

---

## **Rendimiento catalítico de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ soportado en microreactor metálico para la combustión de COV**

**Belzunce, Pablo S.; Cadús, Luis E.; Durán, Flavia G.\***

*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Casilla de Correo 290, 5700 San Luis, Argentina., e-mail: flaviaduran17@gmail.com*

**Palabras Claves: perovskita, oxidación, microreactor, washcoating**

---

### **Resumen**

Se prepararon perovskitas de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  por el método de gelificación vítrea para la reacción de oxidación de etanol con aire. Luego, con el sólido obtenido se preparó una suspensión estable para washcoating. Por este método, el catalizador fue depositado sobre microcanales de acero inoxidable como soporte. La película catalítica se caracterizó mediante microscopía electrónica (SEM-EDX) y se estudió su estabilidad mediante test de adherencia. La capa de catalizador depositada resultó en un recubrimiento homogéneo y bien adherido. La actividad catalítica fue evaluada en combustión completa de etanol obteniendo excelentes resultados.

---

### **Abstract**

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  perovskites were prepared by the vitreous gel method for the oxidation reaction of ethanol with air. Then, with the solid obtained, a stable suspension was prepared for washcoating. By this method, the catalyst was deposited on stainless steel microchannel as a support. The catalytic film was characterized by scattering electron microscopy (SEM-EDX) and its stability was studied by adhesion test. The deposited catalyst layer resulted in homogeneous and well adhered coating. The catalytic activity was evaluated in ethanol combustion obtaining excellent results.

---

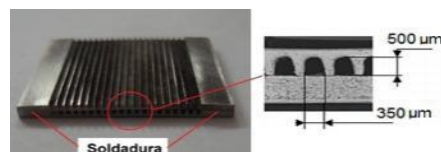
## Introducción

En los últimos años la contaminación ambiental y la producción de energía se han tornado un tema de alta importancia. Estudiar la forma de disminuir los contaminantes ambientales y aprovechar el recurso energético de la reacción para producción de hidrógeno es más que interesante. La oxidación catalítica y la reacción de reformado de alcoholes presentan comportamientos térmicos que pueden favorecer el uso de reactores que combinen ambas reacciones. Así, la reacción de oxidación (reacción exotérmica) puede proveer parte de la energía necesaria para que ocurra la reacción de reformado (reacción endotérmica). En la actualidad se busca disminuir el volumen de los equipos y el aprovechamiento eficiente de la energía y por lo tanto, disminuir el camino difusional mejorando la transferencia de calor y materia. Los microrreactores son una tecnología con gran potencial de aplicación en la industria [1-3]. Este tipo de estructuras implica también la puesta en marcha de nuevas técnicas de preparación de catalizadores y películas catalíticas. Estas películas deben ser homogéneas y estar bien adheridas. Existen diferentes técnicas de deposición como cultivo *in situ*, electrodeposición, anodización, deposición química a partir de vapor (CVD), deposición física a partir de vapor (PVD), entre otros. Sin embargo, el más popular y versátil es el washcoating o recubrimiento por inmersión, con suspensiones o soles [4]. El éxito de este método consiste en la obtención de una suspensión estable. Esto se logra controlando de manera eficaz las variables involucradas en el procedimiento como son: el pH, tamaño de partícula, viscosidad y concentración de sólidos [5-7]. La selección de un catalizador para la oxidación debe basarse en su estabilidad estructural con la temperatura. La oxidación ocurre a temperaturas bajas y moderadas, pero el reformado de alcoholes ocurre a temperaturas mayores. Aquí toman importancia los sólidos tipos perovskitas. Lo que hace atractivo a estos sólidos es la estabilidad estructural y el potencial juego redox que permite una sustitución parcial de ambos sitios catiónicos, A y B, por otros metales con estados de oxidación diferente. De esta manera se pueden lograr sólidos con un catión B con juego redox inserto en una estructura que lo permite. Las vacancias de oxígeno pueden a su vez interferir en los mecanismos de reoxidación [8,9]. Merino y col. [10] han estudiado la oxidación catalítica de alcoholes en la perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  obteniendo excelentes resultados. La sustitución del sitio A con Ca provee al catalizador con una alta estabilidad estructural debido a la similitud de su radio iónico con el del  $\text{La}^{3+}$  [9, 11]. En trabajos anteriores se desarrolló un catalizador tipo perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  y se determinaron la composición de la suspensión y las condiciones de washcoating para obtener un recubrimiento homogéneo y bien adherido [12, 13]. En este trabajo se pretende estudiar la performance catalítica que presenta su empleo en microrreactores.

## Experimental

### 1. Microrreactor y pretratamiento térmico

Las muestras microacanaladas en acero inoxidable AISI 304L se fabricaron desde láminas de 1mm de espesor. Se mecanizaron individualmente para generar los canales. Se unieron mediante soldadura en los extremos paralelos a los canales con una chapa lisa. El tamaño de los microcanales generados fue de 500  $\mu\text{m}$  (Figura 1). Se generó una superficie apta para el anclaje del catalizador mediante una corrosión controlada en atmósfera húmeda (70% humedad) durante 6 h a 700°C. Se pasivó la superficie depositando una capa delgada de alúmina mediante washcoating desde una suspensión de Nyacol® [14].



**Figura 1:** Fotografía de microrreactor. Detalle frontal, 60x aumentos.

### 2. Preparación de catalizadores soportados

Se prepararon perovskitas del tipo  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  por el método del citrato. Los reactivos empleados fueron  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , y ácido

cítrico monohidrato (Fluka). Se prepararon suspensiones para washcoating. La concentración de sólidos fue 30% p/p y se utilizó como solvente agua (C). Se realizó la inmersión del microreactor en la suspensión y se extrajo de manera controlada a velocidad constante de  $3 \text{ cm min}^{-1}$ . El excedente se retiró por centrifugación. Posteriormente se secó 2 h a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y calcinó 3 h a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se realizaron 1 (1C) y 2 (2C) inmersiones sobre los microreactores para incrementar la carga de catalizador.

### 2.3. Caracterización de catalizadores

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (LEO 1450 VP) provisto de un equipo de análisis de rayos X dispersivo de energía (EDAX) Genesis 2000 para el análisis semicuantitativo. La adherencia de la capa depositada en los microcanales se estudió mediante test de adherencia (TA) que consiste en someter al sistema a una condición extrema como es el ultrasonido. Los microreactores recubiertos se colocaron en un recipiente con acetona y se sometieron a vibración ultrasónica durante 30 min, se secaron 1 h en un horno de vacío a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y se calcinaron a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### 2.4. Evaluación de la actividad catalítica

El catalizador en polvo fue evaluado en la oxidación total de etanol utilizando un reactor de acero operando a presión atmosférica. Se usaron 300mg de catalizador empastillado a un tamaño de 35-50



**Figura 2:** Fotografía prototipo evaluación catalítica microreactores

mallas y diluido con partículas de cordierita de igual tamaño en una relación de 1:5. El caudal de alimentación fue de  $300 \text{ ml min}^{-1}$ , con una carga de  $4000 \text{ mgC m}^{-3}$  de etanol diluidos en aire. Los reactivos y productos fueron analizados en línea por cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo BuckScientific Mod 910 equipado con una columna Carbowax 20 M/ Chromosorb W y detector de ionización de llama (FID). Los datos presentados fueron el promedio de, al menos, tres mediciones en estado estacionario. Los catalizadores soportados en el microreactor fueron evaluados en la combustión de etanol bajo las mismas condiciones mediante el dispositivo mostrado en la Figura 2.

## Resultados y discusión

Una vez depositado el catalizador, es necesario observar la homogeneidad de la película. Las micrografías SEM con 12x, 1Kx y 4Kx aumentos (Figura 3) muestran la deposición del catalizador con 1 y 2 cargas, la superficie observada es homogénea y sin obstrucción del canal. Con 2 cargas se observa, como era esperado, una mayor cobertura. Mediante el análisis semicuantitativo de EDX, fue posible analizar la composición de las diferentes morfologías de superficie, los resultados obtenidos se muestran

Tabla 1: Composición EDX, p/p%.

Muestra	O	Al	Ca	La	Cr	Fe	Co
A 1C	23.7	0.4	0.3	1.1	2.5	70.7	1.3
B 1C	23.9	3.2	29.2	22.6	1.5	5.5	14
C 1C	22.6	48.6	0.2	1.6	5.6	20.5	1
D 2C	11.8	0.2	21.2	34.6	0.5	1.4	30.4
E 2 C	26.9	6.2	6.5	10.2	3.6	37.7	8.8
Teórico	24.4		10.2	35.4			30

en la Tabla 1. Los diferentes sectores estudiados con microanálisis se indican con letras en la Figura 3. En la muestra con una carga, se observa un recubrimiento parcial de la superficie por las partículas de lo que sería el catalizador de Co.

El microanálisis EDX (Tabla 1) indica un alto porcentaje de Fe en la zona A. Se observa que la zona designada como B correspondería al catalizador de combustión mientras que la zona C sería la superficie

con alúmina depositada previamente en el canal. Probablemente, con una carga de catalizador no es suficiente para lograr que se cubran las grandes esferas de hierro producto del mecanizado o el pre tratamiento térmico superficial.

En la micrografía de la Figura 3 con aumento 4Kx se observa que el catalizador de combustión forma aglomerados de partículas de tamaño variable entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  compuesto por partículas esféricas de tamaño regular menores a 1 micra. Después de dos cargas de catalizador, se evidencia una mejor cobertura. Esto puede deducirse del microanálisis donde se observa la mayor composición de Co y La (zona D) en comparación con la zona B de la muestra con carga única. También puede observarse crecimientos ricos en Fe y Cr obtenidos previamente durante el tratamiento de la superficie de acero en la zona E.

La adhesión del catalizador es un factor importante a tener en cuenta, ya que, en condiciones reales, los catalizadores para las

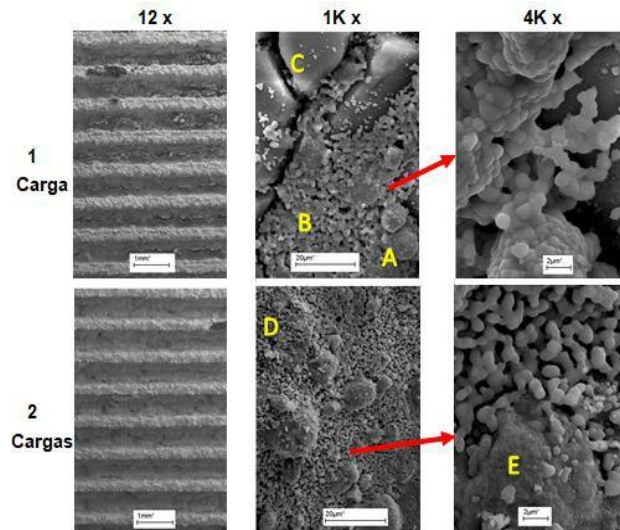


Figura 3: imágenes SEM. 12x, 1Kx y 4Kx aumentos.

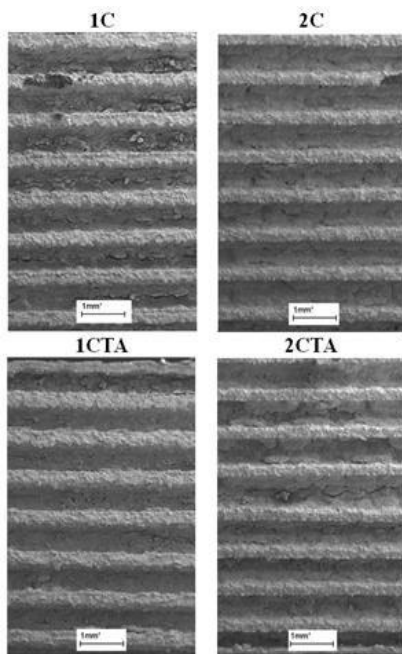


Figura 4: SEM test de adherencia

reacciones de combustión, funcionan en condiciones rigurosas. Por ello las muestras fueron sometidos a test de adherencia. En la Figura 4 se observan las imágenes SEM con 12 aumentos que comparan los microcanales en los que se depositaron una o dos capas de catalizador antes y después del test de adherencia (TA). No se observaron desprendimientos, áreas sin catalizador o cambios en la morfología de la superficie. Por lo tanto, la capa depositada para el catalizador de oxidación tiene una excelente adherencia. No se observaron diferencias de pesada antes y después del test de adherencia.

La performance catalítica, es sin duda, la forma más eficiente de comprobar la intensificación del proceso. En la Tabla 2 se muestran los resultados de las  $T_{50}$  (Temperaturas a la cual la conversión es del 50%).

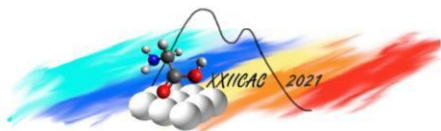
Los resultados confirman que el sistema es activo a pesar de las pequeñas cantidades de catalizador depositado. El microrreactor con dos cargas de catalizador presentó una mayor actividad (menor  $T_{50}$ ) que el de una carga. El test catalítico para el lecho fijo con catalizador en polvo (C) arrojó mayor conversión para cada temperatura y una menor  $T_{50}$ , las principales diferencias con los catalizadores soportados en los microrreactores son que los test se realizan para diferentes

masas y diferentes condiciones fluido dinámicas.

Por este motivo se realizó el cálculo de conversión específica como porcentaje de etanol convertidos por gramo de fase activa (Tabla 2). Esto permite independizar la actividad catalítica de la masa de catalizador depositada en los microcanales, pudiendo determinar la performance del catalizador, en términos de eficiencia de sitios activos. Dicha actividad es calculada de la siguiente manera:

Tabla 2: Actividad Catalítica

Muestra	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	masa (mg)	$\bar{X}$ (%/g cat)
C	178	300	200
1C	265	24	2100
2C	250	27	1900



$$X(\%) = \frac{\text{Moles de entrada de COV} - \text{Moles de salida de COV}}{\text{Moles de entrada de COV}} \times 100 \quad (1)$$

$$\hat{X} = \frac{X(\%)}{\text{Masa de catalizador}} \quad (2)$$

La secuencia de conversión específica en la combustión total del Etanol es la siguiente:

$$1C = 2C > C$$

La actividad que el catalizador en polvo presentó es baja comparada con la depositada en microrreactores (Figura 5) para todo el rango de temperaturas. Y la mayor carga de catalizador en 2C no mejora la actividad, más bien presenta la misma performance que con 1 carga.

Esto evidencia la mejora en la performance con el uso de microrreactores. Este fenómeno puede explicarse por la disminución de tamaño que produce diferentes condiciones fluidodinámicas también conocido como intensificación de procesos. Las ventajas obtenidas con la disminución del tamaño de los reactores y el aumento en la relación superficie/volumen en los microrreactores conlleva la disminución en el camino difusional y una notable mejora en la transferencia de calor y masa [15-16].

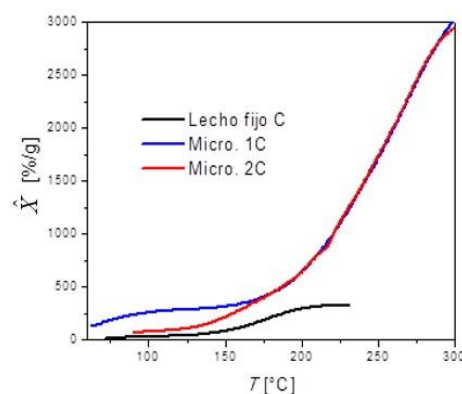


Figura 5: Conversión específica  $\hat{X}$  vs temperatura para diferentes muestras.

## Conclusiones

En general, para lograr un catalizador soportado activo, bien adherido y estable, es necesario estudiar sistemáticamente cada etapa del proceso. En el proceso de washcoating es necesario la obtención de una suspensión estable del catalizador en polvo. La eliminación del excedente y el posterior secado también deben realizarse de manera controlada.

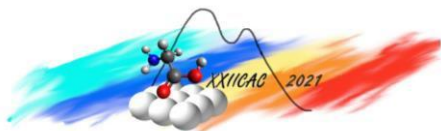
El catalizador se depositó con éxito en la superficie de los microcanales metálicos. Un mayor número de cargas aumentó la cantidad de catalizador depositado. No se observaron obstrucciones en los microcanales por acumulaciones de catalizador. El empleo de la técnica de recubrimiento adoptada permite una cobertura completa de los canales. La estabilidad y adherencia de las películas fue excelente en condiciones de trabajo severas. El método de deposición demostró ser adecuado para obtener un catalizador activo y se observó un incremento en la actividad específica debido a la intensificación del proceso.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de este trabajo a la Universidad Nacional de San Luis, a CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica. También agradecen las mediciones al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM)

## Referencias

- [1] G. Kolb, V. Hessel, Chemical Engineering Journal, 98 (2004) 1-38.



- [2] K.F. Jensen, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 293-303.
- [3] A. Gavriilidis, Angeli P, E. Cao, KK Yeong, YSS Wan, *Chemical Engineering Research and Design*, 80 (2002) 3-30.
- [4] L. C. Almeida, F. J. J. Echave, O. Sanz, M. A. A. Centeno, J. A. A. Odriozola, y M. Montes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175 (2010) 25–33
- [5] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 815-824.
- [6] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *Journal of Material Science* 35 (2000) 951-960.
- [7] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalisys Today* 69 (2001) 307-314.
- [8] S. Irusta, M.R.Pina, M. Menendez, J. Santamaria, *Journal of Catalisys*, 179 (1998) 400-412.
- [9] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Applied Catalisys B* 29 (2001) 239-250.
- [10] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Eloy, L.E. Cadús *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1489-1493.
- [11] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadús, *Journal of Catalisys*, 231 (2005) 232-244.
- [12] P. Belzunce, L. E. Cadús, F. G. Durán, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 146 (2019) 107666.
- [13] F. G. Duran, P. Belzunce y L. E. Cadús. *Surface Engineering*, 36:5 (2020) 465-476.
- [14] F. Fanelli, G. Parisi, L. Degennaro y R. Luisi, R. *Journal of Organic Chemistry*, 13(1) (2017). 520–542.
- [15] G. Kolb y V. Hessel, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 1–38.
- [16] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane y M. S. Pimplapure, *Chemical Engineering Science* 189 (2018) 431–448.