

Oxidación de compuestos orgánicos volátiles con catalizadores monolíticos de Pt y Pd promovidos con Fe y Cu

Marcos Rosa-Brussin¹, Jowar Peña¹, Carlos Rosa-Brussin¹, Igzobel Castro¹, Humberto Rojas² y Alexander Torres¹

¹Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V., Apdo. Correos 47102, Caracas 1041, Venezuela. ²Centro de Microscopia Electrónica, Facultad de Ciencias, U.C.V. Caracas, Venezuela

Recibido: 21-11-02 . Aceptado: 26-09-03

Resumen

Se estudia el efecto promotor en la actividad de oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que exhiben el Pt y el Pd con la incorporación de cantidades de Fe o de Cu en concentraciones similares al metal más activo (Pt, Pd). Se evaluó la posible interacción del Pt-Fe y Pd-Fe empleando la microscopia electrónica de barrido (MEB). El mapeo elemental obtenido por esta técnica reveló la presencia de estos sistemas bimetalicos.

Palabras clave: COV, Pt, Pd, Fe; oxidación; monolitos catalíticos.

Volatile organic compounds oxidation in the catalytic monoliths with Pt and Pd promoted with Fe and Cu

Abstracts

The promoter effect of Pt and Pd in the presence of similar amounts of Fe and Cu on the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs) was studied. To evaluate the possible interaction Pt-Fe and Pd-Fe, the Scanning Electronic Microscopy was employed. The coexistence of these bimetallic system was observed.

Key words: VOC, Pt, Pd, Fe; oxidation; catalytic monoliths.

Introducción

La combustión catalítica parece ser la mejor forma para eliminar vapores de compuestos orgánicos a muy baja concentración cuando la elevación de la temperatura adiabática es muy baja. Su principal ventaja en comparación con otras tecnologías de contaminación puede resumirse en: altas eficiencias a muy bajas concentraciones de contaminantes, bajo consumo de energía,

tamaño pequeño de la unidad depuradora y muy baja producción de contaminantes secundarios (NO_x).

Los soportes monolíticos (1, 2) se caracterizan por presentar una baja caída de presión y un área superficial externa elevada. En presencia de reacciones químicas rápidas, tales como la combustión de gases de desecho, la superficie activa del catalizador está directamente expuesta a los reaccio-

* Autor para la correspondencia. E-mail: mrosabru@strix.ciens.ucv.ve

nantes y las limitaciones difusionales en la delgada capa catalítica son despreciables.

Los metales nobles y los óxidos metálicos son usados como catalizadores en los procesos de combustión de COVs (3-8).

En el presente trabajo se estudia la influencia del hierro y del cobre en la actividad de los catalizadores de platino y de paladio soportados sobre monolitos en forma de colmena de abeja (Honeycomb) para la oxidación completa de hidrocarburos. Se emplearon dos soportes con características diferentes. Adicionalmente se prepararon catalizadores de Pt conteniendo cobre, la presencia del segundo metal de transición al igual que en el caso del Fe, también modifica sustancialmente la actividad de oxidación del Pt.

Se pretende estudiar el efecto promotor en la actividad de oxidación completa de hidrocarburos, que exhibe el Pt y el Pd con la incorporación de cantidades de Fe o de Cu en concentraciones similares al metal más activo (Pt, Pd).

Con la intención de estudiar la posible interacción Pt-Fe se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB); se ubicó el área de la superficie de los sólidos donde coexisten ambos metales, obteniéndose así un mapeo elemental del catalizador.

Parte Experimental

Preparación de los catalizadores

a) Los soportes M y Z3 fueron preparados a partir de mezclas de arcilla natural, denominada A, con alúmina (soporte M) y una zeolita del tipo MFI que contiene hierro, y que llamaremos Fe-MFI, obteniéndose así el soporte Z3. El tamaño de partícula en todos los casos fue inferior a 100 mallas. En cada caso se preparó una pasta añadiendo agua en cantidades adecuadas hasta obtener la plasticidad del material necesaria para darle la forma geométrica con estructura de colmena de abeja. Los

monolitos fueron luego secados a 110°C y posteriormente calcinados en ambiente de aire a 500°C durante 5 horas, obteniéndose así los dos tipos de monolitos. Los canales tenían forma de cuadrados.

b) Los monolitos fueron luego coimpregnados con soluciones acuosas de sales de metales de transición. Todas las impregnaciones fueron realizadas en 30 minutos. En trabajos anteriores se demostró que este tiempo de impregnación era adecuado (9, 10). Después los sólidos fueron secados al ambiente y calcinados en presencia de aire a 500°C durante 4 horas. De esta manera se obtuvieron tres series de monolitos catalíticos:

1^{ra} serie: Pt-Fe con relaciones nominales Pt/Fe de 1/1 y 1/4.

2^{da} serie: Pd-Fe con relaciones nominales Pd/Fe de 1/1 y 1/4.

3^{ra} serie: Pt-Cu con relaciones nominales Pt/Cu de 1/1 y 1/2.

Métodos e Instrumentos

La composición másica de la arcilla (A) empleada como material plástico fue determinada por espectroscopía de absorción atómica (EAA). El contenido másico de los metales incorporados fue determinado por espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICPAES). El área específica fue obtenida por el método BET adsorbiendo nitrógeno. Las determinaciones texturales empleando mercurio se hicieron con un equipo de porosimetría marca Carlo Erba. Las medidas de difracción de rayos X (DRX) fueron realizadas con un difractómetro marca Philips, radiación Fe $k\alpha$, para determinar los principales minerales presentes en los materiales. La acidez superficial, se determinó por adsorción de piridina con una microbalanza Kahn. La resistencia mecánica de los monolitos soportes fue deter-

minada con un equipo acoplado de penetrómetro-dinamómetro.

La actividad catalítica fue determinada en un sistema de flujo continuo con un reactor de vidrio de tipo integral, donde se introdujo un trozo de monolito cortado de acuerdo con el diámetro del reactor (8). El caudal de los reactantes (mezclas de aire y tolueno ó acetato de etilo y aire) en el lecho del catalizador era de 1 l/h. El análisis de reactivos y productos de reacción se efectuó en un cromatógrafo de gases, marca Hewlett Packard, modelo HP 6890, con doble detección TCD y FID. Se emplearon dos columnas empacadas, una con Porapak S y tamiz molecular 13X, y una columna capilar de fenil metil siloxano / Al₂O₃ / KCl. La presión parcial de reactante era fijada por medio de un saturador sumergido en una mezcla frigorífica, a través del cual se hace burbujear aire.

Resultados y Discusión

Características de los Soportes y Catalizadores

En la Tabla 1 se muestra las principales características de los materiales empleados en la elaboración de los monolitos. Se empleó una arcilla que posea propiedades plásticas que permitieron moldear un monolito con facilidad.

La alúmina era una bohemita suministrada por la empresa Interalumina. La zeolita utilizada es un material sintético cristalino de alta pureza, preparado en Intevap.

La Tabla 2 presenta las características texturales de los monolitos en forma de columna (M y Z3) preparados a partir de las mezclas. De modo comparativo se incluyen las propiedades de la arcilla A. Como se indica en esta tabla, el soporte M es una mezcla de 30% de Al₂O₃ y 70% de A. El soporte Z3 está formado por la mezcla de 20% de la zeolita tipo MFI-Fe y 80% de A.

De las determinaciones de área superficial realizadas por el método BET y por po-

Tabla 1
Características de los sólidos empleados para la preparación de los monolitos

Material	Características
Arcilla (A)	Principales constituyentes: Vermiculita, Clorita, Cuarzo, Muscovita, Plagioclasa.
Alúmina	Bohemita
Zeolita Fe-MFI	3% de Fe S _{BET} (m ² /g) = 322

rosimetría de Hg, se puede observar que la arcilla A posee aproximadamente un 50% de su superficie contenida en microporos, valor inferior al correspondiente para la microporosidad de cada sólido preparado por mezclado mecánico (Z3 y M). En el caso del monolito M, el volumen de poros se vería afectado en buena medida por la presencia de abundante meso porosidad aportada por la alúmina.

En la Figura 1 se muestran los termogramas de desorción de piridina para los soportes monolíticos M y Z3. Esta piridina desorbida proviene de la adsorción de esta base sobre los sitios ácidos del sólido, de forma que la cantidad desorbida será proporcional a la concentración de sitios ácidos en el sólido. En dicha figura se puede ver que el material Z3 posee la mayor concentración de sitios ácidos.

En la Figura 2 (a-c) se muestran los patrones de DRX de los materiales A, M y Z3. En estas mezclas las líneas de difracción dominantes son las de la arcilla (patrón 2-a), debido a la alta proporción de material arcilloso presente. En el material M, se observan claramente las líneas de difracción características de la alúmina (patrón 2-b). En el material Z3, se puede ver a bajos ángulos (< 20°) pequeñas líneas de difracción características de la zeolita presente en la mezcla

Tabla 2
Características texturales y de resistencia mecánica de los monolitos

Características	Material		
	Arcilla (A)	Z3 20% Fe-MFI + 80% A	M 30% Al ₂ O ₃ + 70% A
S _{BET} (m ² /g)	42	80	89
S _{Hg} (en poros > 30 Å) m ² /g	20	16	25
V _p (Hg), cm ³ /g	1,38	0,37	0,26
D _p (Hg), Å	13670	3340	10920
R, (kg/cm ²)	-	248	130
Diámetro de canales (mm)	-	2	2

Actividad Catalítica

a) Actividad en ausencia de fase metálica.

Se determinó la influencia de los monolitos y del carburo de silicio CSi, empleado como relleno del lecho catalítico en la transformación oxidativa del tolueno y del acetato de etilo. Los monolitos eran de 1,8 cm de largo, constituidos por cinco canales.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas. Para el relleno CSi solo y CSi + M, trabajando a temperaturas próximas a los 200°C, se tiene que la conversión de los COVs es menor a 10%. Para CSi + Z3 se tiene un 4% de conversión para el tolueno, motivada esta a la mayor acidez superficial aportada por Z3 en comparación con el soporte M. La acidez del sólido favorece la reacciones de craqueo.

b) Actividad catalítica de los metales soportados.

En las Tablas 4 y 5 se muestran las temperaturas de reacción para lograr una transformación mayor a 90% de conversión oxidativa de tolueno y acetato de etilo, en presencia de las distintas fases metálicas soportadas en los monolitos M y Z3. Todos los catalizadores de Pt y Pd, catalizan la oxidación de los COVs produciendo CO₂ y H₂O.

c) Influencia del soporte.

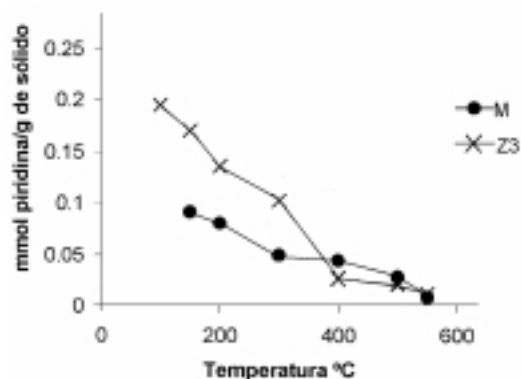


Figura 1. Determinación de acidez por análisis termogravimétrico de piridina sobre los soportes M y Z3.

En la Tabla 6 y en la Figura 3 se resumen los resultados de actividad del Pt y del Pd en función de los soportes M y Z3. Estos resultados muestran la poca influencia que tiene la naturaleza de estos soportes empleados en la actividad del Pt y del Pd.

En los trabajos previos donde se empleó un soporte más ácido que los aquí utilizados, es decir, tres veces más ácido que M, se puso de manifiesto la importancia de esta propiedad, facilitándose así la desintegración oxidativa del hidrocarburo en la superficie del catalizador que contenía platino (11).

d) Efecto promotor.

Independientemente de la naturaleza del segundo metal incorporado (Fe ó Cu) al catalizador de Pt, se observa que la temperatura necesaria para lograr conversiones mayores de 90% disminuye sensiblemente cuando la relación nominal es 1:1. Un incremento en la cantidad del segundo metal (relaciones 1: 2 ó 1: 4) inhibe el efecto de aparente promoción de la actividad para oxidar hidrocarburos aromáticos. Lo mismo se observa para soportes diferentes, M y Z3. Para el Pd se observa un efecto similar al observado para los catalizadores de Pt, es decir, la actividad del catalizador incrementa cuando la relación nominal Pd-Fe es 1: 1.

En las Figuras 4, 5 y 6 se resumen estos resultados catalíticos, los cuales sugieren un posible efecto promotor electrónico inducido por la presencia de un segundo elemento impregnado con el Pt ó Pd sobre el soporte. Otra explicación plausible, que unida a la anterior podría explicar el efecto en cuestión, sería el de una mejor dispersión metálica del Pt y del Pd superficial.

e) Resultados de MEB

Mediante ésta técnica, al comparar las microfotografías de los sólidos Pt/M con las del Pt-Fe/M, se observa de modo claro una mejor dispersión del Pt sobre el soporte. En el caso de Pd, los resultados no son del todo concluyente. Sería necesario realizar más tomas fotográficas, y luego hacer un estudio estadístico de la distribución del tamaño de partículas metálicas.

Adicionalmente, se realizó un estudio del tipo mapeo para los sólidos Pt-Fe/M y Pd-Fe/M con el objeto de ver si ambos metales co-impregnados estaban o no asociados superficialmente. Para ambos catalizadores, las microfotografías a color muestran este efecto con claridad. Es decir, se asigna un color diferente para cada elemento por separado, rojo para el Fe y verde para el Pt ó Pd. Luego, en una microfotografía aparte, se asigna el color amarillo a las zonas donde estarían asociados ambos elementos del monolito, observándose así amplias zonas

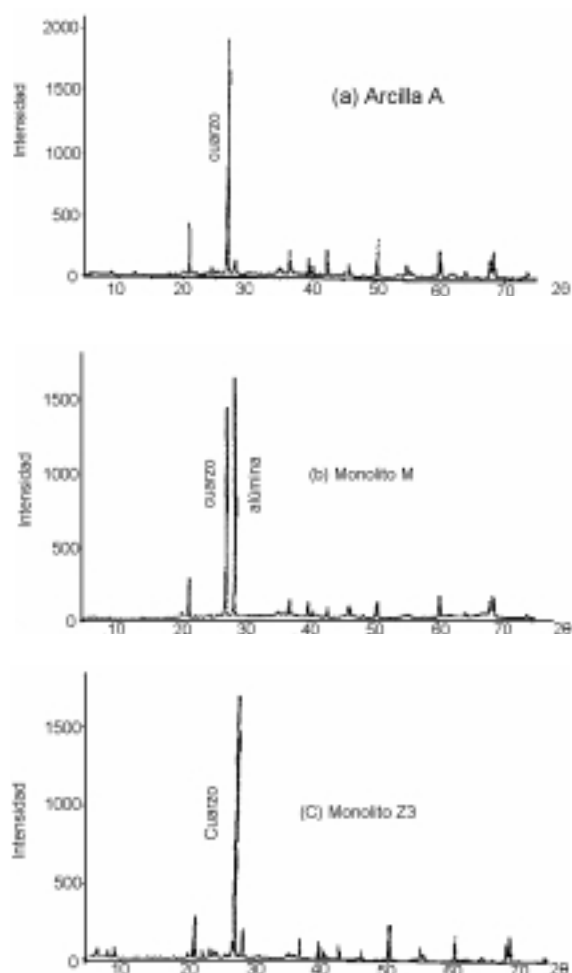


Figura 2. Patrones de DRX de los soportes M, A y Z3.

Tabla 3
Influencia de los soportes y del CSi

	Temperatura de reacción (°C)	Conversión
Relleno	240	<10% Tolueno y Acetato de etilo
M + CSi	210	<5 % Tolueno y Acetato de etilo
Z3 + CSi	110	<4% Tolueno

Caudal de reactante (COV + Aire): 1,1 l/h.
Concentración: (4000 - 10.000 ppm).

Tabla 4
Actividad oxidativa de los catalizadores soportados sobre el monolito M: serie M

Catalizador	Relación nominal	Composición % de metal	S _{BET} (m ² /g)	T (°C) para conversión > 90%	
				Tolueno	Acetato de etilo
Pt/M	1:0	0,21	77	150	200
Pt-Fe/M	1:1	0,24 - 4,00	77	130	200
Pt-Fe/M	1:4	0,13 - 3,50	98	180	200
Pd/M	1:0	0,16	76	150	170
Pd-Fe/M	1:1	0,16 - 3,50	85	120	200
Pd-Fe/M	1:4	0,03 - 4,44	83	150	250

Tabla 5
Actividad oxidativa de los catalizadores soportados sobre el monolito Z3: Serie Z3

Catalizador	Relación nominal	Composición (% de metal)	S _{BET} (m ² /g)	T (°C) para conversión > 90%	
				Tolueno	Acetato de etilo
Pt/Z3	1:0	0,25	77	150	180
Pt-Fe/Z3	1:1	0,28 - 4,10	76	110	150
Pt-Fe/Z3	1:4	0,10 - 4,12	45	150	200
Pt-Cu/Z3	1:1	0,17 - 0,19	52	130	170
Pt-Cu/Z3	1:2	0,12 - 0,22	57	180	170
Pd/Z3	1:0	0,21	66	180	250
Cu/Z3	0:1	1,73	63	200	280
Cu/Z3	0:2	0,96	70	255	250
Fe/Z3	0:1	7,50	60	250	290

Tabla 6
Temperatura de oxidación en función del soporte para los catalizadores de Pt y Pd

Catalizador	Composición % de metal	S _{BET} (m ² /g)	T (°C) para conversión > 90%	
			Tolueno	Acetato de etilo
Pt/M	0,21	77	150	200
Pt/Z3	0,25	77	150	180
Pd/M	0,16	76	150	170
Pd/Z3	0,21	66	180	250

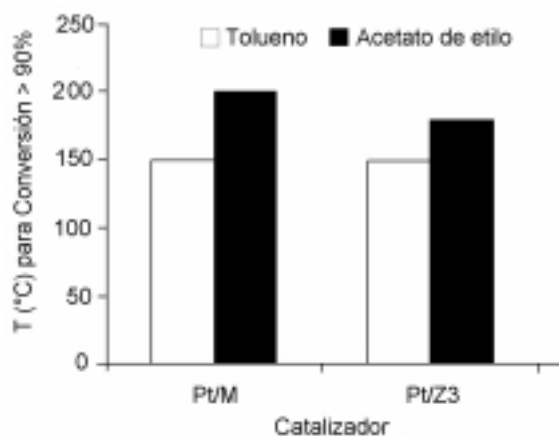


Figura 3. Temperatura para conversión de oxidación mayor de tolueno y acetato de etilo, en función del monolito soporte.

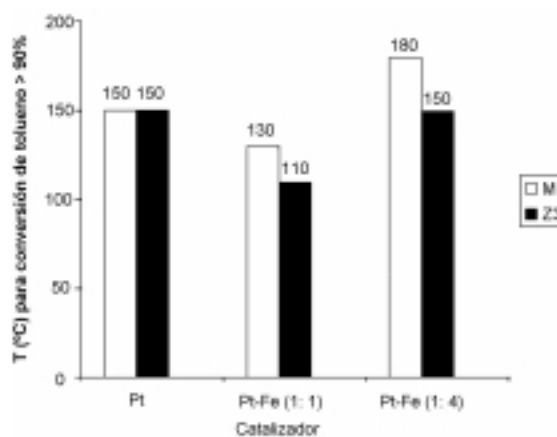


Figura 4. Temperatura para conversión mayor de 90% de oxidación de tolueno con los soportes M y Z3, en función de la combinación Pt-Fe.

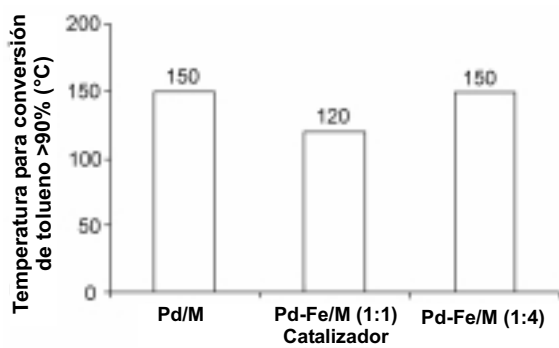


Figura 5. Temperatura para conversión mayor de 90% de oxidación de tolueno con los soportes M y Z3, en función de la combinación Pd-Fe.

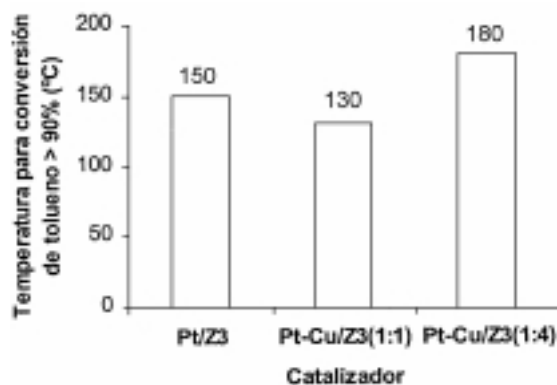


Figura 6. Temperatura para conversión mayor de 90% de oxidación de tolueno con los soportes M y Z3, en función de las combinaciones Pt-Cu.

del monolito analizado con ese color o matizadas entre amarillo y naranja.

f) Influencia del tiempo de contacto.

En las Tablas 7 y 8 se resumen los resultados de actividad de diversos catalizadores en función del caudal de los reactantes tolueno y acetato de etilo respectivamente. De modo general, se observa en ambas tablas que a caudales bajos cercanos a 1

l/h, la transformación de tolueno y de acetato de etilo fueron mayores de 90%. Esto se cumple para todos los catalizadores estudiados a temperaturas de reacción comprendidas entre 110-255 °C para el tolueno y 150-280 °C para el acetato de etilo.

A caudales mayores o iguales a 3 l/h se observan diferencias de actividad notables y dependientes del catalizador y, en particular, del soporte utilizado para dispersar la

Tabla 7
Variación de la conversión de tolueno en función del caudal

Catalizador	T (°C) > 90%	Caudal (l/h)			
		1	3	14	25
Pt/M (1:0)	150	100	100	91	14
Pt-Fe/M (1:1)	130	98	92	33	18
Pt-Fe/M (1:4)	180	99	98	55	22
Pt/Z3 (1:0)	150	97	96	68	-
Pt-Fe/Z3 (1:1)	110	96	48	12	-
Pt-Fe/Z3 (1:4)	150	98	82	28	-
Cu/Z3 (0:1)	200	99	22	2	-
Cu/Z3 (0:2)	255	99	88	42	-
Pt-Cu/Z3 (1:1)	170	99	20	0	-
Pt-Cu/Z3 (1:2)	170	98	55	9	-

Tabla 8
Variación de la conversión de acetato de etilo en función del caudal

Catalizador	T (°C) > 90%	Caudal (l/h)				
		1	3	14	25	36
Pt/M (1:0)	200	93	84	74	58	15
Pt-Fe/M (1:1)	200	97	80	40	18	-
Pt-Fe/M (1:4)	200	99	99	95	84	63
Pt/Z3 (1:0)	180	96	97	93	17	-
Pt-Fe/Z3 (1:1)	150	91	86	55	-29	-
Pt-Fe/Z3 (1:4)	200	96	95	76		
Cu/Z3 (0:1)	280	99	97	84	71	-
Cu/Z3 (0:2)	250	99	97	84	47	-
Pt-Cu/Z3 (1:1)	170	97	95	58	16	-
Pt-Cu/Z3 (1:2)	170	97	18	7	-	-

fase activa en cuestión. De todos los casos estudiados, las series Pt/M y Pt-Fe/M resultan ser las que presenta mayor actividad oxidativa de los compuestos orgánicos aún a caudales relativamente altos.

Este estudio permite de manera rápida y efectiva seleccionar la mejor fase activa con su soporte para obtener la conversión de COVs adecuada, según sean los niveles de calidad de aire requeridos en ambientes

ocupacionales de acuerdo a la normativa vigente. Además, permite manufacturar de forma correcta el tamaño del lecho de catalizador; para ello es suficiente alargar el monolito y el convertidor catalítico de acuerdo al caudal establecido para remover y mejorar el aire que se desea purificar, manteniendo así el nivel adecuado de transformación de los COVs.

Conclusiones

Mediante el presente estudio se ha logrado conocer mejor y optimizar la preparación de catalizadores estructurados en forma de colmena de abeja para la transformación de COVs. A velocidades espaciales relativamente bajas, los catalizadores de Pt y Pd promovidos con Fe ó Cu resultaron ser más activos para oxidar compuestos orgánicos de tipo aromático y oxigenados que los catalizadores simples. La presencia del hierro en cantidades similares a las del platino o del paladio favorecen la actividad catalítica de oxidación de los COVs seleccionados. Resultados similares se encuentran utilizando el cobre como elemento promotor del platino.

En un estudio complementario trataremos de aclarar la posible existencia de un efecto electrónico entre el metal noble y el hierro; para ello analizaremos los sólidos bimetalicos con la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). De estar presente un efecto promotor electrónico debería notarse modificaciones sustanciales en la región de interpicos de los elementos Pt-Fe y Pd-Fe.

Agradecimientos

Se agradece al CONIPET por el financiamiento recibido a través del proyecto N° 97003734. Pedro Ávila del CSIC de España y al CYTED.

Referencias Bibliográficas

1. CYBULSKIA., MOULIJN J.A. *Catal Rev Sci Eng* 36: 179-215, 1994.
2. GEUS J.W., VAN GIEZEN J.C. *Catal Today* 47: 865-876, 1999.
3. SPIVEY J.J. *Ind Eng Chem Res* 26: 2165-2180, 1987.
4. MAZZARINO I., BARRESI A.A. *Catal Today* 17: 335-348, 1993.
5. HERMIA J., VIGNERON S. *Catal Today* 17: 349-358, 1993.
6. IMAURA S. *Catal Today* 11: 547-567, 1992.
7. "Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la región Iberoamericana". Ed. CYTED 31-78, 1998.
8. ROSA-BRUSSÍN M., CORREDOR J., ROJAS H., ROJAS C., ÁVILA P. *Revista Soc Venez Catal* 13: 46-56, 1999.
9. DELUCA J.P. "Monolithic Catalyst Supports". *Material Science Series*, Edited: J.J. Burton, R.L. Garten. pp. 293-324, 1977.
10. ROSA-BRUSSÍN M., CASTRO I., TORRES A., ROJAS H. *Ciencia* 9:(1): 1-9, 2001.
11. ROSA-BRUSSIN M., PEÑA J., ROSA-BRUSSIN C., CASTRO I., SALAZAR LÓPEZ C.M., QUESADA A., ÁVILA P. Resultados no publicados.