

METAL EXPUESTO SOBRE ETA-ALUMINA IMPREGNADA

CON NITRATO DIAMINPLATINO

José Hernández, Eduardo A. Choren,
Omar J. Mejías, Luis A. Mendoza,
Laboratorio de Superficies
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia

(Al Libertador Simón Bolívar,
en el Bicentenario de su nacimiento)

RESUMEN

Se estudió el porcentaje de metal expuesto para catalizadores de 0.24 y 0.62% en peso de Pt sobre eta-Alúmina preparados por impregnación con solución amoniacal de Nitrito Diaminplatino. Se caracterizó la superficie por quimisorción de Hidrógeno (HC), título de Oxígeno (OT) y título de Hidrógeno (HT) utilizando una técnica de pulsos desarrollada en un sistema en flujo con Ar (Linde UHP) como gas portador.

Expresando el porcentaje de metal expuesto a partir de HT, se observó que éste es intensamente afectado por la temperatura de reducción y en una menor medida por el tiempo de reducción.

Haciendo uso de técnicas de Desorción a Temperatura Programada (TPD) para Hidrógeno y estudiando la reacción de hidrogenación de etileno sobre catalizador saturado en Hidrógeno a temperatura ambiente, se pudo identificar la presencia de dos tipos de centros activos (tipo γ y δ), siendo el tipo γ el que participa principalmente en dicha reacción. Se encontró asimismo que la actividad catalítica de hidrogenación es sensible al porcentaje de metal expuesto.

ABSTRACT

The percentage of exposed metal was studied on 0.24% and 0.62%, Pt-eta-alumina catalysts prepared by impregnation with ammonia solution of diammine-platinum nitrite. The surface was characterized by hydrogen chemisorption (HC), oxygen titration (OT) and hydrogen titration (HT) by pulse method with Ar as carrier.

A strong effect of the reduction temperature was observed when the percentage of exposed metal was calculated from the HT values. The effect of reduction time is smaller.

By means of temperature programmed desorption (TPD) and the reaction of ethylene hydrogenation over the surface saturated with hydrogen, two types of active centers were identified (γ and δ). The γ site is the most active.

INTRODUCCION

Los catalizadores a base de metales nobles expuestos sobre un soporte son ampliamente utilizados

en la industria Química. Aunque la estabilidad térmica de estos catalizadores es alta, ocurren cambios en el porcentaje de metal expuesto sobre ellos como consecuencia de su uso prolongado a elevadas temperaturas en diversos tipos de atmósfera. El proceso por el cual ocurren estos cambios es llamado sinterización (1).

Se han propuesto dos modelos para el proceso de sinterización de metales soportados. El primero propone que la sinterización ocurre por migración, colisión y coalescencia de cristales del metal sobre la superficie del soporte; este modelo es conocido como el modelo de la migración cristalina. El segundo modelo postula que la sinterización puede ocurrir por disociación de especies moleculares o atómicas de los cristales del metal, seguida por una migración de estas especies sobre el soporte, produciéndose luego una captura de ellas por ciertos sitios del soporte o por otros cristales; este modelo es conocido como el modelo de la migración molecular.

Fiedorow y Wanke (2) encontraron que al tratar catalizadores de Platino soportado sobre Alúmina en Oxígeno a 600°C, se producía un significativo incremento en el porcentaje de metal expuesto, siendo dicho incremento independiente del tiempo de tratamiento a 550°C.

Dautzenberg y Wolters (3) realizaron estudios del efecto de varios tratamientos térmicos sobre el porcentaje de metal expuesto en catalizadores de Platino/Alúmina. Dichos autores determinaron que luego del tratamiento térmico en Hidrógeno, la capacidad de quimisorción de Hidrógeno, (expresada como la razón Hidrógeno/Platino) del catalizador disminuía, atribuyendo tal disminución a la formación de Pt inaccesible a la quimisorción de Hidrógeno más que a una sinterización. Observaron asimismo, que durante el tratamiento en Oxígeno por encima de 500°C se produce un aumento del tamaño de las partículas metálicas.

Ruckenstein y Chu (4) en su trabajo acerca de la redispersión de cristales de Platino sobre Alúmina observaron que dicho proceso se producía cuando la muestra era calentada en Oxígeno, ocurriendo una sinterización cuando se efectúa el calentamiento en atmósfera de Hidrógeno.

Resulta evidente que existen resultados controversiales en los estudios efectuados para dilucidar los fenómenos que ocurren sobre los catalizadores de Platino soportado, cuando se someten a tratamientos térmicos en diferentes atmósferas. En atención a ello es que se ha desarrollado este trabajo para dar cuenta de la influencia de tratamientos térmicos en Hidrógeno sobre el porcentaje de metal expuesto para catalizadores preparados por impregnación con Nitrito Diamin Platino de Eta-Alúmina.

Asimismo dada la incertidumbre que pueda surgir con las determinaciones de Metal Expuesto mediante Técnicas de Quimisorción, se ha propuesto estudiar la actividad catalítica para la hidrogenación de Etileno, reacción estrechamente vinculada al Platino superficial (5) con el fin de caracterizar propiamente los cambios ocurridos en la superficie.

PARTE EXPERIMENTAL

I. Materiales

Se prepararon 2 catalizadores (0.24 y 0.62% en peso de Pt) por impregnación de eta-alúmina con la cantidad requerida de una solución amoniacal de Nitrito Diamin Platino (II). La preparación de la eta-alúmina fue descrita en un trabajo anterior (6). El contenido de Platino de cada muestra fue determinado espectrofotométricamente usando la Técnica del Cloruro Estannoso (7).

Se utilizó Hidrógeno, Oxígeno y Argón (ultra High Purity, 99.999%) suministrados por Linde. El Hidrógeno y el Argón fueron purificados adicionalmente haciéndolos pasar a través de trampas para oxígeno y de trampas de tamicas moleculares. El Etileno fue obtenido de Matheson y se utilizó sin purificación adicional.

II. Técnicas de Quimisorción

La instalación experimental para las mediciones de Hidrógeno quimisorbido (HC), Título de Oxígeno (OT) y Título de Hidrógeno se describieron en un trabajo anterior (6).

Las muestras de catalizador (alrededor de 500 mg) se secaron en Ar (35 ml/min) a 300°C (antes del tratamiento de reducción (hidrógeno 32 ml/min). Con posterioridad a la reducción las muestras fueron mantenidas en flujo de Ar (35 ml/min), a la temperatura de reducción durante 40 minutos y luego enfriadas a temperatura ambiente para las determinaciones de HC, OT y HT.

III. Hidrogenación de Etileno

Los experimentos para determinar la actividad de Hidrogenación de Etileno fueron efectuados adicionando un cilindro de etileno a la instalación utilizada en las mediciones de quimisorción. Con anterioridad a la hidrogenación, la muestra de catalizador fue saturada con pulsos de Hidrógeno a

temperatura ambiente y luego se procedió a inyectar un pulso de Etileno, a dicha temperatura, para determinar la actividad de hidrogenación. Los efluentes del reactor fueron retenidos en una trampa sumergida en una mezcla frigorífica hielo seco-Iso-propanol, previo al análisis cromatográfico. El análisis de los productos de la reacción se efectuó cromatográficamente (columna 0.32 cm diámetro, 2.5 m largo, rellena con porapak N + R, 80-100 Mesh, flujo de gas portador 35 ml/min, detector conductividad térmica), inyectando el contenido de la trampa. Luego del análisis de los productos de la reacción se procedió a efectuar una experiencia de Desorción a Temperatura programada (TPD) (8), trampeando los efluentes - con excepción de Hidrógeno y Metano - en la trampa ya mencionada. La experiencia de TPD se hizo con el fin de determinar el tipo de Hidrógeno adsorbido que participa en la reacción de Hidrogenación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Influencia de la temperatura y el tiempo de Reducción en el porcentaje de Metal Expuesto.

Los resultados experimentales para el estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de reducción en hidrógeno pueden observarse en la Figura 1, 2 y 3. El porcentaje de metal expuesto fue calculado en base a resultados finales de OT y HT. Se puede observar que el porcentaje de Metal expuesto es mayor para el catalizador de 0.62% de Pt para todas las condiciones estudiadas. Este resultado también se podía constatar cuando se impregnaba la eta-Alúmina con ácido cloroplatínico (6).

Los relativamente bajos porcentajes de metal expuesto de los catalizadores preparados tanto por impregnación con ácido cloroplatínico (6) como los de este trabajo, indican que la técnica utilizada no es la más adecuada para obtener un alto grado de dispersión del metal. En efecto Benesi, Curtis y Studer (9) encuentran que el intercambio iónico de Platino es un mejor camino que la impregnación. Asimismo Kobayashi et al. (10) logran porcentajes de metal expuesto elevados mejorando la técnica de evaporación luego de la impregnación, tal que se minimiza la formación de costras, de tal manera de lograr una evaporación uniforme del solvente a lo largo y ancho de la superficie. A nuestro entender el mejoramiento de la técnica de impregnación por evaporación lenta del solvente está relacionada estrechamente con la obtención de una descomposición poco acentuada en los complejos de platino descompuestos sobre la superficie durante la evaporación más que con el efecto de formación de costras de dichos compuestos.

En las figuras 2 y 3 se puede observar la influencia del tiempo de reducción en el porcentaje de Metal expuesto para los catalizadores preparados por impregnación con Nitrito Diamin Platino en solución amoniacal. Para todas las temperaturas de reducción examinadas se encuentra que un tiempo superior a 2 horas es suficiente para reducir la superficie y estabilizarla. Estos resultados están en concordancia con los reportados anteriormente (6)

para catalizadores preparados por impregnación con ácido cloroplatínico. Asimismo examinando las figuras 1, 2 y 3 se puede constatar que la temperatura de reducción tiene un marcado efecto en el porcentaje de metal expuesto, disminuyendo éste con el incremento de la temperatura, alcanzando valores muy bajos para 700°C. Estos resultados están en concordancia con otros resultados reportados en la literatura (3, 4, 6).

Hidrogenación de Etileno

Los resultados de la hidrogenación de etileno se pueden observar en las figuras 4 y 5 y en la Tabla N°1. La figura 4 corresponde a un diagrama TPD de Hidrógeno adsorbido para el catalizador 0.62% Pt/eta-alúmina preparada por impregnación con Nitrito Diamin Platino. El Diagrama está en concordancia con otros reportados anteriormente (8), observándose la presencia de 2 tipos de sitios donde se quimisorbe el Hidrógeno, designado Tipo γ y Tipo δ . El diagrama TPD de la Figura 5, corresponde a una experiencia TPD luego de efectuada la reacción de Hidrogenación de Etileno. Se observa la pre-

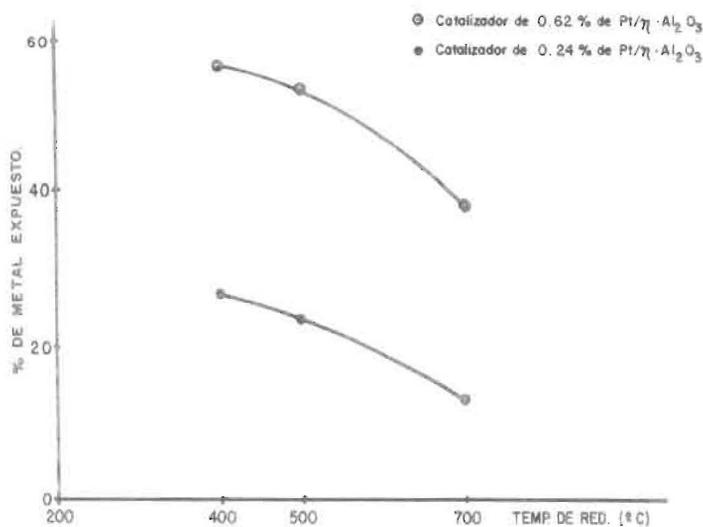
sencia de un solo pico, probablemente Hidrógeno de sitios Tipo δ y algo de metano, no apareciendo el pico de Hidrógeno desorbido de sitios Tipo γ ; esto nos permite acotar que los sitios que participan en la reacción de Hidrógeno de etileno son preferencialmente los tipo γ . Resultados similares se obtuvieron para el catalizador de 0.24% Pt/eta-alúmina y para catalizadores pt/eta alúmina preparados por impregnación con ácido cloroplatínico.

La Tabla N°1 nos muestra los resultados de la hidrogenación de etileno sobre los catalizadores preparados por impregnación con Nitrito Diamin Platino. Aparecen resultados difíciles de interpretar dado que la actividad de hidrogenación aumenta con la temperatura de reducción para el catalizador de 0.24% pt y disminuye para el de 0.62% de Pt. Si consideramos que el porcentaje de metal expuesto es siempre menor para el catalizador de 0.24% de Pt podríamos suponer que la reacción de Hidrogenación ocurre sobre centros diferentes en cada catalizador, o en otras palabras que los mecanismos de reacción difieren de un catalizador al otro. Sin embargo, resulta necesario estudiar todavía este problema.

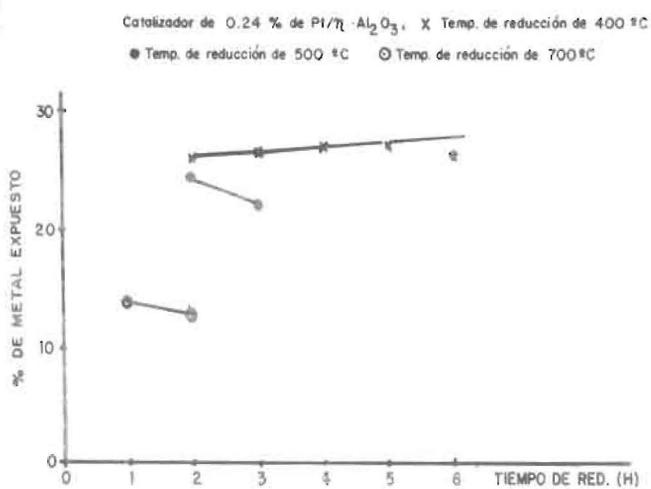
TABLA N° 1

Actividad catalítica para la hidrogenación de etileno catalizadores de Pt/eta-alúmina preparados por impregnación con Nitrito Diamin Platino (11).

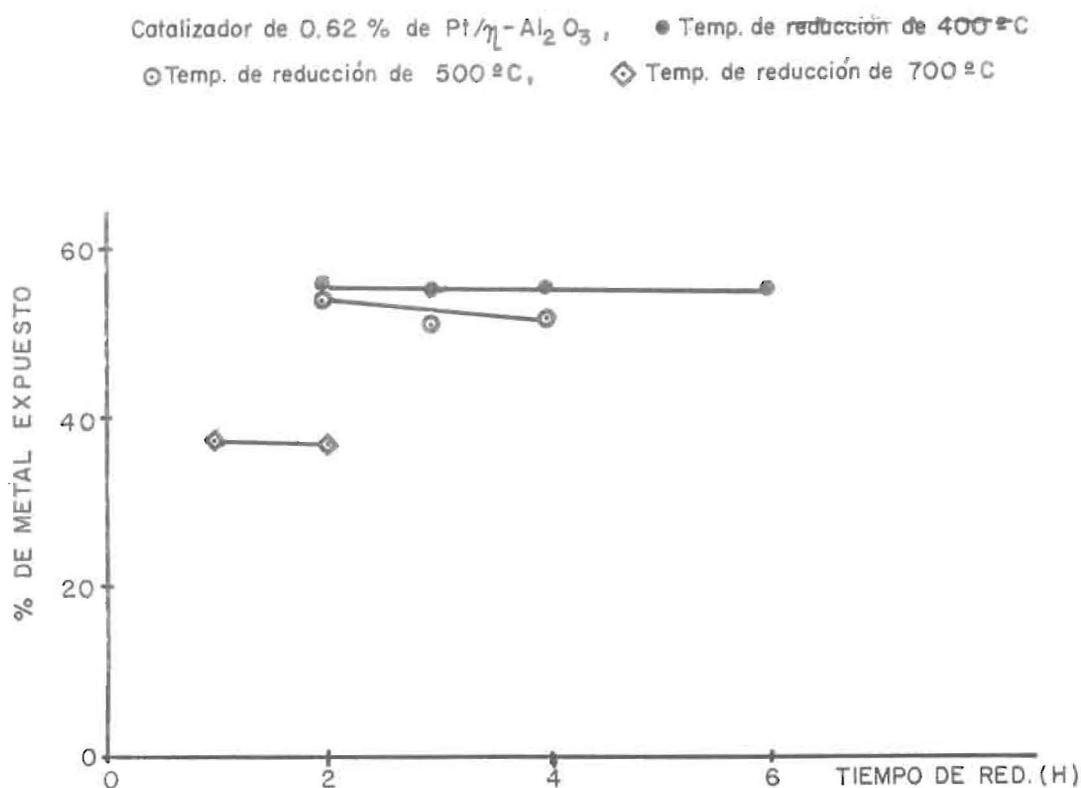
Pt % Peso	Temperatura de Reducción K	Actividad de Hidrogenación (Moles etano/moles Pt superficial).
0.24	673	0.347
	773	1.216
	973	1.128
0.62	673	0.538
	773	0.447
	973	0.376



GRAFICA N° 1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCION EN EL PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO.



GRAFICA N° 2.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REDUCCION EN EL PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO.



GRAFICA N° 3.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REDUCCION EN EL PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO.

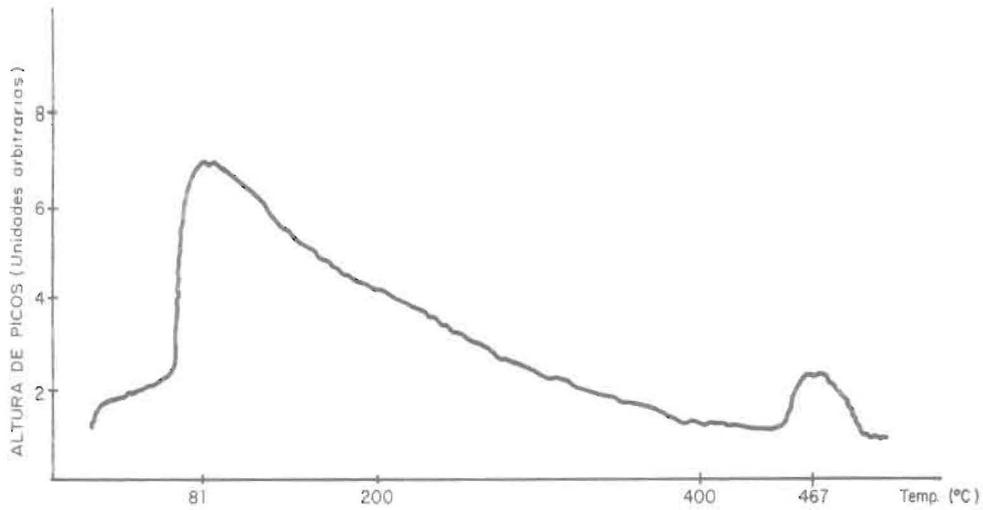


Fig. N° 4.- TPD de H_2 , después de quimisorción de H_2 , catalizador de 0.62 % Pt. temperatura de reducción 400 °C flujo de Ar de 32 ml/min. velocidad de calentamiento de 7.3 °C/min. Atenuación TCD 6X

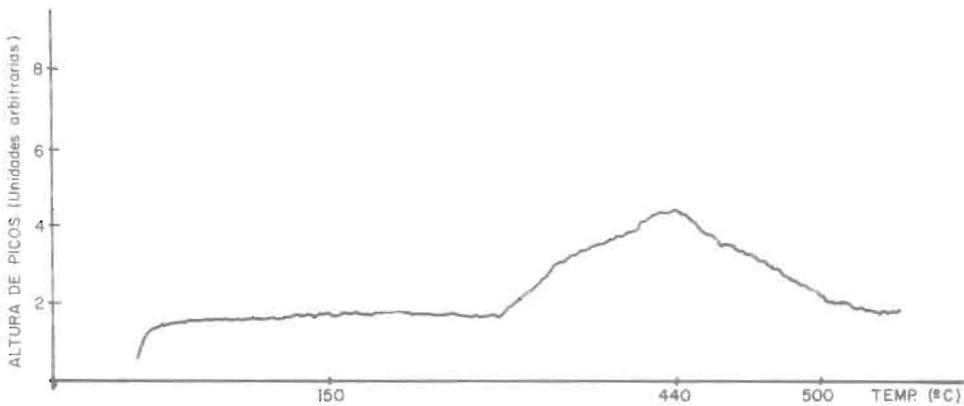


Fig. N° 5.- TPD de hidrógeno, después de la reacción de hidrogenación de etileno, catalizador de 0.62 % Pt, temp. de red. de 400 °C, flujo de Ar de 32 ml/min., veloc. de calentamiento de 5 °C/min. Atenuación TCD 6X

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte parcial de este trabajo por parte de FONINVES (Proyecto A-32).

REFERENCIAS

1. WANKE S. E., FLYNN P. C. "The Sintering of Supported Metal Catalysts". Catal. Rev., Sci. Eng. 12 (1), 93-135 (1975).
2. FIEDOROW R. W., WANKE S. E. "The sintering of supported metal catalyst, I. Redispersion of Supported Platinum in Oxygen". J. Cat. 43, 34-42 (1976).
3. DAUTZENBERG F. M., WOLTERS H. B. M. "State of Dispersion of Platinum in Alumina - Supported Catalysts". J. Cat., 51, 26-39 (1978).
4. RUCKENSTEIN E., CHU Y F. "Redispersion of Platinum supported on Alumina-Role of Wetting". J. Cat. 59, 104-122 (1979).
5. TSUCHIYA S., NAKAMURA M. "Study of Chemisorption and Hydrogenation of ethylene on Platinum by Temperature-Programmed Desorption". J. Cat. 50, 1-7 (1977).
6. CHOREN E., HERNANDEZ J. O., ARTEAGA A., ZAMBRANO D. "Metal Expuesto sobre Eta-Alúmina impregnada con Acido Cloroplatínico", Presentado para su publicación en la Revista Técnica de Facultad de Ingeniería.
7. SANDELL E. B. "Chemical Analysis". Vol. III, Third Ed. Interscience Publishers Inc. New York, 1960.
8. HERNANDEZ J. O., CHOREN E., "Desorción a Temperatura programada (TPD) en la caracterización de Metales Soportados". Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería.
9. BENESI H. A., CURTIS R. M. STUDER H. P., Preparation of highly dispersed catalytic metals platinum supported on silica gel". J. Cat., 10, 328-335 (1968).
10. KOBAYASHI M., INOUE Y., TAKAHASHI M. BURNELL Sr. R. L., BUTT J. B., COHEN J. B. "Pt/ Al_2O_3 . Percentage exposed and its effect upon the reactivity of adsorbed hydrogen". J. Cat. 64, 74-83 (1980).

Recibido el 3 de marzo de 1982