

Oxidación de Propileno Sobre Catalizadores Pt-Cu/ γ -alúmina

Primera Parte: Caracterización de catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina por quimisorción de H₂

Luis M. Carballo* Hugo R. Zea**

RESUMEN

En este trabajo se analiza el efecto de la composición de catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina sobre el área superficial reactiva correspondiente a la oxidación total de propileno. Los ensayos experimentales se efectuaron en un reactor diferencial que se usó tanto para la caracterización del catalizador "in situ" mediante la medición de la quimisorción selectiva de H₂. Además, se discuten los efectos y las interacciones bimetalicas que ocurren con frecuencia en los catalizadores soportados.

A partir de los estudios de adsorción química de H₂ sobre los catalizadores soportados de Pt-Cu se encontró, mediante la aplicación de la teoría de la solución regular a la superficie de los cristales y teniendo en cuenta que el H₂ se adsorbe químicamente solamente sobre los átomos superficiales de Pt (se observó que el hidrógeno no se quimisorbe sobre el Cu), que los átomos de Cu se segregan a la superficie de los cristallitos bimetalicos.

INTRODUCCIÓN

La oxidación catalítica de propileno constituye un amplio y constante campo de investigación en el área de la catálisis, debido a que dicho proceso se toma como una de las reacciones prototipo de oxidación total en los ensayos de convertidores catalíticos para la reducción de emisiones contaminantes; además, la reacción de oxidación parcial es punto de partida para una amplia gama de productos químicos de alto consumo y gran variedad de aplicaciones en la industria.

Los catalizadores utilizados en estos procesos son generalmente dispersiones multimetalicas sobre soportes inertes; dichas dispersiones y en particular la interacción existente entre cada uno de los metales involucrados, determinan en gran medida las características de selectividad y actividad del catalizador. Una adecuada caracterización del catalizador en aspectos como dispersión, área superficial total, área superficial reactiva, tamaño y disposición de los cristales

metálicos soportados, puede llegar a dilucidar cuáles son los mecanismos que gobiernan estas interacciones.

En la primera parte del trabajo llevado a cabo, se estudiaron las características mencionadas en los diferentes tipos de interacciones bimetalicas, para luego particularizar en la interacción existente entre la variación de la relación de composición de las especies metálicas platino y cobre, y su influencia en el área superficial reactiva; en la segunda parte se presentan los resultados cinéticos de los mismos catalizadores (Pt-Cu/ γ -alúmina).

I. INTERACCIONES BIMETÁLICAS

Los catalizadores polimetálicos en aleaciones, con una actividad-selectividad mejorada y una mayor resistencia a la desactivación, han sido objeto de amplio estudio y desarrollo en la última década, en particular, para el procesamiento de hidrocarburos. Los resultados han sido exitosos en la práctica de la catálisis industrial y han permitido desarrollar nuevos métodos de caracterización, como es el caso de altas dispersiones de metales y aleaciones sobre soportes inertes que incluyen factores geométricos y electrónicos en la catálisis heterogénea [20].

Para las aplicaciones industriales, es necesario que el catalizador se prepare de manera que tenga un área superficial grande y que sea resistente a la pérdida de área superficial durante su uso. Cuando los componentes de un catalizador bimetalico se depositan sobre un soporte, se espera que los átomos de los diferentes metales interactúen para formar un agrupamiento (cluster). Se han investigado algunas combinaciones metálicas Activo-Inactivo, tales como aquellas entre un elemento del grupo VIII y elementos del grupo IB de la tabla periódica, porque pueden caracterizarse mediante técnicas de adsorción química de gases y también porque tienen aplicaciones industriales prácticas. Así, los metales del grupo VIII exhiben una adsorción fuerte de hidrógeno mientras que

*Ingeniero Químico, PhD. Profesor Universidad Nacional de Colombia

**Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia

los metales del grupo IB no [25]. El avance ha sido más pronunciado para sistemas de reacción de hidrocarburos-hidrógeno de los cuales los estudios clásicos de Sinfelt [20,21, 22, 23, 25] son buenos ejemplos. La combinación de un metal del grupo IB, tal como el Cobre, con un metal del grupo VIII, tal como el Níquel, conduce a un decrecimiento marcado en la extensión de la adsorción fuerte de hidrógeno y en la actividad catalítica de la hidrogenólisis de etano a metano [25]. Sinfelt [23] también investigó catalizadores de Ru-Cu y Os-Cu soportados en sílica para la deshidrogenación e hidrogenólisis del ciclohexano. Se encontró que a pesar de la concentración metálica baja y dispersión metálica alta, y que el Cu es virtualmente inmisible con rutenio y osmio en el estado masivo, la introducción de Cu inhibía la actividad específica del Ru y del Os para la hidrogenólisis. La actividad específica para la deshidrogenación de ciclohexano a benceno no se afecta apreciablemente con la composición de la aleación aglomerada.

Fujita y colaboradores [13] centran su estudio en la interacción bimetálica de Cu con Zn para la reacción de síntesis de metanol a partir de CO_2 y CO, la interacción se valoró en un catalizador de Cu soportado sobre ZnO con una relación de 3/7; los productos de reacción se analizaron por los métodos de espectroscopia de difusión reflectiva (FT-IR) y temperatura de desorción programada, se encontró que las especies CH_3CO y CO se originan a partir de la interacción $\text{CO}_2\text{-H}_2$, a través de reacciones paralelas. Dos tipos de especies HCOO-Cu y HCOO-Zn se obtuvieron en el curso de la reacción de síntesis de metanol. Oh-Shim Joo y colaboradores [14], trabajando para la misma reacción y el mismo catalizador, sugieren que la hidrogenación de estas especies es el paso controlante en la reacción de síntesis de metanol y que dicha hidrogenación toma lugar en los sitios activos ZnO.

A su vez A.J. Rouco [17] estudia la movilidad de las especies activas en la oxihidrocloración de etileno a bajas temperaturas (498 K) utilizando como especies activas combinaciones de $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3$ soportados sobre SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; trabajando bajo condiciones de atmósfera reductora se evidencia que la especie CuCl_2 se mantiene estática sobre los soportes SiO_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las mediciones posteriores con los métodos de difracción de rayos X (XRD) y temperatura de reacción programada (TPR), muestran que existe una fuerte interacción entre la sal y el soporte, interacción que es más fuerte entre la sal y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en comparación con la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el SiO_2 .

Los resultados anteriores también sugieren la interacción entre los átomos de los dos componentes metálicos, pues de otra forma, se habría obtenido un tipo simple de comportamiento catalítico de las entidades metálicas individuales. Así, la reacción catalítica sirve como una sonda

sensible para obtener evidencia de la formación de un "aglomerado bimetálico".

Actualmente, se hace énfasis en una mejor caracterización de los catalizadores soportados, en lo que respecta a detalles de la preparación, área superficial expuesta y tamaño de partícula promedio, para poder realizar una mejor interpretación del efecto de la aleación sobre la actividad catalítica. Existen ya algunas técnicas más sofisticadas para la determinación de la composición superficial de la aleación, como la Espectroscopia Electrónica Auger (AES) y la Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (ESCA), los cuales representan métodos directos de análisis.

El comportamiento catalítico de sistemas de catalizadores de diferentes composiciones metálicas se ha explicado en términos de los factores geométricos y electrónicos. Con relación al factor geométrico se han hecho las siguientes consideraciones: (a) Separación y reordenamiento físico superficial de los átomos de metales activos (grupo VIII) por los metales del grupo inactivo (grupo IB), (b) Bloqueo de caras específicas de los cristales [9]; la influencia del bloqueo de los sitios sobre la selectividad catalítica depende del número de sitios activos contiguos que una reacción requiere. Se ha observado que la hidrogenólisis (un proceso de un par, o sitios múltiples) se inhibe en relación con la metanación (un proceso de un sitio) por la presencia ya sea de un componente inactivo en una aleación dentro de su superficie o por residuos sobre la superficie, (c) Alteración de la fracción de regiones abruptas de átomos sobre la superficie.

Con respecto al factor electrónico, la discusión se ha centrado sobre el relleno de la banda electrónica. Un modelo diseñado para superficies $\text{VIII}_3\text{-IB}$ ha sido sugerido por Dowden [12]. En este modelo la configuración electrónica de un átomo superficial VIII_3 se toma como determinada por la proporción de sus vecinos más cercanos que sean átomos IB. De esta manera, puede calcularse el número de átomos VIII_3 que tiene vacantes - d sobre la superficie total sobre una base probabilística simple con un tamaño supuesto de un "ensamblaje" atómico tomado como una cuenta de los átomos VIII_3 más sus vecinos más cercanos.

Sachtler y Van Der Plank [18] estudiaron el sistema Cu-Ni y han sugerido que la composición química de la superficie de una aleación es más relevante a las propiedades adsorptivas y catalíticas que la estructura electrónica global.

Los estudios hechos sobre sistemas de aleaciones Pd-Ag y Pd-Au [2] han reforzado el punto de vista sobre la composición superficial de las aleaciones que debe ser estudiada en lugar de sus propiedades globales. Los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 también se han utilizado para estudiar el fenómeno de rebosamiento (*spillover*) de H_2 en la superficie del catalizador

[4]; en el caso de la reacción de oxidación total de CH_4 se mostró que una de las especies con mayor facilidad para la hidrogenación fue el CH_3O . Este experimento no da ninguna información acerca de cómo se hidrogena el CH_3O .

Puesto que la discusión del efecto de la estructura superficial y la composición sobre la actividad y selectividad de los catalizadores bimetalicos está todavía en una etapa especulativa, es importante obtener información que ayudará a diseñar mejores catalizadores.

Mientras que la mayoría de los estudios sobre catalizadores bimetalicos se ha hecho para reacciones de hidrógeno-hidrocarburos, muy poco se conoce de sus efectos en las reacciones de oxidación. Debido a que los catalizadores para oxidación son de importancia ambiental, vale la pena hacer un esfuerzo para tratar de responder una pregunta: ¿En qué extensión afecta la aglomeración polimetálica la actividad y selectividad durante la oxidación de hidrocarburos?

Los estudios de segregación superficial en catalizadores bimetalicos realizados por S.G. Oh, M. Rodríguez y R.T.K. Baker [16] mostraron la manera de acción catalítica del Pt en las reacciones de oxidación e hidrogenación de cristales aislados de grafito, y cómo era afectada por la introducción de Fe, Co o Ni en el catalizador. Las medidas "in situ" de difracción electrónica indican que en todos los casos las aleaciones se formaron sí el catalizador se trataba con hidrógeno. Cuando cada una de las aleaciones fue subsecuentemente calentada y sometida a un flujo de oxígeno, la composición y el estado químico de las partículas cambiaron significativamente; el metal ferromagnético tendió a segregarse hacia la interfase catalizador-gas de reacción en forma de un óxido, dejando el platino y la aleación residual en la interfase con el grafito.

La interacción Pt-Re se estudió por C. Kim y G.A. Somorjai [8] para la reacción de hidrogenólisis de n-hexano y ciclohexano; la presencia del Re incrementa en alto grado la hidrogenólisis del n-hexano. Un proceso previo de sulfatación del catalizador suprime la reacción de hidrogenólisis e incrementa la reacción de ciclización del n-hexano. Dichos autores concluyeron que el catalizador bimetalico Pt-Re, presenta interacción bimetalica únicamente cuando se le ha sometido al proceso previo de sulfatación.

También se han estudiado muchos otros sistemas de interacción bimetalica de Pt, incluyendo entre ellos Pt-Ir [24], Pt-Sn [5], Pt-Rh [26], Pt-Ni [3], Pt-Te/Se [11], Pt-Au [19, 28], Pt-Cu [27] y Pt-Fe [15].

Para el presente estudio se seleccionó la oxidación de propileno sobre un catalizador de Pt-Cu en vista de su importancia en el control de la contaminación automotriz.

El dióxido de carbono y el agua son los principales productos de la reacción sobre catalizadores de Pt soportados, y solamente se producen trazas de ácido acético y acroleína [6]. Acomazzo y Nobe [1] informaron que los productos para la oxidación de propileno sobre catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eran esencialmente dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la temperatura de reacción tenía que estar por encima de 200°C para obtener una conversión apreciable.

Sobre el catalizador de Pt la conversión completa se puede obtener a 180°C . Ponec y sus colaboradores [10] estudiaron las reacciones de reformado de n-hexano sobre platino y Pt-Cu soportados sobre sílica. Los catalizadores fueron preparados en una forma de polvo, mediante la coimpregnación. La aleación se verificó por difracción de rayos X, y el tamaño de partícula se determinó mediante un microscopio electrónico. Sus resultados cinéticos fueron interpretados por un modelo que supone que las propiedades atómicas de los componentes metalicos se mantienen también en las aleaciones.

Sin embargo, se notó también que la separación y el reordenamiento fuerte de Pt entre átomos de Cu incrementa la contribución relativa de la hidrogenólisis a la reacción global, sugiriendo una posible contribución del componente "inactivo" de la aleación.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

A. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

Los catalizadores de Pt-Cu se prepararon mediante la coimpregnación de γ -alúmina con soluciones de sales de los metales correspondientes, en forma similar a la usada por Ponec [10].

Se agregan diez gramos de γ -alúmina (polvo malla 200, área BET de $192\text{ m}^2/\text{gramo}$) a 100 cm^3 de una solución acuosa de ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro cúprico ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en las concentraciones requeridas para obtener una relación de Pt/Cu deseada. La mezcla se calienta a 80°C mientras se agita continuamente, usando una placa caliente con agitador magnético, hasta que casi toda el agua ha sido evaporada. El catalizador entonces se seca con aire por una noche, y luego se almacena.

La muestra de catalizador se reduce durante 12 horas con hidrógeno a 500°C antes de ser usada para las medidas cinéticas.

Se prepararon catalizadores con cuatro composiciones metalicas diferentes 5%, 25%, 50% y 75% de Cu, considerando el contenido metalico Pt-Cu solamente.

B. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

El método de flujo de adsorción química de hidrógeno por la técnica de los pulsos se utilizó para determinar el volumen de hidrógeno adsorbido por cada muestra de catalizador. El cobre soportado solo, no adsorbe químicamente el hidrógeno a temperatura ambiente.

El área superficial del platino puede calcularse, para los diferentes catalizadores bimetalicos, a partir del volumen de hidrógeno adsorbido, bajo el supuesto que el cobre presente sobre la superficie de la aleación no adsorbe hidrógeno. El volumen de hidrógeno adsorbido, lo mismo que el área superficial de platino se presentan en el cuadro 1, como una función de la composición del catalizador y se grafican en las figuras 1, 2 y 3.

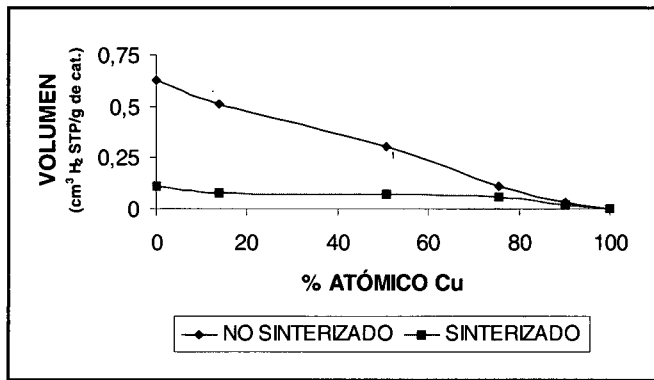


Figura 1. Volumen de H₂ adsorbido por gramo de Catalizador Vs % atómico de Cu

En ellas se puede observar claramente la dependencia existente entre los volúmenes adsorbidos y el área superficial con respecto a la relación de composición Pt-Cu y al tipo de pretratamiento, lo cual es compatible con los resultados previos [7] en los que se indica la dependencia de la quimisorción de H₂ según el pretratamiento al que es sometido el catalizador de Pt/ γ -alúmina.

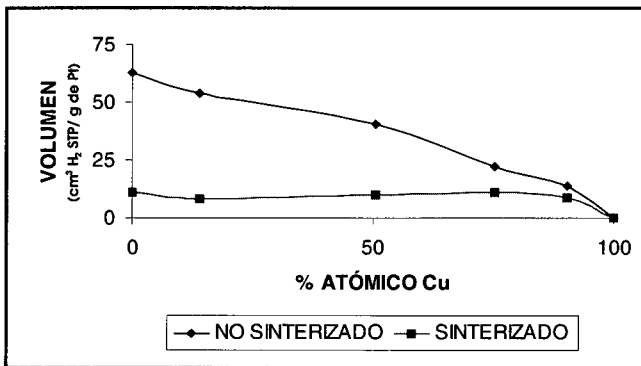


Figura 2. Volumen de H₂ adsorbido por gramo de Pt Vs % atómico de Cu

Es claro que para los catalizadores de Pt-Cu los volúmenes de H₂ adsorbidos y por tanto, el área superficial reactiva disminuyen con el aumento de la relación de Pt-Cu en la dispersión del catalizador; todos presentan valores iguales a cero para el porcentaje atómico de Cu igual 100 y valores máximos para 0% atómico de Cu. Además, los catalizadores sinterizados presentan un comportamiento similar con respecto a la relación de composición Pt-Cu, pero con perfiles mucho más bajos para los catalizadores sinterizados, si son comparados con los perfiles de los catalizadores no sinterizados.

Cuadro 1. Medidas^c de la adsorción química de H₂ sobre catalizadores de Pt-Cu/g-alúmina

Composición de la aleación		Condición del catalizador	Volumen adsorbido (cm ³ H ₂ STP/g de cat.)	Volumen adsorbido (cm ³ H ₂ STP/g de Pt)	Área superficial (m ² /g de Pt)
% en peso ^a	% atómico de Cu				
Cu=0,Pt=100	0	Fresco	0,628	62,8	2,75
		Sinterizado ^b	0,111	11,1	0,487
Cu=5,Pt=95	13,9	Fresco	0,51	53,7	2,23
		Sinterizado	0,080	8,42	0,351
Cu=25,Pt=75	50,6	Fresco	0,303	40,4	1,32
		Sinterizado	0,073	9,73	0,32
Cu=50,Pt=50	75,4	Fresco	0,112	22,4	0,491
		Sinterizado	0,0563	11,26	0,247
Cu=75,Pt=25	90,2	Fresco	0,035	13,8	0,15
		Sinterizado	0,0219	8,76	0,096
Cu=100,Pt=0	100	Fresco	0,0	0,0	0,0
		Sinterizado	0,0	0,0	0,0

^aContenido metálico total (Pt+Cu) es igual a 1% en peso del catalizador.

^b Todos los catalizadores fueron sinterizados por 10 horas, en oxígeno a 700 °C.

^c Todos los datos reportados aquí son para catalizadores frescos.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La caracterización del área superficial reactiva por medio de los volúmenes de quimisorción de H₂ en catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina presenta dos características fundamentales; la primera de ellas, es la disminución del área superficial reactiva por la inclusión de Cu en el catalizador de Pt/ γ -alúmina.

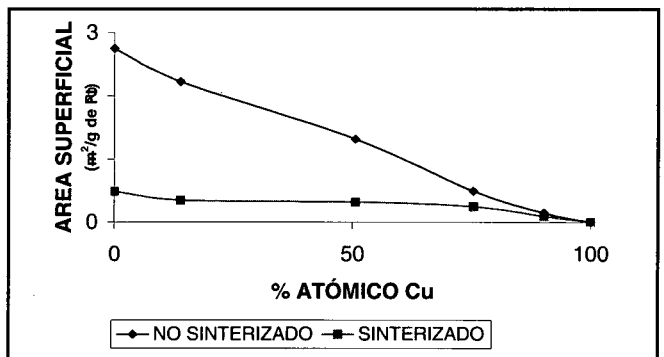


Figura 3. Área Superficial activa Vs % atómico de Cu

La segunda contempla la disminución del área superficial reactiva con el pretratamiento del catalizador; los catalizadores no sinterizados presentan una mayor área superficial reactiva con respecto a los catalizadores sinterizados. Para catalizadores de 0% atómico de Cu el área superficial reactiva del catalizador

no sinterizado es casi 6 veces mayor al sinterizado, mientras que para el catalizador de 50% atómico de Cu es solamente 2 veces mayor; lo cual indica que dicha área, en los catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina, es el resultado de la interacción de la composición y del pretratamiento del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

1. ACOMAZZO, M. A. y NOBE, K. "Catalytic Combustion of C₁ to C₃ Hydrocarbons", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 4, 1965, pp. 425-430.
2. ALLISON, E. G. y BOND, G. C. "The Structure and Palladium-Gold Alloys", *Catalysis Reviews*, Vol. 7, (2), 1972, pp. 233-289.
3. ASSARDIER, J. Y BERTOLINI, J. C. *Journal of Catalysis*, Vol. 90, 1984, pp. 358.
4. BAOSHU, Chen y FALCONER, J. "Spillover Rate from Pd to Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, Vol. 134, pp. 737-741, 13.1992
5. BURCH, R. y MITCHELL, A.J. *Appl.Catal.*, Vol. 6, 1983, pp 121.
6. CANT, N. W. y HALL, W. K. "Catalytic Oxidation II. Silica Supported Noble Metals for the Oxidation of Ethylene and Propylene", *Journal of Catalysis*, Vol. 16, 1970, pp. 220 -231.
7. CARBALLO, L. M., *et al.* "Hydrogen chemisorption Studies on Supported Platinum Using the Floe Technique", *Journal of Catalysis*, Vol. 52, 1978, pp. 501-514.
8. CHANGMIN, Kin y SOMORJAI, G. A., "The Effects of Rhenium and Sulfur on the Reactivity and Selectivity of Pt Single Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 134, 1992, pp. 179-185.
9. CLARKE, J. K. A. "Selectivity in Catalysis by Alloys", *Chemical Reviews*, Vol. 75, (3), 1975, pp. 291 -305.
10. DE JONGSTE, H. C., KUIJERS, F. J. y PONEC, V. "Selectivity in Reactions of n-Hexane on Supported Pt-Cu Alloys", *Sixth International Congress on Catalysis*, London, (1976), Paper 31, pp. 1-3.
11. DOOLEY, K. M. y PRICE, G. L. *Journal of Catalysis*, Vol. 116, 1989, pp. 325.
12. DOWDEN, D. A. "Electronic Structure and Ensembles in Chemisorption and Catalysis by Binary Alloys", *Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis*, 1972, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1973, Paper 41, pp. 621-641.
13. FUJITA, Shin-Ichiro, *et al.* "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO", *Journal of Catalysis*, Vol. 157, 1995, pp. 403-413.
14. JOO, Oh-Shim, *et al.* "Synergistic Effects between Cu and ZnO in the hydrogenation of Their Formates", *Journal of Catalysis*, Vol. 157, 1995, pp. 259-261.
15. LI, Y. X. y KLABUNDE, K.J., *New J. Chem.*, Vol. 12, 1988, pp. 691.
16. OH, S. G., RODRÍGUEZ, N. M. y BAKER, R. T. K., "In-Situ Electron Microscopy Studies of Surface Segregation in Bimetallic Catalysts Particles", *Journal of Catalysis*, Vol. 136, 1992, pp. 584-597.
17. ROUCO, A.J., "Low-Temperature Ethylene Oxyhydrochlorination: Effects of Supports and Promoters on the Mobilities of Active Species in CuCl₂ Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 157, 1995, pp. 380-387.
18. SACHTLER, W. M. H. y PLANK, Van der, "The Role of Individual Surface Atoms in Chemisorption and Catalysis by Ni-Cu Alloys", *Surface Science*, Vol. 18, 1969, pp. 62-79.
19. SACHTLER, J. W. A. y SOMORJAI, G. A. *Journal of Catalysis*, Vol. 89, 1984, pp. 35.
20. SINFELT, J. "Catalysis by Metals: The P.H. Emmett Award Address", *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, Vol. 9, 1974, pp. 141 -168.
21. _____. "Catalytic Hydrogenolysis over Supported Metals", *Catalysis Reviews*, Vol. 3, 1967, pp. 115-132.
22. _____. "Catalytic Hydrogenolysis over Supported Metals", *Catalysis Reviews*, Vol. 3, (2), 1969, pp. 175-205.
23. _____. "Supported Bimetallic Cluster Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 29, 1973, pp. 308-315.
24. _____. US Patent 3.953.368, 1976.
25. SINFELT, J., CARTER, J.L., y YATES, D.J.C., "Catalytic Hydrogenolysis and Deshydrogenation over Copper-Nickel Alloys", *Journal of Catalysis*, Vol. 24, 1972, pp. 283-296.
26. WONG, T. C., *et al.* *Journal of Catalysis*, Vol. 87, 1984, pp. 389.
27. YEATES, R. C. y SOMORJAI, G. A. *Surf. Sci.*, Vol. 34, 1983, pp. 729.
28. _____. *Journal of Catalysis*, Vol. 103, 1987, pp. 208.