúmina cubrieron todos los poros de la cordierita y, por lo tanto, la fase activa se encontró distribuida de manera más homogénea y más accesible para los reactivos. Al no ingresar la fase activa a los poros no se formó NiO masivo. Por lo tanto, el NiO mejor disperso en el soporte resultó más selectivo a etileno. Por otro lado, el monolito Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C)-Cor presentó menor conversión y selectividad debido a que el níquel ingresó dentro de los poros y por lo tanto quedó menos accesible en esa zona. Finalmente, el sistema Ni(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)-Cor presentó la menor conversión y su selectividad disminuyó en forma pronunciada con la conversión. En este caso como se preparó a partir de una suspensión del catalizador en polvo, el catalizador quedó oculto por partículas de alúmina, disminuyendo la accesibilidad de los reactivos. La disminución de la selectividad en este sistema se debe a que la alúmina expuesta en la superficie catalítica favoreció la oxidación del etileno formado hacia CO<sub>2</sub>.

**CONCLUSIONES.** Los catalizadores estructurados de Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son activos en la reacción en estudio y su desempeño catalítico está directamente relacionado con la estrategia utilizada para su preparación: los mejores resultados se obtuvieron en el caso en que el tamaño de partícula del soporte es micrométrico generando la capa catalítica en dos etapas, en primer lugar depositando la alúmina y luego incorporando la fase activa.

### REFERENCIAS

[1] T. Ren, M. Patel, K. Blok, Energy 31, 425 (2006).

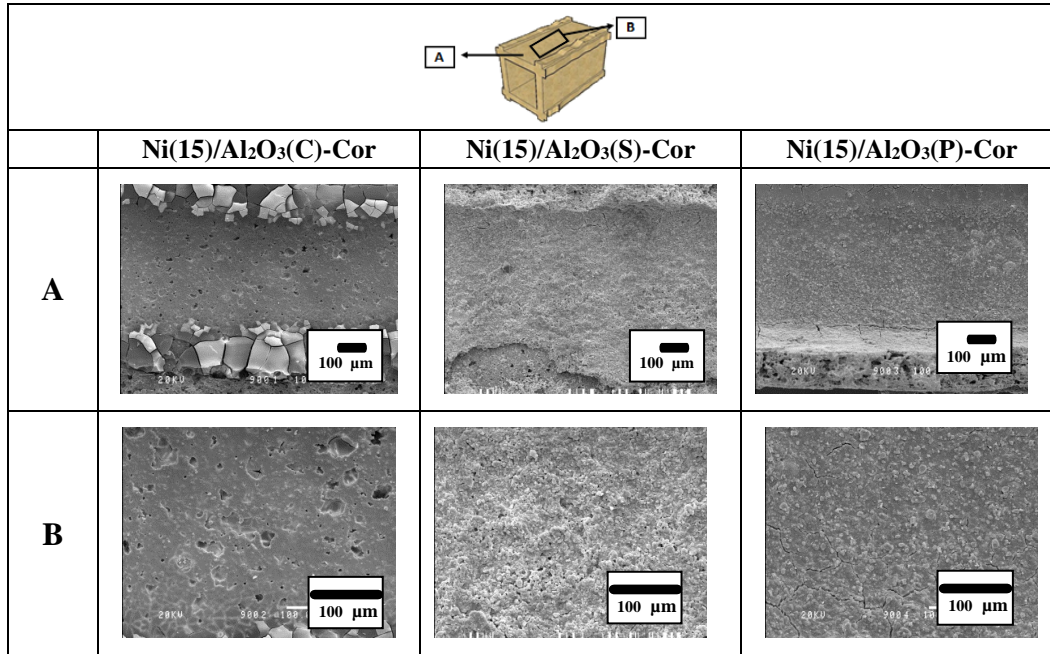


Figura 1. Micrografías de SEM de los cubrimientos catalíticos en los tres catalizadores estructurados. (A) Vista general de un canal. (B) Zona central de un canal.

**Tabla 1.** Microanálisis químico elemental: relaciones atómicas respecto al Al.

	Ni(15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)-Cor			Ni(15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S)-Cor			Ni(15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)-Cor		
	Mg/Al	Si/Al	Ni/Al	Mg/Al	Si/Al	Ni/Al	Mg/Al	Si/Al	Ni/Al
<b>A</b>	0,164	0,607	0,141	0,000	0,000	0,112	0,021	0,000	0,114
<b>B</b>	0,274	1,343	0,025	0,343	1,579	0,005	0,348	1,686	0,005
<b>C</b>	0,000	0,000	0,134	0,000	0,000	0,115	0,013	0,000	0,080
<b>/D</b>	0,164	0,607	0,141	0,004	0,000	0,084	0,022	0,026	0,102

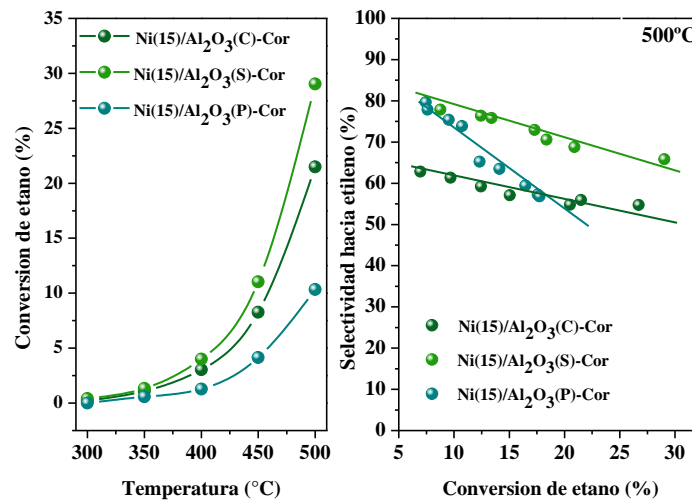


Figura 2. Actividad catalítica de los sistemas estructurados en la deshidrogenación oxidativa de etano.