

Desarrollo y caracterización de estructuras catalíticas a partir del microanálisis con tomografía computarizada

Peralta, Matías¹; Lacoste, Albano²; Boix, Alicia²; Tiscornia, Inés^{2*}

¹Depto de Validación de Equipos y Componentes, Instituto Nacional de Tecnología Industrial-Centro Litoral (INTI), Ruta Nacional N°34 km 227,6, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

²Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina.

*itiscornia@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: tomografía computarizada, estructuras catalíticas, ensayo no destructivo, películas.

Resumen

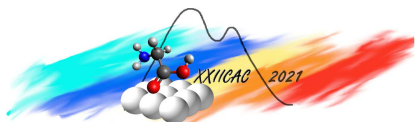
Se aplicó la técnica de tomografía computarizada por rayos X (CT) al estudio de una estructura catalítica, un material de CuO-CeO₂ incorporado en celite y soportado en un monolito de cordierita. Se definieron parámetros y realizaron ajustes en el equipo y software necesarios para los análisis. Se llevó a cabo la reconstrucción y la digitalización de la muestra, y se aplicaron diversos módulos de análisis: obtención de mallas, wall thickness, actual/nominal comparison, y porosidad.

En resumen, a partir de la técnica no destructiva y utilizando algunas de sus aplicaciones se caracterizaron diferentes aspectos del sistema de reacción estructurado, como espesores de pared y película y porosidad, que permitirían su diseño, desarrollo y optimización dentro de un análisis micrométrico.

Abstract

X-ray micro-computed tomography technique (CT) was applied to the study of a catalytic structure. Said structure consisted of CuO and CeO₂ oxides incorporated in celite and supported on a cordierite monolith. Parameters were defined and adjustments were made to the equipment and software, which were necessary for the analyses. Reconstruction and digitization of the sample were carried out, and analysis modules were applied: mesh models, wall thickness, actual/nominal comparison, and porosity.

In summary, from the non-destructive technique and using CT applications, different aspects of the structured reaction system were characterized, such as wall and film thicknesses and porosity, which would allow the design, development and optimization from the micrometric analysis.



Introducción

El desarrollo de materiales y tecnologías para la disminución o eliminación de gases contaminantes presentes en efluentes gaseosos a partir de reacciones catalíticas y/o captura de gases de efecto invernadero es una continua área de estudio. En particular, las estructuras rígidas conteniendo una fase activa son una alternativa frente al uso de polvos o pellets [1]. El estudio de las estructuras catalíticas involucra diseño, preparación y caracterización donde confluyen las propiedades del material (de acuerdo a su aplicación), las características del soporte rígido (morfología, rugosidad, tortuosidad) y las características de la película depositada. En trabajos previos del grupo se obtuvieron estructuras catalíticas para su aplicación en la reacción de COPrOx, donde catalizadores con fase activa CuO-CeO₂ incorporada en diferentes sílices fueron soportados en monolitos de cordierita [2,3].

La caracterización de las estructuras abarca un rango de visualización y análisis micrométrico, por lo que la tomografía computarizada (CT) permite un estudio en ese orden, siendo un método de diagnóstico no destructivo. Actualmente, esta tecnología se ha mejorado y adaptado a las aplicaciones industriales, permitiendo investigar la estructura interna y externa de componentes e identificar defectos estructurales. Su fortaleza es poder generar un modelo digital del elemento a tomografiar, el cual incluirá información sobre el estado en 3D. La CT permite la identificación de defectos internos, porosidad, grietas, inclusiones; la comparación entre la tomografía del producto y su plano en 3D; y brinda una visión general del elemento y de los puntos normalmente no accesibles o visibles por otras herramientas o técnicas, posibilitando la toma de medidas. Como ejemplos de aplicación, en el trabajo de Ou y cols. [4] se exploraron películas de ZSM-5 depositadas en espumas de SiC a partir de imágenes 3D obtenidas de la tomografía computarizada, reportando información cuantitativa relacionada al espesor y distribución del material en el soporte. En la investigación de Koci y cols. [5] se aplicó la tomografía de rayos X para la caracterización estructural de filtros catalíticos, de modo de conocer la morfología real de los poros del sustrato y la distribución espacial del recubrimiento. Las imágenes 3D obtenidas transformadas en dominios de simulación proporcionaron predicciones de patrones de flujo a través de la pared del filtro, su permeabilidad y la eficiencia del catalizador.

En este trabajo, se preparó un catalizador activo en COPrOx donde la fase activa CuO-CeO₂ se incorporó a una sílice comercial no porosa, Celite 521. El material en polvo se soportó en una estructura cerámica monolítica. A partir de la tomografía computarizada de rayos X se realizaron evaluaciones del monolito limpio y de la estructura con la película depositada. Se obtuvieron diversas características y propiedades. Los resultados obtenidos muestran la potencialidad de la técnica tomográfica para el análisis microestructural que complementaría fuertemente otras caracterizaciones fisicoquímicas.

Experimental

Preparación de la estructura catalítica

La estructura catalítica se preparó a través de la técnica de *washcoating*, a partir de un monolito de cordierita (composición 2MgO-5SiO₂-2Al₂O₃) de 1 cm x 1 cm x 1 cm. La pieza se sumergió en una suspensión acuosa del catalizador en polvo, a temperatura ambiente durante 30 s. Después de la inmersión, la estructura se sopla con aire para la remoción del material en exceso, y se seca a 100 °C durante 45 min. El ciclo de inmersión-soplado-secado se repitió las veces necesarias para alcanzar la carga deseada de polvo sobre el monolito. Finalmente, se realizó la calcinación de la estructura en flujo de aire a 450 °C por 6 h.

El catalizador en polvo se obtuvo a partir del método de impregnación a humedad incipiente, donde una solución en etanol de los nitratos de cobre y cerio (relación molar CuO/CeO₂ = 0.55) se incorporó a una sílice comercial Celite 521 (tierra de diatomea tratada).

Caracterización por Tomografía computarizada

El estudio de CT se llevó a cabo con un equipo General Electrical ν tome|x s con fuente micro de rayos X, voltaje máximo de 240 kV, corriente máxima de 3000 μ A y foco variable. El primer paso consistió en el diseño de un soporte que permita separar la muestra de las mordazas del plato CNC (sistema de 5 ejes de control de movimiento). Para esta técnica el soporte debe tener una densidad significativamente menor a la muestra de modo de no interferir en los diferentes análisis. En la Figura 1 se observa en detalle el montaje y la ubicación en el equipo. La estructura catalítica estudiada se denominará X-328.

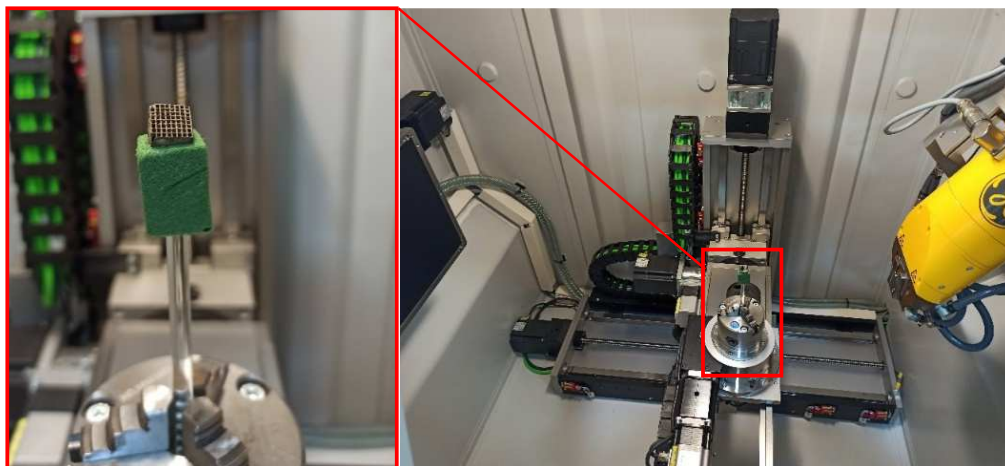


Figura 1: Izq. muestra en soporte con varilla de vidrio y espuma fenólica; der. muestra instalada, detector, CNC y fuente de rayos X.

Tras la colocación de la muestra, se procedió a la determinación de los parámetros para la correcta adquisición de las tomografías. Las medidas se realizaron con un voltaje de 60 kV, corrientes de 150 y 90 μ A, un número de 1000 imágenes y voxels de 26,6 y 26,3 μ m.

Para la determinación y medición de espesores se calibró el sistema tomógrafo-software de análisis mediante un patrón denominado “Ball Bar” identificado como Typ VTX18CE000 S/N 74771 con una distancia entre esferas $D = 7,9280 \pm 0,0010$ mm.

Resultados y discusión

La estructura catalítica X-328 se obtuvo a partir del ciclo de inmersión-soplado-secado, usando una suspensión al 15 % en peso del material en polvo, hasta lograr una película que representa una carga del 22 % en peso sobre el monolito. Los estudios tomográficos se llevaron a cabo sobre el monolito de cordierita limpio y luego de la incorporación de la capa catalítica, habiendo optimizado el diseño de un soporte adecuado para la instalación en el equipo.

Después de la reconstrucción con el software “Datos REC” se exportaron los resultados al software VGSTUDIO MAX 3.0 para su análisis. La Figura 2 muestra la reconstrucción del monolito limpio (sólido 3D), junto a un corte transversal del mismo en el plano que se detalla. La imagen de la derecha muestra la inspección sobre la estructura con la capa catalítica (obtenida de la reconstrucción de X-328) revelando cierta heterogeneidad en la deposición del material, con una obvia variación desde las zonas externas hacia el centro. Igualmente, se detectó la obstrucción prácticamente total en uno de los canales debido a la acumulación del material depositado.

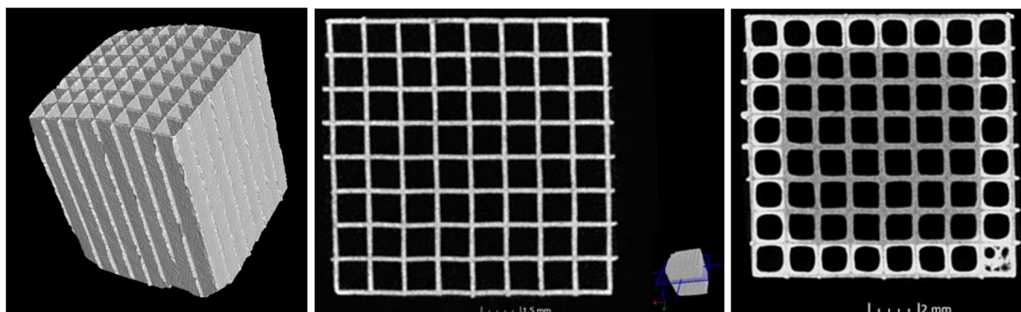
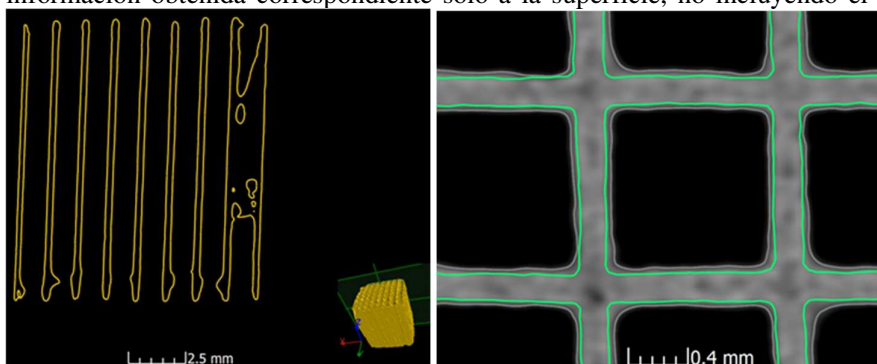


Figura 2: Izq. reconstrucción monolito cordierita limpia; c. corte transversal cordierita; der. corte transversal X-328.

Una de las ventajas de la técnica es la posibilidad de realizar la digitalización de la muestra. Dicha digitalización puede ser obtenida bajo diversos formatos, siendo los más comunes mallas .stl y nube de puntos .txt. En la Figura 3 izq. se muestra un corte de la malla o “casarón”, donde se observa la información obtenida correspondiente sólo a la superficie, no incluyendo el volumen del sólido. La



obtención de una malla a partir del monolito limpio y su superposición con la estructura que posee el catalizador soportado permite la observación de los diferentes espesores, como se muestra en la Figura 3 der.

Figura 3: Izq. imagen representativa de malla; der. superposición malla cordierita limpia y con catalizador depositado.

El análisis cuantitativo de los espesores de pared para el monolito limpio y la estructura catalítica se realizó con el módulo “wall thickness”, el cual brinda información de espesor mínimo, máximo y promedio. La Figura 4 muestra el histograma obtenido de la estructura catalítica, y en la tabla se

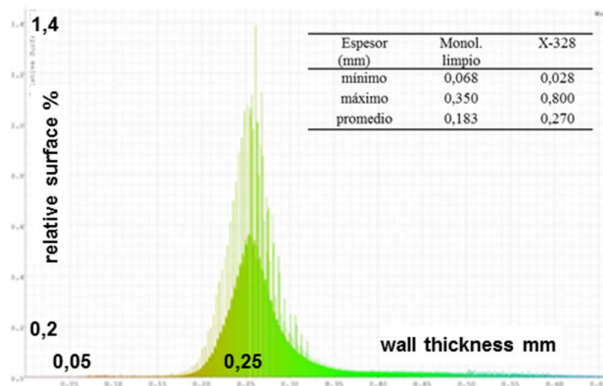


Figura 4: Histograma X-328.

presentan los valores de espesor para la muestra X-328 así como también para el monolito limpio (el espesor mínimo de X-328 puede ser debido a una anomalía o a una rotura producida durante la deposición del catalizador). Además, el espesor promedio medido del monolito limpio coincide con el reportado por el fabricante. La diferencia de los espesores promedio brindaría un espesor de pared estimado. Sin embargo, hay que destacar que la tomografía previamente mostró zonas con heterogeneidad de espesores, por lo que el siguiente análisis de comparación permitirá obtener una respuesta real en cada punto de la superficie.

El estudio denominado “Actual/Nominal comparison” se muestra en la Figura 5. Básicamente, el análisis revela las desviaciones representadas en la imagen de la izquierda como líneas tipo “bigotes”. Las medidas son puntuales sobre la superficie analizada, y cada desvío hace referencia a la cantidad de material que hay de más o de menos en la malla de la corderita limpia respecto a X-328. La barra lateral de colores identifica el rango numérico de la desviación, con valores por encima y por debajo del cero (por ejemplo, las líneas azules revelarían una posible rotura de la cordierita). Además, aunque la capa de catalizador sea fina, se logra su caracterización en la muestra X-328 debido a la diferencia de densidad entre la película y la correspondiente cordierita.

Por otro lado, la gráfica de la derecha de la Figura 5 representa en forma de histograma las desviaciones obtenidas del análisis de comparación. Siendo X-328 la “nominal”, el eje positivo muestra las micras de espesor por encima de la cordierita limpia, mientras que el negativo los valores por problemas de ajuste, roturas de la muestra y deformación de la corderita en el proceso de deposición.

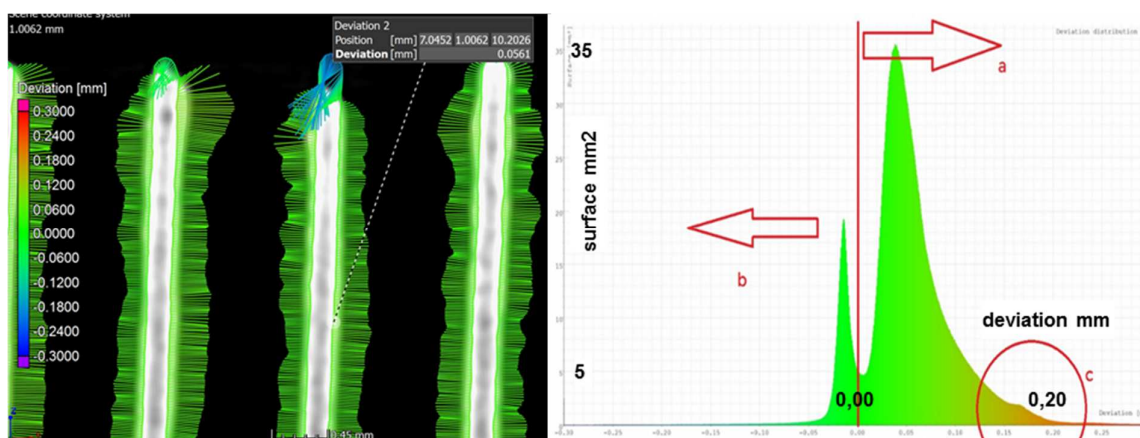


Figura 5: Izq. desviaciones puntuales obtenidas a partir de la superposición de la malla de cordierita limpia y X-328; der. histograma de desviación: a) catalizador soportado, b) deformaciones, roturas y errores de ajuste, c) obstrucción de canales.

Otro análisis que resulta de interés en estos materiales es el de porosidad. Frente al estudio de las posibilidades que da la aplicación y la necesidad de la puesta a punto, se realizó el análisis en dos condiciones: porosidad total del sistema y porosidad en el catalizador soportado. La Figura 6 muestra el estudio de porosidad en un volumen de sólido (V_s , volumen analizado). Se definen volumen total de la muestra (V_t) y volumen de poros (V_p), de donde $V_p = V_t - V_s$ mientras que la porosidad es $P (\%) = 100 \cdot (V_t - V_s) / V_t$. El resultado obtenido fue de 4,45 %, considerando cordierita más capa catalítica.

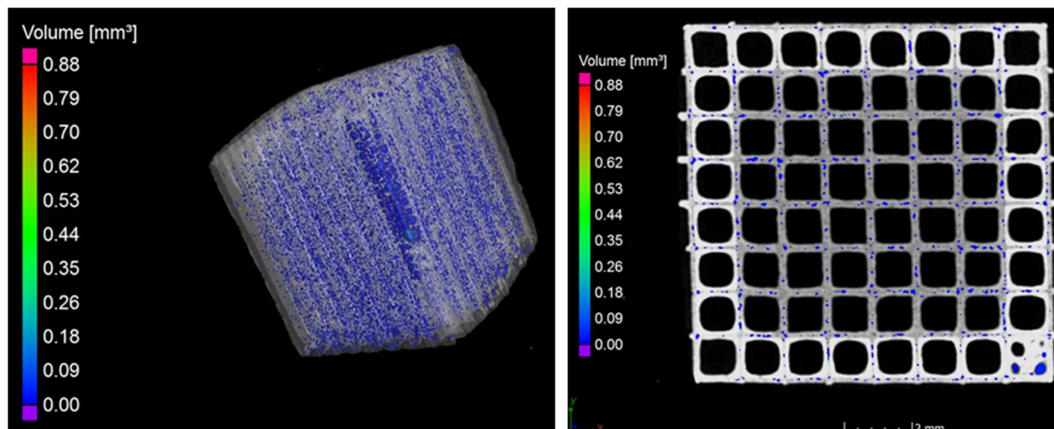
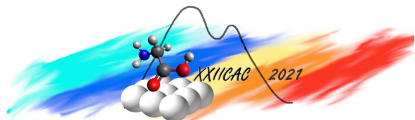


Figura 6: Izq. porosidad de catalizador más cordierita (X-328); der. corte transversal.



Igualmente, sobre el material depositado se obtuvo un valor de porosidad de 0,25 %. Además, con esta aplicación es posible adquirir diversos histogramas que revelan la cantidad de poros versus volumen, diámetro, etc. También la morfología de los poros podría analizarse a partir de cálculos de esfericidad y compacidad (no mostrados). Este análisis podría ser complementado o complementar a la técnica de porosimetría de intrusión de Hg (MIP), que permite determinar la distribución de tamaño de poro y el volumen total de poros de la estructura catalítica, en un rango seleccionado. Por otro lado, es importante recordar y mencionar que la determinación de los volúmenes se lleva a cabo con un software, lo que está directamente relacionado al voxel o a la resolución lograda en la adquisición de las tomografías. Es decir, calidad de tomografías y correcto establecimiento de parámetros del software son claves para lograr los objetivos definidos.

Las aplicaciones presentadas son algunos de los estudios posibles de llevar a cabo en los catalizadores estructurados preparados en nuestro laboratorio. Se presentan múltiples opciones; por ejemplo, la digitalización del sólido a partir de la obtención de mallas podría contribuir en la simulación de corrientes gaseosas a través de las estructuras catalíticas.

Conclusiones

En este trabajo se muestra la potencialidad de la tomografía computarizada por rayos X para caracterizar estructuras catalíticas desarrolladas en laboratorio. La reconstrucción y la digitalización de las muestras abre numerosas posibilidades. La obtención de mallas y la posibilidad de realizar medidas permite la exportación de las mismas para otras simulaciones.

El análisis de comparación entre el monolito limpio y con el catalizador soportado es fundamental para conocer y profundizar sobre, por ejemplo, las técnicas de deposición. Los resultados permiten acceder al espesor en cada punto de la superficie analizada del sólido. Además, se pudieron observar obstrucciones y defectos, roturas, deformaciones, etc. Los datos correspondientes a porosidad de todo el sistema y/o del material catalítico resultan de interés tanto para estudios teóricos como experimentales.

Finalmente se puede concluir que a partir de esta técnica se realizaron análisis no destructivos utilizando diferentes aplicaciones que permitirían el diseño, desarrollo y optimización de diversos sistemas de reacción micrométricos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UNL, CONICET y ANPCyT por los aportes financieros otorgados. También se agradece a Gastón Airaldo y Guillermo Rubino Andretich (INTI Rafaela) por su importante colaboración en relación a la técnica tomográfica.

Referencias

- [1] S. Govender, H. Friedrich; *Catalysts* 7, 62 (2017) 1.
- [2] I. Tiscornia, A. Lacoste, L. Gómez, A. Boix; *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 6636.
- [3] A. Lacoste, I. Tiscornia, A. Boix; *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 14238.
- [4] X. Ou, S. Xu, J. Warnett, S. Holmes, A. Zaheer, A. Garforth, M. Williams, Y. Jiao, X. Fan; *Chem. Eng. J.* 312 (2017) 1.
- [5] P. Kocí, M. Isoz, M. Plachá, A. Arvajová, M. Václavík, M. Svoboda, E. Price, V. Novák, D. Thompsett; *Catal. Today* 320 (2019) 165.