

Catalizadores de Níquel para la Deshidrogenización de Isopropanol a Acetona

El presente estudio tuvo como objeto desarrollar una infraestructura en cuanto a información, métodos de preparación y equipo para la investigación de los catalizadores de níquel y otros similares, e hizo parte de un programa de desarrollo de catalizadores del Departamento de Ingeniería Química, que pretende establecer las bases para el avance tecnológico en este campo. Se llevó a cabo como un proyecto de grado titulado "Preparación, Caracterización y Selección de un Catalizador de Níquel para la deshidrogenización de Isopropanol a Acetona", por parte de los señores Alvaro Muñoz G. y Guillermo Peña G., para obtener el título de Ingenieros Químicos; actuaron como directores de mismo los Ingenieros, Francisco Sánchez y Luis Carballo, profesores del Departamento.

El proyecto fue fundamentalmente de carácter experimental y sus objetivos fueron:

- preparar catalizadores de níquel soportado, por diferentes métodos a nivel de laboratorio. Se pretendió principalmente en esta parte dar una estandarización de cada método, con el fin de poder reproducir cualquier catalizador en etapas posteriores del estudio;
- escoger, con base en el análisis de los productos de reacción, los catalizadores que dieran mejores resultados y, lo que es más importante, las mejores condiciones para su preparación;
- caracterizar los catalizadores con el propósito de tratar de correlacionar las propiedades de estos con su comportamiento.

Evidentemente además de estos objetivos específicos, se persigue con estos estudios, otros más generales que fundamentalmente pretenden hacer explícitas las posibilidades y limitaciones que existen en nuestro medio, para un estudio concienzudo del fenómeno catalítico, dada su gran importancia dentro del desarrollo de la industria química.

PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron de monóxido de níquel soportado en sílica-gel o alúmina y usando en algunos casos estaño el cual, presente en pequeñas cantidades en el catalizador, se ha encontrado que aumenta la conversión y la selectividad de la reacción estudiada; este fenómeno se conoce como **promoción** y la sustancia que lo produce **promotor**.

Se prepararon catalizadores de óxido de níquel soportados en sílica-gel y alúmina, por los métodos de impregnación, precipitación y coprecipitación. También se estudió el efecto de la adición de estaño como promotor. Se siguió un diseño factorial de experimentos para la preparación de los catalizadores y se determinó la importancia relativa de las variables, así como los niveles más adecuados, entre los estudiados. El método de impregnación, utilizando sílica-gel como soporte y con estaño como promotor, presentó las mejores propiedades deshidrogenantes. Se observó una gran influencia de las condiciones de lavado y calcinación sobre el comportamiento final de estos catalizadores.

GUILLERMO PEÑA G.
Ing. Químico
ALVARO MUÑOZ G.
Ingeniero Químico
LUIS CARBALLO S.
Ing. Químico Ph. D, M. Sc.
FRANCISCO SANCHEZ
Ingeniero Químico

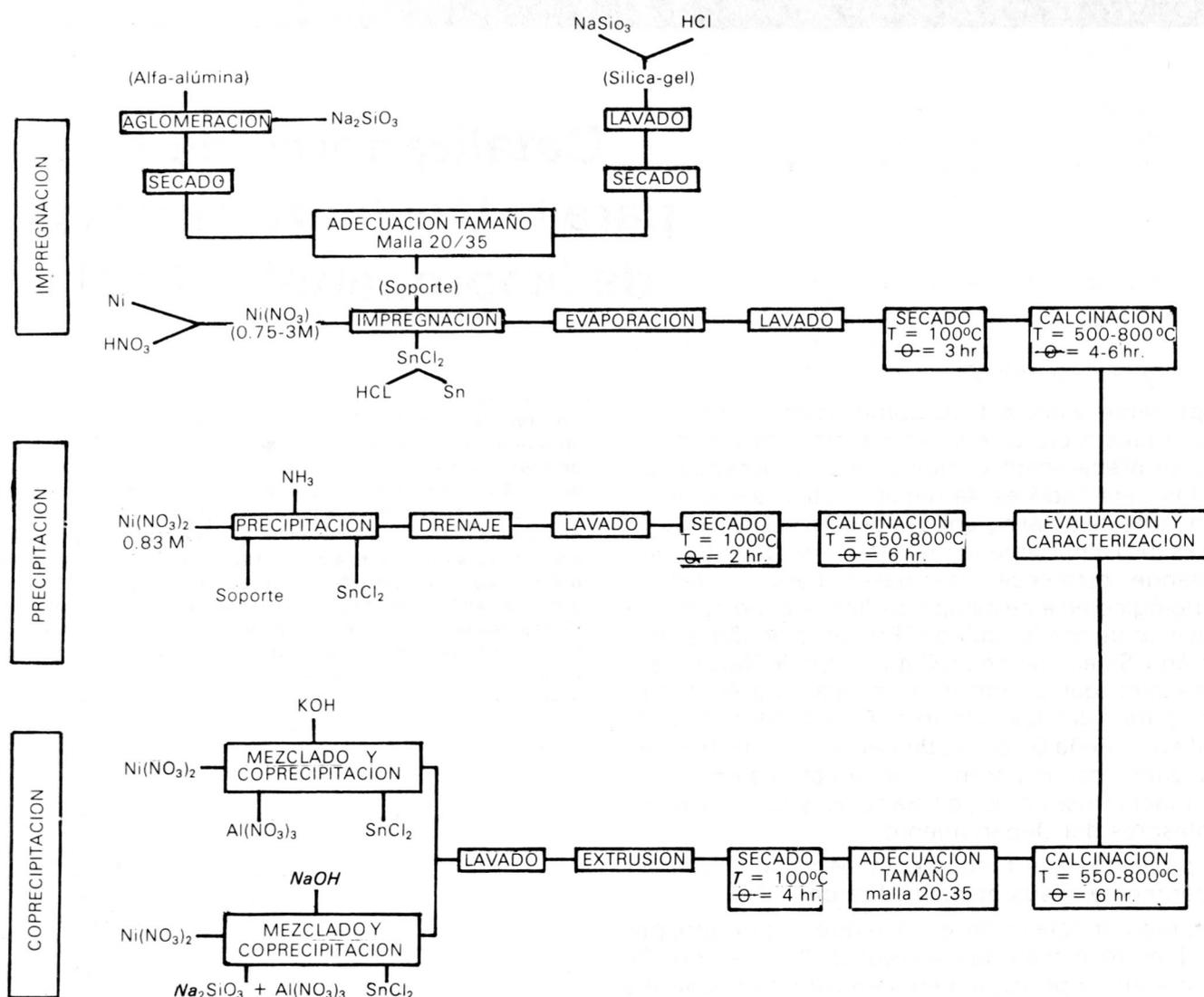


FIGURA 1. Diagrama general de métodos de preparación.

Teniendo en cuenta su viabilidad y su amplio uso, se escogieron tres métodos para la preparación de los catalizadores: Impregnación, Precipitación y Coprecipitación, que consisten básicamente en:

Impregnación: inmersión de un sólido, denominado soporte, en una solución de la sal del metal que constituirá la fase activa.

Precipitación: adición de un agente precipitante del metal mientras se realiza la impregnación.

Coprecipitación: precipitación simultánea de la fase activa y el soporte, a partir de soluciones que los contienen.

Con el propósito de aprovechar al máximo los resultados y de obtener una información sustentada en métodos estadísticos, se hizo un diseño factorial de experimentos y las variables se trabajaron a dos niveles, siendo su número proporcional a la información disponible para cada método. Los resultados se estudiaron por medio del análisis de varianza del diseño factorial, el cual aportó la información

pertinente a la importancia relativa de las variables contempladas y permitió la selección del nivel más conveniente, entre los estudiados, para cada una (1).

Preparación y adecuación de materias primas: se hizo necesaria la síntesis de algunas materias primas, no sólo por razones de costos, sino también porque la presencia de impurezas, aun en pequeñas cantidades, puede conducir a problemas de promoción o envenenamiento no controlados; por lo tanto se utilizaron reactivos con el mayor grado de pureza posible, y algunas de las sustancias sintetizadas se cristalizaron para purificarlas y para poder dosificarlas exactamente. Luego de varios ensayos basados en la literatura, se llegó a una estandarización en la obtención de: nitrato de níquel, cloruro estannoso y sílica-gel; también se adecuó la alúmina que sirvió como soporte. El tamaño de partícula, en todos los casos, fue de malla 20/35 Tyler.

Métodos de Preparación: Para el método de impregnación se seleccionaron las siguientes variables: soporte (sílica-gel y alúmina), concentración de la

solución impregnante (nitrato de níquel), promoción (adición o no de cloruro estannoso), temperatura y tiempo de calcinación. A partir de cristales de las sales sintetizadas se prepararon soluciones de diversa concentración. Las soluciones destinadas a catalizadores promovidos, tanto en este como en los otros métodos, guardaron una relación atómica Ni/Sn igual a ocho (2). Los soportes se impregnaron durante 24 horas y después se evaporó parte de la solución. La solución remanente se drenó, se lavaron los catalizadores y se llevaron a una estufa para secarlos. Finalmente se calcinaron en una mufla a temperaturas y tiempos variables. Se prepararon 32 catalizadores. Las cantidades y condiciones de operación, para los tres métodos, aparecen en la Figura N° 1.

En el método de precipitación se estudiaron como variables el tipo de soporte, la promoción y la temperatura de calcinación. Luego de agregar el soporte a la solución correspondiente, se añadió amoniaco, gota a gota, como agente precipitante; la solución se mantuvo caliente y en continua agitación. Después de drenar y lavar, los catalizadores se llevaron a secado y calcinación. Se prepararon por este método 8 catalizadores.

Las variables seleccionadas para el método de coprecipitación fueron: soporte, promoción y temperatura de calcinación. Se usaron nitrato de aluminio y silicato de sodio como materias primas para la formación de los soportes. Para los catalizadores de níquel-alúmina se prepararon soluciones de nitrato de aluminio y nitrato de níquel (se añadió cloruro estannoso a los promovidos) y se coprecipitaron con potasa. Los geles formados se extrusaron y se secaron. Posteriormente se sometieron a una operación de molienda y tamizado y finalmente se calcinaron. Los de níquel-sílica-alúmina se precipitaron con soda. Las demás operaciones fueron similares al caso anterior. Se prepararon 8 catalizadores en total.

CARACTERIZACION

La catálisis heterogénea, es un proceso químico que tiene lugar en la interfase entre un sólido y un fluido; por lo tanto, la eficiencia de un catalizador se puede relacionar con su capacidad para favorecer la difusión, entre el sólido y el seno del fluido, de las sustancias adsorbidas y desadsorbidas, así como por su habilidad para permitir la transferencia de electrones, durante el rompimiento de los enlaces de los reactantes y la formación de los enlaces de los productos.

La etapa de caracterización tiene por objeto determinar ciertas propiedades físico-químicas de los catalizadores con el fin de correlacionarlas con su comportamiento. Debido a que las propiedades catalíticas dependen en su mayor parte del método y las condiciones de preparación, la relación entre un cambio en éstas últimas y un cambio en algunas propiedades, proporciona una información imprescindible para mejorar la calidad de un catalizador. Los distintos métodos de caracterización se agru-

pan, de acuerdo con su objetivo, en dos campos diferentes:

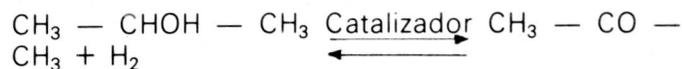
- en el plano teórico, para la elaboración de modelos que permitan explicar la disminución en la energía de activación de una determinada reacción catalítica, por la formación de compuestos organometálicos intermedios, y los mecanismos de adsorción y desorción de los mismos.
- En el plano tecnológico, para la determinación de propiedades que: garantizan valores altos de selectividad y actividad, proporcionan estabilidad térmica, química y mecánica, y que en general determinan la calidad de un catalizador a nivel industrial. Estas propiedades ofrecen mayor interés desde el punto de vista ingenieril, y son principalmente: área superficial, tamaño y distribución de tamaño de poro, distribución de tamaño de los cristales, fases cristalinas, dispersión de cristales sobre el soporte, acidez superficial, composición química y quimiadsorción. Los métodos instrumentales usados en la determinación de estas últimas propiedades se consiguen en el proyecto (3).

La infraestructura con que se contaba solo permitió determinar la composición química a los catalizadores, así como tomar algunas microfotografías, con el fin de determinar posibles diferencias existentes entre los soportes, y el aspecto que ofrecían antes y después de la impregnación. El análisis químico reportó el contenido final de níquel y de estaño; esto permite correlacionar la composición final con la de las soluciones de la preparación y con la actividad. El níquel se analizó por espectrofotometría de absorción atómica y el estaño por activación neutrónica, análisis ambos efectuados en el Instituto de Asuntos Nucleares. Las microfotografías se tomaron en el microscopio electrónico de la Universidad, por medio de la técnica de "scanning". Los detalles sobre procedimientos, equipos y las tablas de resultados se reportan en el proyecto (3).

EVALUACION

La evaluación de los catalizadores proporcionó las variables de respuesta necesarias para la selección de los mismos. Consistió en efectuar la reacción de deshidrogenación del isopropanol en presencia de cada uno de los catalizadores, dentro de un reactor tubular diferencial construido dentro del programa "Desarrollo de Catalizadores" (4); en la Figura N° 2 se observa un diagrama de este equipo.

La reacción de interés es:



El peso de catalizador cargado fue de 1.5 gr. La temperatura del horno de 325 °C y la relación de peso de catalizador/flujo molar de reactante (W/F) de 26.9 gr. hr./gmol. Los productos de la reacción se analizaron por medio de la cromatografía de gases.

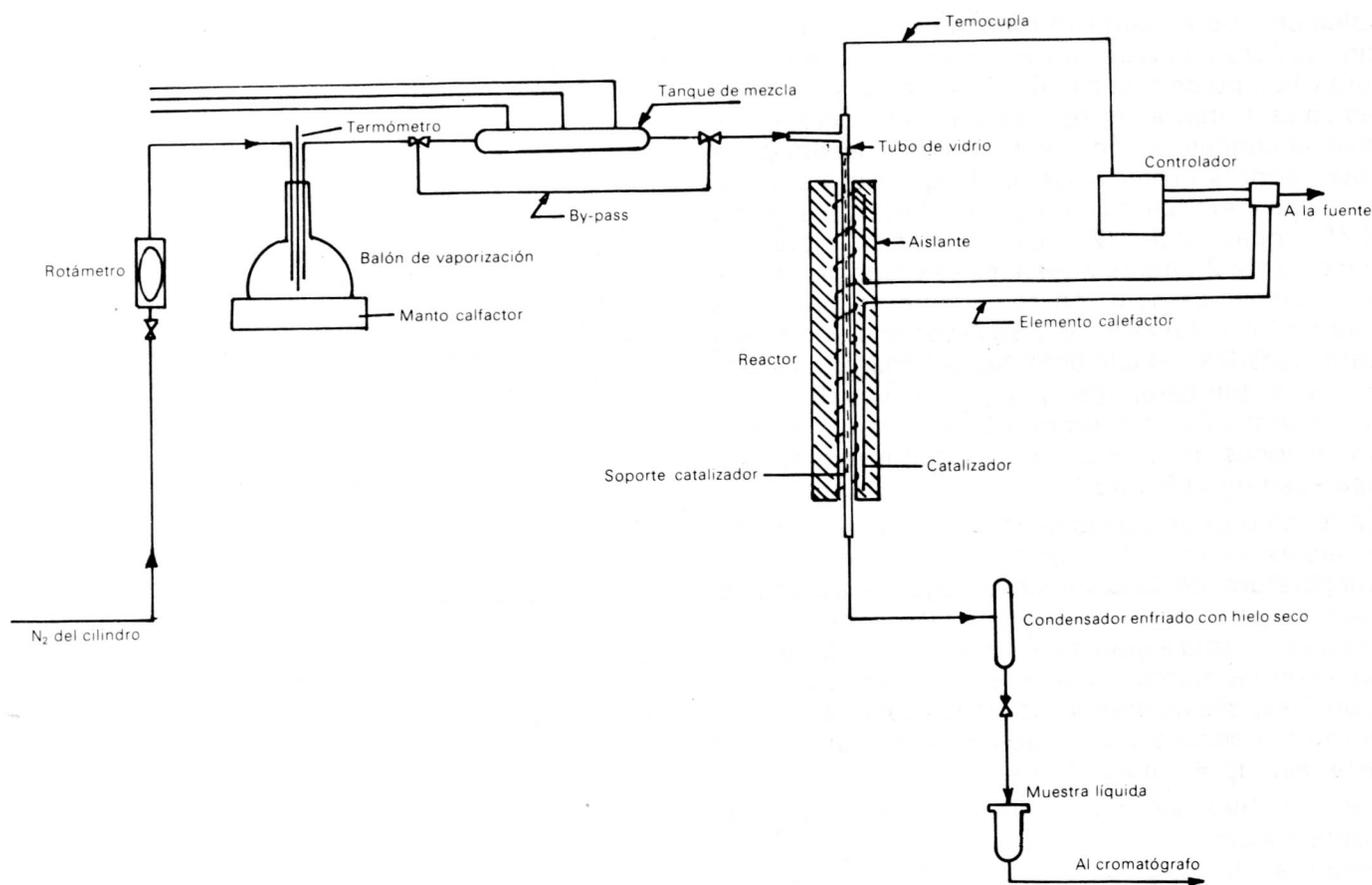


FIGURA 2. Esquema del equipo - Diagrama de Flujo

SELECCION

Con la selección se busca concretar los resultados de la investigación y ofrecer alternativas para la continuidad del estudio. Los catalizadores se escogieron teniendo en cuenta los resultados del análisis de varianza hecho al diseño experimental. Como variables de respuesta se usaron la conversión y la selectividad, definidas como:

$$\% \text{ conversión a acetona} = \frac{\text{moles de acetona producida}}{\text{moles de IPA alimentados}} \times 100$$

$$\% \text{ selectividad} = \frac{\text{peso de acetona producida}}{\text{peso de otros productos}} \times 100$$

Para el método de impregnación, resultaron significativas las siguientes variables en los niveles que se anotan: Para la conversión a acetona: soporte (se recomienda usar sílica-gel), promoción (debe hacerse), temperatura de calcinación (nivel bajo 500°C), tiempo de calcinación (nivel alto, 6 hr.). Para la selectividad: soporte (sílica-gel) y temperatura de calcinación (500°C).

Se seleccionaron tres catalizadores, que además de haber reportado los mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad, fueron preparados de acuerdo con las recomendaciones que reportó el diseño experimental.

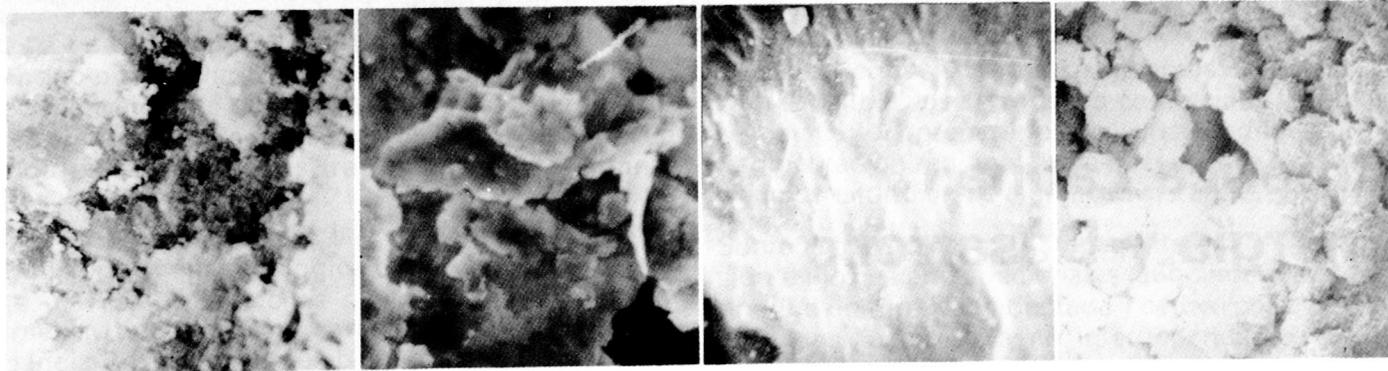
En el método de precipitación, las variables y niveles más significativos coincidieron para la selectividad y la conversión, y fueron: soporte (sílica-gel) y temperatura de calcinación (550°C).

Del método de coprecipitación no se seleccionó ningún catalizador, puesto que los valores de conversión y selectividad fueron muy bajos; además del diseño experimental se concluyó que ninguna de las variables resultó significativa dentro del rango estudiado.

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, teniendo en cuenta las limitaciones inherentes a la falta de experiencia sobre este campo en nuestro medio, fueron satisfactorios, pues permitieron encontrar tendencias en el comportamiento deshidrogenante de los catalizadores de níquel, y además hicieron explícitas las etapas críticas, la falta de información específica y de equipos adecuados.

El método de impregnación reportó los resultados más favorables, recomendándose el uso de la sílica-gel como soporte; la microscopía electrónica parece justificar este hecho, ya que se observa claramente que este soporte posee un área superficial mayor que la de la alúmina (fotografías Nos. 1 y 3); esto favorece la dispersión de los cristales y por lo tanto la actividad misma del catalizador (5). También se recomienda el uso de estaño como promotor, confirmando el resultado encontrado por Massai (2). Las condiciones de calcinación ejercen gran influencia, resultando favorable un tratamiento prolongado (6 hr.) a baja temperatura (500°C). Esto puede ser debido a que, durante esta etapa, no sólo



Silica-gel antes de la impregnación x 3.000 aumentos.

Oxidos de níquel y estaño impregnados en sílica-gel x 3.000 aumentos.

Alfa-alúmina antes de la impregnación x 3.000 aumentos.

Oxido de níquel impregnado en alúmina x 3.000 aumentos.

se efectúa la transformación de los óxidos correspondientes, sino que por ser metaestable, a temperaturas altas puede conducir a sinterización (6). Para este método no se encontró la homogeneidad esperada en la composición de níquel y estaño, para catalizadores con igual soporte y concentración de soluciones, mientras que para los otros métodos sí.

Esto está de acuerdo con el hecho de que la fase activa (antes de la calcinación, al lavar) en los métodos de precipitación y coprecipitación, está formada por hidróxidos insolubles en agua, mientras que, para el caso de impregnación se encuentra en forma de iones altamente solubles que son arrastrados. Sobre el lavado influyen: el gradiente entre las concentraciones, de los iones metálicos, en la solución absorbida y el agua de lavado; la relación volumen de agua/peso de catalizador; la temperatura; el número de lavados; el tiempo de

contacto; la agitación, etc., por lo que su control se hace bastante difícil.

Los catalizadores obtenidos por el método de coprecipitación condujeron a mínimas conversiones a acetona, pero altas a otros productos, generalmente gaseosos y resultado de pirólisis parcial. Los obtenidos por el método de precipitación mostraron resultados intermedios. Para estos dos métodos, no se encontró ningún efecto promotor del estaño.

Se presentan dos alternativas para continuar el estudio: efectuar estudios cinéticos sobre alguno(s) de los catalizadores seleccionados, con miras a un escalado para un proceso a nivel de planta piloto, o investigar otras condiciones, alrededor de las que resultaron convenientes, y determinar la posible influencia de variables que no se contemplaron en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Davies O. W., "Design and Analysis of Industrial Experiments". N. Y., Hafner Publishing Company.
2. Massai M., "Dehydrogenation Activity of Nickel-Tin Silica Catalysts". Journal of Catalysis, V38, 1 (1975).
3. Muñoz A., Peña G., "Preparación, Caracterización y Selección de un Catalizador de Níquel para la Deshidrogenación de Isopropanol a Acetona". Tesis I.Q., U.N., Año 1982.
4. Mantilla J., Reyes J., "Diseño, Construcción y Montaje de un Reactor Tubular Experimental". Tesis I.Q., U.N. Año 1982.
5. Richard J. Y., "Preparation Variables in Nickel Catalysis" Journal of Catalysis, V54, 2, (1978).
6. Dollimore D., "Preparation and Sintering of a High Area Supported Nickel Oxide Catalysts". Jour. App. Chem. Biotech., V23, 29, (1973).
7. Cardoza G., Blanco R., "Desarrollo Preliminar de un Catalizador de Níquel para Deshidrogenar Isopropanol" Tesis I.Q., U.N., año 1981.