

ESTUDIO DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA OXIDACION TOTAL DE PROPILENO SOBRE CATALIZADORES BIMETALICOS SOPORTADOS

WATSON L. VARGAS
LUIS M. CARBALLO
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Colombia

Se ha efectuado un estudio de la oxidación de C_3H_6 bajo condiciones de exceso de aire sobre catalizadores de Pt y óxidos metálicos básicos (Co, Cu, Ni, Mo) soportados sobre $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$. La incorporación de dichos óxidos metálicos en el sistema Pt/($CeO_2/\gamma-Al_2O_3$) altera la actividad y selectividad del Pt para la conversión del C_3H_6 a CO_2 y H_2O . El estudio de actividad mostró que se obtiene un comportamiento sinergista en cada uno de los sistemas bimetalicos estudiados, si se les compara con los sistemas monometálicos. La

temperatura a la cual se alcanza el 80% de la conversión se reduce sustancialmente con los sistemas bimetalicos.

INTRODUCCION

Todos los catalizadores usados actualmente en el control de emisiones de vehículos contienen los metales nobles Pt, Pd, Rh como componentes primarios. Debido a su alto costo y disponibilidad

limitada es importante usar concentraciones cada vez más bajas de dichos metales o intentar su reemplazo por otros sistemas catalíticos que, siendo más económicos, puedan mantener las emisiones en los niveles requeridos por las regulaciones existentes.

En el primer caso, esto se logra manteniendo el metal noble en un alto grado de dispersión, lo cual se efectúa mediante la adición de un promotor como el CeO_2 (3,4,8,9). En el segundo caso, se intenta utilizar óxidos metálicos en vez de los metales nobles, pero se han encontrado algunos inconvenientes dado que dichos óxidos presentan una actividad intrínseca menor y una mayor susceptibilidad al envenenamiento y a la desactivación por sinterizado (1,2,5,7).

Los propósitos de este estudio preliminar son los de mostrar que la incorporación de ciertos óxidos metálicos (OMB), tales como Co_2O_3 , CuO_2 , NiO , MoO_3 , en los sistemas basados en metales nobles (MP) puede llevar a cambios muy significativos en la actividad y selectividad de dichos catalizadores.

Igualmente, mostrar que es posible la utilización de catalizadores basados exclusivamente en óxidos metálicos base, sin la incorporación de los metales nobles en tales sistemas catalíticos, obteniéndose una actividad alta para la reducción de los contaminantes presentes en los gases de escape de los vehículos automotores.

Se ha efectuado para tal fin un estudio de actividad catalítica de la oxidación de un hidrocarburo modelo como función de las siguientes variables:

- . Tipo de óxido metálico base
- . Concentración y combinación de agentes activos
- . Efecto de las condiciones de operación (Ej.: Temperatura)

Este estudio muestra los resultados obtenidos para los sistemas monometálicos y bimetálicos MP-OMB/Soporte.

METODOS EXPERIMENTALES

SOPORTE

El soporte catalítico es $\gamma-Al_2O_3$ convencional, preparada por el procedimiento descrito por Maciver y colab.(6) como patrón de caracterización. En los ensayos se utilizó alúmina comercial suministrada por Rhone-Poulenc-Rorer tipo alúmina activa A 2-5, con las siguientes características:

	% en peso
Pérdida por ignición	3 - 7
Na_2O soluble en agua	0.3
Na_2O total	0.5
SiO_2	0.02
Fe_2O_3	0.04
TiO_2	0.01
Al_2O_3	≥ 93
Densidad promedio [gr/cc]	0.79
Area superficial [m ² /gr]	≥ 280
Fase	Gamma

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para la alúmina patrón y la comercial se presentan en la Figura 1.

Preparación del catalizador

Los catalizadores soportados de MP/(CeO_2/Al_2O_3), OMB/(CeO_2/Al_2O_3) se prepararon utilizando técnicas convencionales de impregnación y, en este caso particular, la técnica utilizada fué la inmersión en una solución de la sal de interés.

En todos los casos, el CeO_2 fue impregnado primero sobre la $\gamma-Al_2O_3$, secado a 120 °C durante 48 horas y el sólido resultante calcinado 24 horas a 500 °C antes de la impregnación con la sal del metal noble o del óxido metálico.

Los catalizadores bimetálicos en este trabajo, se prepararon por un procedimiento de impregnación por etapas.

El soporte preparado ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se impregnó con una capa del OMB se secó 4 Hrs a 120°C , el sólido resultante se calcinó durante 4 Horas a 500°C y se le aplicó la capa de MP seguido por las etapas de secado y calcinación.

Este procedimiento secuencial de impregnación del óxido metálico primero, seguido por el metal noble, es necesario para prevenir que las bajas concentraciones de metal noble sean cubiertas por un exceso del óxido metálico el cual se usa en proporciones relativamente mayores y para prevenir la desactivación rápida del OMB.

Las concentraciones de CeO_2 , MP,OMB se seleccionaron de acuerdo con estudios relacionados por la literatura. De acuerdo con la proporción requerida en el sólido, se determinaron las concentraciones de las soluciones requeridas. La composición de los catalizadores utilizados se muestra en la tabla 1.

REACTANTES

Se utilizó aire atmosférico, sin tratamientos de purificación, y propileno de pureza 99.9% suministrado por Aga-Fano.

Los reactivos para la Síntesis de los catalizadores corresponden a productos de calidad analítica (J.T. BAKER, MERCK, CARLO ERBA).

NATURALEZA DE LOS EXPERIMENTOS DESARROLLADOS

Las determinaciones de actividad para los catalizadores en estudio se efectuaron mediante la evaluación de la conversión y selectividad mostrada por cada uno de los catalizadores, definidas como:

$$\% \text{ de conversión: } \frac{\text{C}_3\text{H}_6 \text{ entra} - \text{C}_3\text{H}_6 \text{ sale}}{\text{C}_3\text{H}_6 \text{ entra}} \times 100$$

$$\% \text{ de Selectividad: } \frac{\text{C}_3\text{H}_6 \text{ que reacciona a CO}_2}{\text{C}_3\text{H}_6 \text{ total que reacciona}} \times 100$$

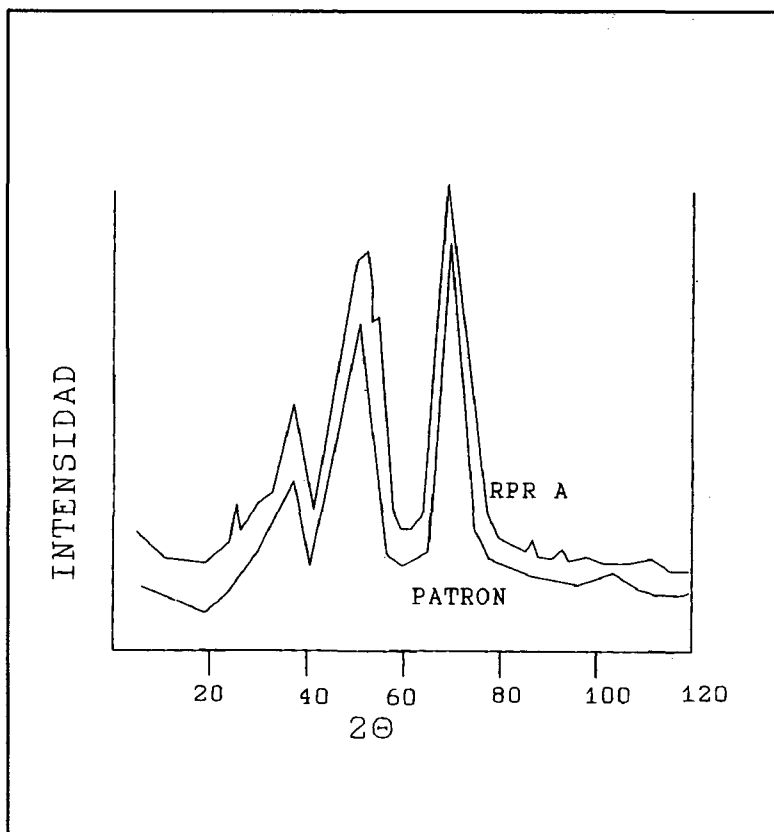


FIGURA 1. Patrones XRD para la alúmina usada como soporte.

Para minimizar los efectos de transferencia de masa y calor y para aproximarse al comportamiento de reactor diferencial, se trabajó con diámetros de partícula de malla 200 (0.074 mm), flujos volumétricos superiores a $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ y temperaturas bajas ($\geq 400^\circ\text{C}$) donde se estimó que se controla fundamentalmente la velocidad de reacción química, utilizando pesos de catalizador del orden de 0.5 - 1 gr.

Tabla 1. Catalizadores granulados de Pt,OMB utilizados en el estudio de actividad.

Catalizadores	Monometálicos %/(CeO_2 %)	Bimetálicos OMB %/Pt %/(CeO_2 %)
Pt	(1.0)/(0.8)	-----
Co	(0.8)/(0.8)	(1.0)/(1)/(0.8)
Cu	(0.8)/(0.8)	(1.0)/(1)/(0.8)
Ni	(3.0)/(0.8)	(3.0)/(1)/(0.8)
Mo	(3.5)/(0.8)	(3.5)/(1)/(0.8)

EQUIPOS UTILIZADOS

Se usó un reactor diferencial de lecho fijo en acero inoxidable 304 (O.D 1.9 cm) de longitud 60 cm con termopozo axial, relleno de esferas de vidrio en la parte anterior al lecho catalítico. La isotermicidad del sistema es mantenida por un lecho fluido de arena a la cual se le transmite calor mediante mantos calefactores eléctricos.

El control de temperatura se efectúa mediante un termopar axial que detecta la temperatura del lecho catalítico y envía señal a un TIC (ON-OFF) que actúa sobre los mantos calefactores del lecho fluidizado de arena.

Catalizadores	Monometálicos	Bimetálicos
	%/(CeO ₂ %)	OMB %/Pt %/(CeO ₂ %)
Pt	(1.0)/(0.8)	-----
Co	(0.8)/(0.8)	(1.0)/(1)/(0.8)
Cu	(0.8)/(0.8)	(1.0)/(1)/(0.8)
Ni	(3.0)/(0.8)	(3.0)/(1)/(0.8)
Mo	(3.5)/(0.8)	(3.5)/(1)/(0.8)

Tabla 1. Catalizadores granulados de Pt,OMB utilizados en el estudio de actividad.

Los efluentes del reactor se analizaron mediante cromatografía gaseosa utilizando columna empacada con PORAPAK Q (O.D 1/8" - Longitud 1.5 mts) para efectuar la separación del aire, CO₂, H₂O, hidrocarburo no consumido y otros productos de oxidación parcial. Se utilizó detector de conductividad térmica (TCD) y helio como gas de referencia y arrastre, y un integrador digital para el análisis de los datos cromatográficos. La Figura 2 muestra un esquema general del equipo utilizado.

RESULTADOS

La actividad y selectividad de los catalizadores monometálicos se muestra en las Figuras 3 a 7 y para catalizadores bimetalicos en las figuras 8 a 12.

Bajo las mismas condiciones de reacción y a temperatura por debajo de 400 °C las siguientes observaciones son comunes para los catalizadores bimetalicos:

1. La conversión aumenta con la temperatura en todos los casos, aunque es de notar que dependiendo del catalizador la temperatura a la cual se logra el 80 % de conversión es diferente (Figura 3).
2. La oxidación de C₃H₆ en la mayoría de los casos es no-estequiométrica con tendencia a la formación de productos de oxidación parcial; en algunos casos como el del molibdeno, dichos productos son mucho más importantes que los de la oxidación total.
3. La selectividad a CO₂ aumenta en general con la temperatura, excepto para el catalizador de platino (Figura 4).

De los catalizadores monometálicos estudiados el que presenta menos grado de selectividad hacia la oxidación total a CO₂ y H₂O es el MoO₃, cuyo valor máximo no supera el 5 % aún cuando la conversión es prácticamente del 100 %, (Figura 7).

Los catalizadores de Cu, y de Ni presentan conversiones relativamente altas. Sin embargo, las temperaturas a las cuales se alcanza el 80% de conversión es elevada y la selectividad a CO₂ es intermedia, no superior al 50% para conversiones superiores al 80%, (Figura 6).

La incorporación de los óxidos metálicos en el sistema Pt/(CeO₂ / γ-Al₂O₃) permite efectuar las siguientes observaciones:

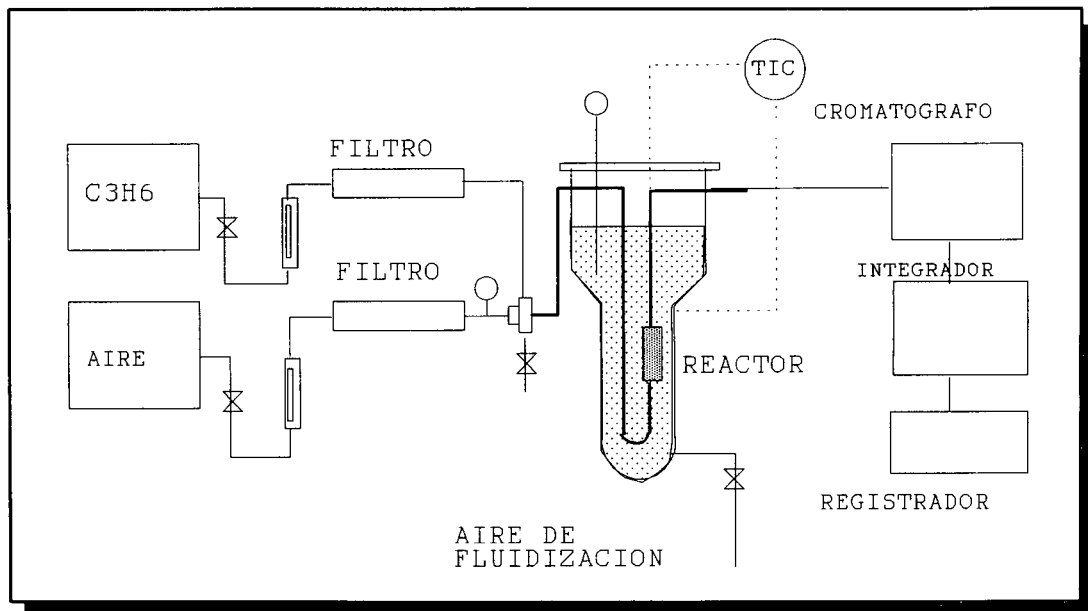
No existe detrimento en el nivel de actividad para la oxidación total del C₃H₆; por el contrario, se observa (Figura 8) que el intervalo de temperaturas a las cuales se alcanza el 80 % de conversión se estrecha sustancialmente si se comparan los resultados de las figuras 3 y 8. Sin embargo, para algunos casos particulares tal como el del catalizador de Co₂O₃, la temperatura para alcanzar la conversión del 80% aumenta con la

interacción óxido-MP. En los demás casos el nivel de temperatura se mantiene en los niveles intermedios.

En todos los sistemas bimetálicos MP-óxido (Figuras 9-12) se observa una mejora sustancial en los niveles de selectividad hacia la oxidación total para producir CO_2 y H_2O , efecto que puede deberse a una modificación en la interacción entre el MP y la superficie soporte, inducida por la presencia del óxido metálico base.

El sistema bimetálico MoO_2 -Pt/ Soporte (Figura - 12) es el único sistema que en definitiva permite señalar que, si bien existe un efecto sinergista a bajas temperaturas para la oxidación total, este se pierde a medida que se incrementa la temperatura aún cuando la conversión se mantiene en niveles superiores al 90%.

Esto, de alguna manera, se corrobora con las observaciones efectuadas en este trabajo ya que dadas las altas velocidades de flujo utilizadas y aún cuando las conversiones obtenidas no se pueden de ninguna manera considerar bajas, el efecto de la temperatura sobre el oxígeno adsorbido a la superficie sí es muy significativo, dado que a medida que se incrementa, la cantidad de oxígeno adherido a la superficie disminuye gradualmente hasta niveles tan críticos donde no existe la posibilidad de la adsorción lo cual tendría efectos adversos sobre los procesos de oxidación total y favorecería por el contrario los procesos de



DISCUSION

Kummer (3) señala que la oxidación de hidrocarburos insaturados como el C_3H_6 en presencia de un exceso de O_2 conlleva la formación de CO y productos de oxidación parcial particularmente a altas velocidades de flujo y bajas temperaturas donde la conversión de los hidrocarburos es incompleta. Lo cual es consistente con las observaciones de química superficial (5) que han permitido dilucidar claramente que el oxígeno adsorbido es el que interviene en los procesos de oxidación total mientras que el oxígeno de la red es el que preferencialmente participa en los procesos de oxidación parcial.

oxidación parcial que además se verían beneficiados de la capacidad almacenadora de oxígeno que presenta el CeO_2 .

El incremento en la selectividad inducido por la presencia de los óxidos metálicos es un indicativo de la interacción que existe entre el metal noble y el óxido metálico, lo cual puede modificar la geometría superficial del catalizador permitiendo que existan, de una parte, mayor dispersión del metal noble lo cual implicaría más sitios activos disponibles para la reacción,

FIGURA 2. Diagrama esquemático del equipo utilizado.

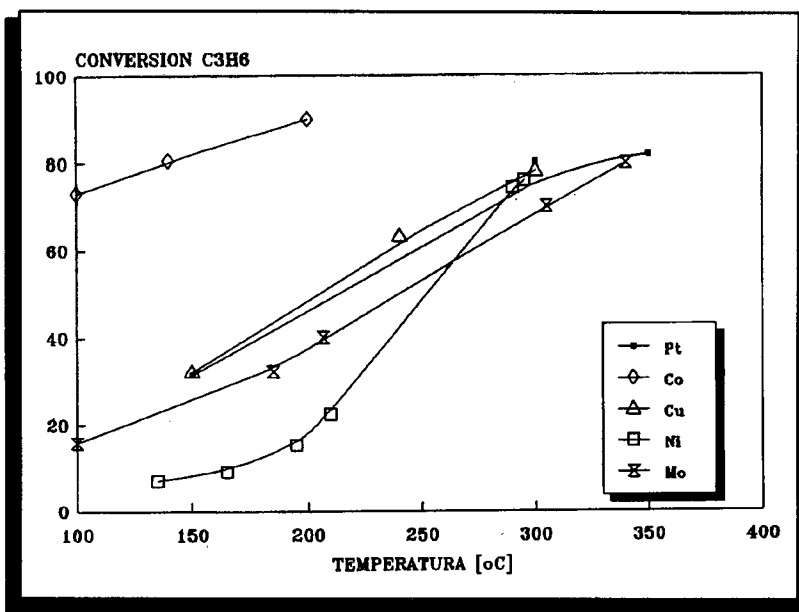


Figura 3. Datos experimentales, catalizadores monometálicos.

proceso que podría llevarse a cabo mediante una reducción de los espacios entre iones del metal noble. El proceso sería benéfico para la oxidación de hidrocarburos insaturados y CO que presentan distancias entre enlaces cortas, pero no así para hidrocarburos de tipo alcano cuyas distancias entre enlaces es mayor.

Así mismo, podría relacionarse esta mejora sustancial en la selectividad para la oxidación total

con cambios en la fortaleza del enlace oxígeno - superficie, causando un incremento en la movilidad del oxígeno superficial y facilidad para llevar a cabo ciclos de oxidación-reducción.

Para efectos de poder realizar un mejor análisis, que permita lograr una exploración más apropiada del fenómeno catalítico aquí estudiado, se requiere obtener mayor información experimental utilizando otras proporciones de OMS respecto a MP, una caracterización de las superficies obtenidas y en lo posible de las especies adsorbidas, lo mismo que considerar el comportamiento cinético en un intervalo amplio de concentraciones de propileno y de oxígeno.

Debido a lo extenso del trabajo que implicaría estudiar de una manera exhaustiva todos los catalizadores aquí planteados, se precisa hacerlo solamente con aquel catalizador que muestre el mayor potencial respecto a la actividad-selectividad al CO₂ y H₂O y una resistencia adecuada a la desactivación, de entre todas las combinaciones bimetalicas OMB-MP, y trimetalicas consideradas.

Por el momento, de los catalizadores hasta aquí evaluados, se puede observar que aquel de Pt-Co presenta el mejor potencial.

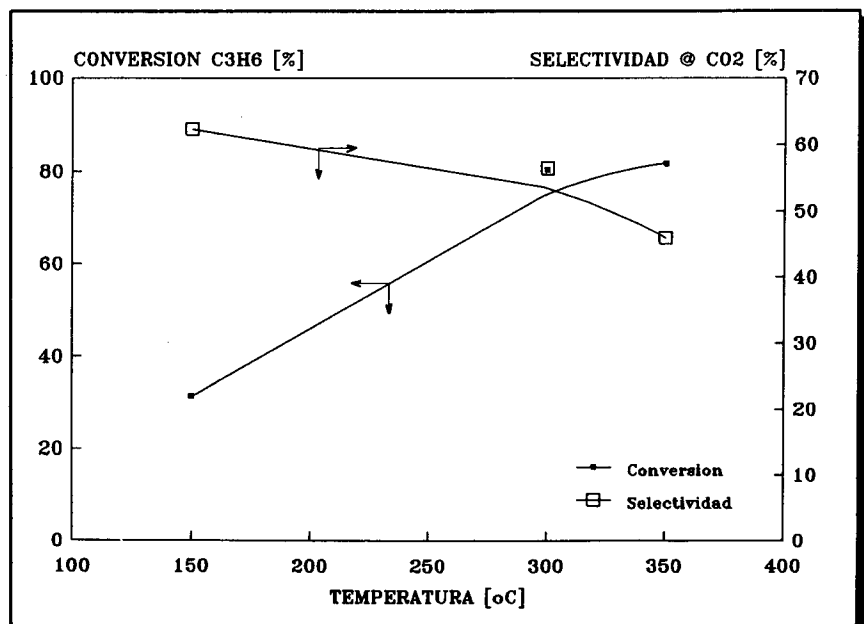


Figura 4. Conversión y selectividad para el catalizador de Pt

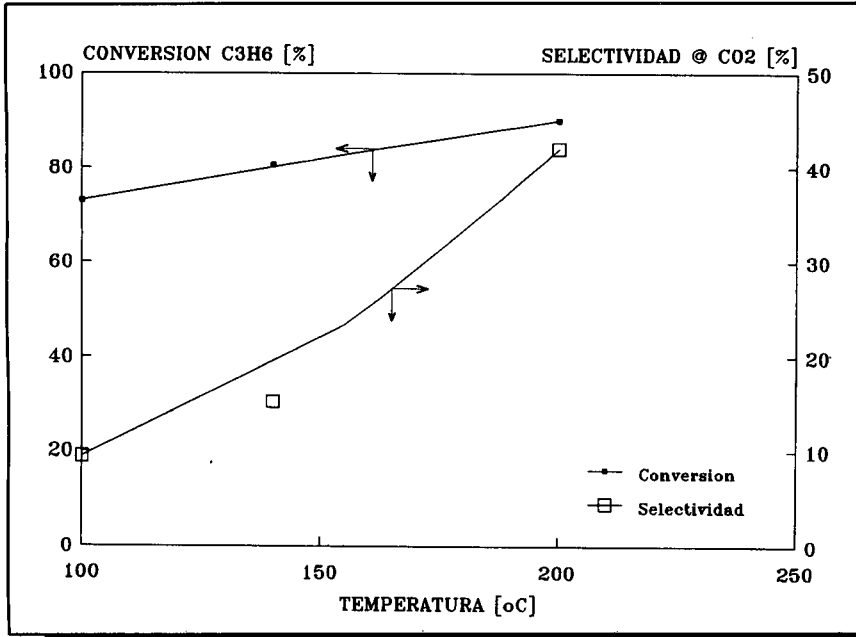


Figura 5. Conversión y selectividad para el catalizador de Co

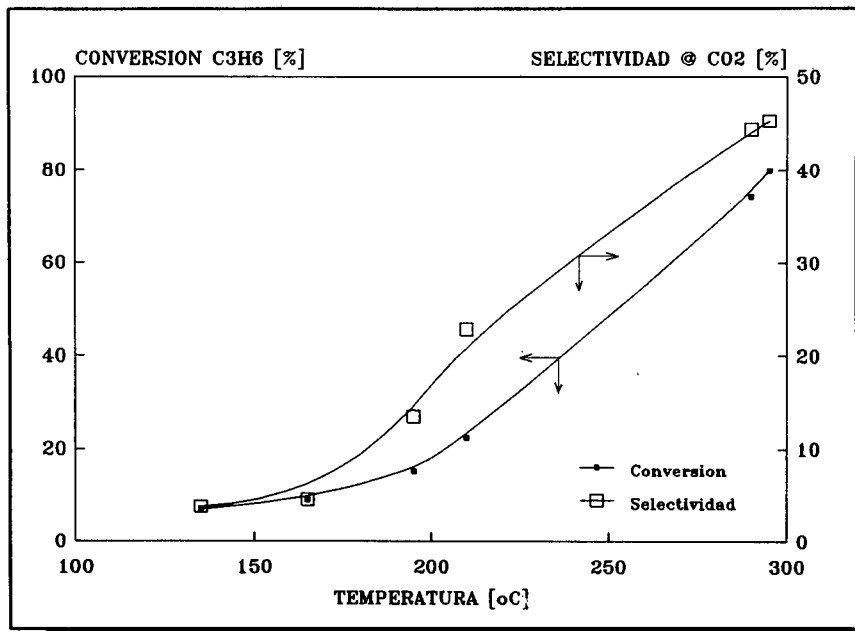


Figura 6. Conversión y selectividad para el catalizador de Ni.

Figura 7. Conversión y selectividad para el catalizador de Mo.

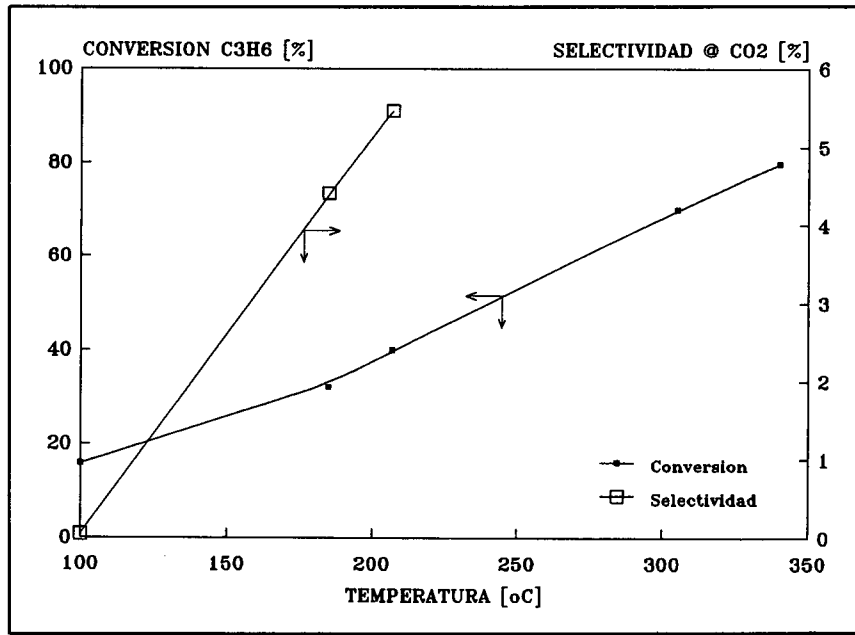
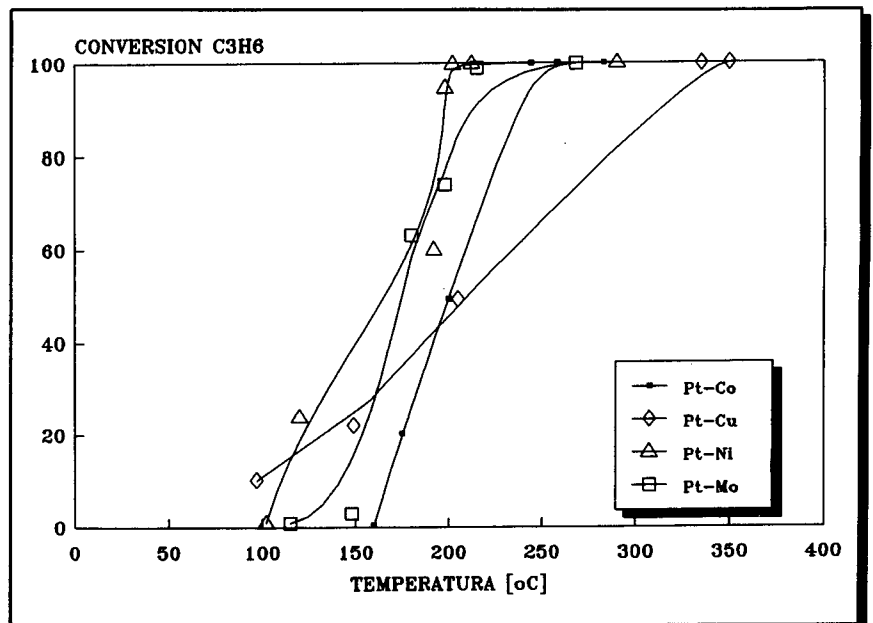


Figura 8. Datos experimentales, catalizadores bimetalílicos Pt-OMB



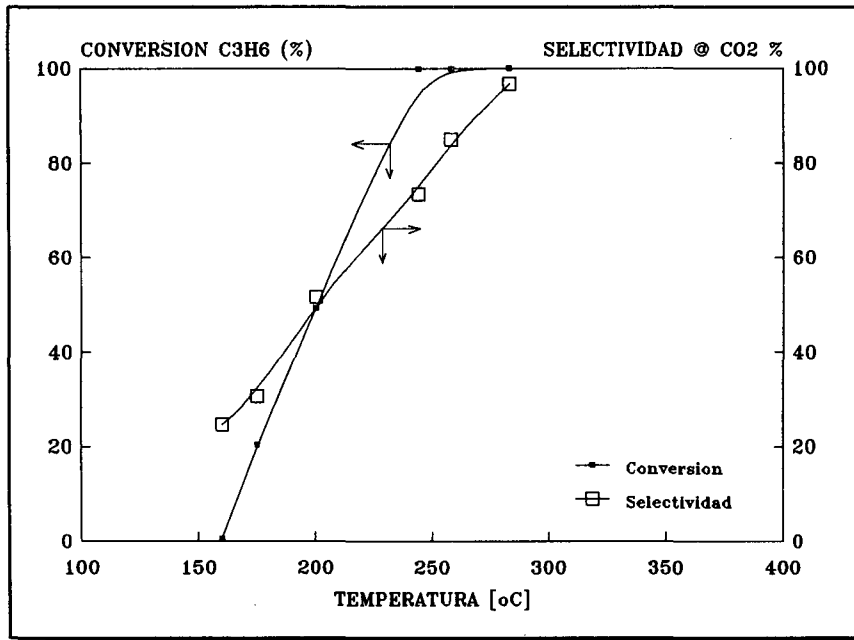


Figura 9. Conversión y selectividad
Para el catalizador Pt-Co

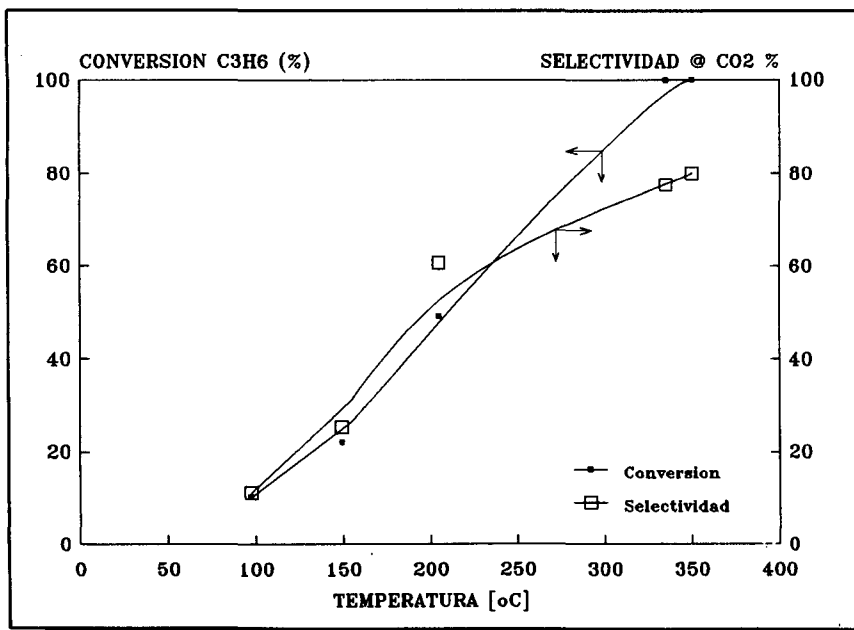


Figura 10. Conversión y selectividad para el catalizador Pt-Cu

Figura 11.
 Conversión y
 selectividad para el
 catalizador Pt-Ni

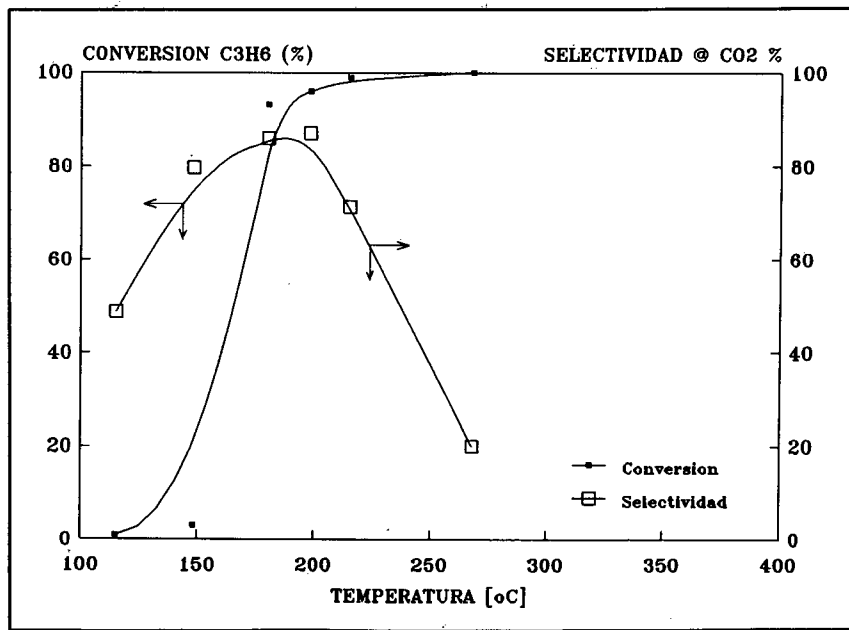
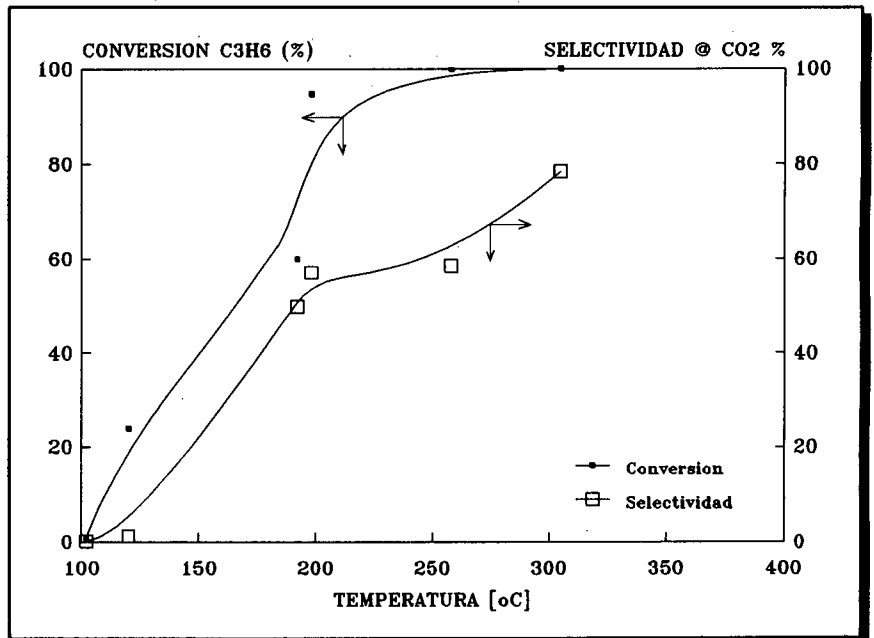


Figura 12. Conversión y
 selectividad para el
 catalizador Pt-Mo

BIBLIOGRAFIA

- 1- DWYER G.F., Catalysis for control of automotive emissions. *Catalysis review*, 6(2) 261-291 (1.972).
- 2- GANDHI H.S., ADAMS K.M., YAO H.C. Supported bimetal catalysts: Surface characterization and model reaction study in Pt-Mo/Al₂O₃ and Pd-W/Al₂O₃ systems. In *Frontiers in chemical reaction engineering*, Vol II, Halsted press (1.984).
- 3- KUMMER K.J., Use of noble metals in automobile exhaust catalysts. *The journal of physical chemistry*, vol 90, No 20, (1.986)
- 4- LOOF P., KASEMO B., AND KECK K.E., Oxygen storage capacity of noble metal car exhaust catalysts containing nickel and ceria. *Journal of catalysis* 118,339-348 (1.989).
- 5- MARCUS F.M. ET AL. Catalytic materials for high temperature combustion. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35(3), 319-358 (1993).
- 6- MASIVER D.S., TOBIN H.H