

Catalizadores de Pt / γ -Al₂O₃ con distribución no Uniforme. Estudio Teórico y Experimental

Jacqueline Ardila, Luis M. Carballo. ¹

RESUMEN

Una serie de catalizadores de Pt / γ -Al₂O₃ se prepararon por impregnación simultánea y secuencial por vía húmeda, con ácido hexacloroplatínico como precursor catalítico y ácido cítrico como competidor. Las concentraciones de los ácidos hexacloroplatínico y cítrico se mantuvieron constantes durante la preparación de los catalizadores y el tiempo de impregnación se varió entre 2, 6 y 12 horas. Un estudio de microscopía electrónica se realizó para el grupo de catalizadores, el cual determinó el tipo de perfil y distribución, y algunas diferencias entre los dos tipos de impregnación. Para la impregnación simultánea se planteó un modelo matemático que predice los perfiles de concentración de Pt dentro del soporte. Se consideró un mecanismo de adsorción competitiva del tipo Langmuir entre el ácido hexacloroplatínico y el ácido cítrico. La distribución y el tipo de perfil encontrados por el modelo concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente.

INTRODUCCIÓN

SE ha demostrado que las distribuciones no uniformes del componente activo en catalizadores soportados tienen superior selectividad, actividad, conversión y resistencia al envenenamiento, comparados con aquellos donde la distribución es uniforme. [1,10] Este tipo de distribuciones se obtienen durante la síntesis del catalizador. Un método común de preparación de catalizadores soportados consiste en impregnar el soporte con una solución que contenga el precursor catalítico deseado, durante un tiempo determinado.

Debido a que ciertos precursores catalíticos como el H₂PtCl₆ tienen costos elevados, se requieren métodos de preparación que optimicen y controlen la cantidad de precursor y el tipo de distribución buscada. Este control en la preparación de catalizadores con distribuciones no uniformes implica el conocimiento de los procesos fisicoquímicos que intervienen durante la preparación y un modelo matemático de los mismos. Si existe relativo acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, el modelo matemático será una herramienta

importante para prever el tipo de distribución de componente activo dentro del soporte.

El método de impregnación incluye las siguientes etapas: de impregnación, de secado y de activación. La etapa de impregnación es afectada por diversos factores [4,6,7,11], los más importantes son: la interacción precursor catalítico soporte, que es asociada a la constante de equilibrio del tipo Langmuir; tiempo de impregnación; pH de la solución de impregnación; naturaleza del competidor. Para sistemas sin interacción o con interacción débil entre el precursor catalítico y el soporte, la etapa de secado puede afectar la distribución final de componente activo. La etapa de activación tiene poco efecto sobre la distribución, aunque puede afectar significativamente la dispersión del componente activo [6,7,11].

El sistema Pt / γ -Al₂O₃ con distribución no uniforme es ampliamente utilizado en reformado catalítico y convertidores catalíticos [9,12,14,16]. Estos catalizadores son preparados por impregnación simultánea o secuencial, utilizando ácido hexacloroplatínico como precursor catalítico y ácido cítrico como competidor [4,6,7,11]. El ácido hexacloroplatínico presenta una adsorción fuerte sobre la γ -Al₂O₃, generando distribuciones cáscara de huevo [15]. Distribuciones clara de huevo y yema de huevo de platino son obtenidas con el uso de ácido cítrico como competidor y un apropiado tiempo de impregnación, debido a que el ácido cítrico se adsorbe más fuertemente sobre la superficie de γ -Al₂O₃ y desplaza a la sal de platino hacia el interior del soporte.

Las diferencias entre impregnación secuencial y simultánea para catalizadores de Pt se evaluarán en el presente trabajo, como también el efecto del tiempo de impregnación. Las etapas de secado y de activación tienen poco efecto en la distribución final de platino [6,7,11], por tanto no serán consideradas aquí. Se plantea un modelo matemático para la impregnación simultánea de ácido hexacloroplatínico y ácido cítrico. Sus predicciones son convalidadas con los resultados obtenidos experimentalmente.

¹ Departamento de Ingeniería Química

I. DESARROLLO TEÓRICO

La etapa de impregnación puede describirse como la secuencia de los siguientes pasos: (i) difusión del precursor de la solución externa a la superficie del pellet; (ii) difusión del precursor dentro de los poros del pellet; (iii) adsorción del precursor sobre los sitios activos del soporte.

Para el desarrollo de las ecuaciones que rigen el proceso de impregnación simultánea, se han considerado las siguientes suposiciones: pellets esféricos; estado dinámico; los poros del soporte están previamente saturados con solvente; la solución impregnante es un fluido incompresible; los poros del pellet son suficientemente grandes, de manera que no hay exclusión de soluto; la velocidad de difusión es controlada netamente por la difusión de poro, es decir, la difusión superficial no se considera; la presencia de los dos componentes no afecta el valor del coeficiente de difusión individual; la adsorción es muy rápida comparada con la difusión. La difusión es el paso controlante y prevalece el concepto de isoterma de equilibrio entre las especies que se difunden y adsorben. La isoterma de equilibrio es supuesta de tipo Langmuir competitiva entre el precursor catalítico y el competidor [3,6,10,11,13,15] y se expresa como:

$$C_{a,i} = \frac{S_i C_{p,i} K_i}{1 + \sum_{i=1}^n C_{p,i} K_i} \quad i = 1, 2 \dots n \quad (1)$$

Donde:

$C_{a,i}$ = concentración del componente i adsorbido en el equilibrio, mol/kg.

$C_{p,i}$ = concentración del componente i en la solución del poro en el equilibrio, mol/m³.

S_i = máxima concentración de sitios disponibles para adsorción del componente i, mol/kg.

K_i = Constante de equilibrio de adsorción del componente i, m³/mol.

La ecuación de balance de materia dentro de los poros del pellet esférico para el precursor catalítico y el competidor son, respectivamente:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial C_{a1}}{\partial t} = D_{e1} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right) \right] \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial C_{a2}}{\partial t} = D_{e2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right) \right] \quad (3)$$

Donde:

1, 2 = subíndice que indica precursor catalítico y competidor, respectivamente.

Derivando la ecuación (1) con respecto al tiempo para el precursor catalítico y el competidor, y reemplazando en las ecuaciones (2) y (3), se obtiene:

$$D_{e1} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right) \right] = \left(\varepsilon + \rho_p \frac{S_1 K_1 (1 + K_2 C_{p2})}{(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})^2} \right) \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} - \frac{S_1 C_{p1} K_1 K_2}{(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})^2} \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} \quad (4)$$

$$D_{e2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right) \right] = \left(\varepsilon + \rho_p \frac{S_2 K_2 (1 + K_1 C_{p1})}{(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})^2} \right) \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} - \frac{S_2 C_{p2} K_1 K_2}{(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})^2} \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} \quad (5)$$

Las ecuaciones de balance de materia para el precursor catalítico y el competidor en la solución de impregnación externa son, respectivamente:

$$V \frac{dC_{b1}}{dt} = -A D_{e1} \left. \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right|_R \quad (6)$$

$$V \frac{dC_{b2}}{dt} = -A D_{e2} \left. \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right|_R \quad (7)$$

Donde:

C_{b1} = concentración de la solución de impregnación del precursor catalítico, mol/m³.

C_{b2} = concentración de la solución de impregnación del competidor, mol/m³.

V = Volumen de la solución de impregnación, m³.

A = Area exterior del pellet esférico, m².

R = radio del pellet, m.

Las condiciones iniciales y de frontera de las ecuaciones (4) a (7) son [10,13,15]:

$$t = 0 ; C_{a1} = 0, C_{p1} = 0, C_{b1} = C_{b10} ; C_{a2} = 0, C_{p2} = 0, C_{b2} = C_{b20} \quad (8)$$

$$r = 0 ; \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

$$r = R ; D_{e1} \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} = k_{m1} (C_{b1} - C_{p1}), D_{e2} \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} = k_{m2} (C_{b2} - C_{p2}) \quad (10)$$

Donde:

C_{b10} = concentración inicial del precursor en la solución de impregnación, mol/m³.

C_{b20} = Concentración inicial del competidor en la solución de impregnación, mol/m³.

k_{m1} = coeficiente de transferencia de masa en la interfase solución externa – pellet para el precursor catalítico, m / s

k_{m2} = coeficiente de transferencia de masa en la interfase solución externa – pellet para el competidor, m / s

t = tiempo de impregnación, s.

El conjunto de ecuaciones (4) a (10) describen el proceso y se resuelven por el método de diferencias finitas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

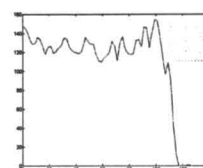
Se preparó una solución acuosa de H_2PtCl_6 de 0,019 M por disolución de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Merck) en agua desionizada. Se utilizaron pellets de $\gamma-Al_2O_3$ de geometría esférica (Rhône-Polulenc-Rorer A 2-5) con las siguientes propiedades [16]: diámetro, 0,4 cm; densidad 0,79g/cm³; área superficial 280 m²/g; y fracción vacía, 0,27. También se preparó una solución acuosa de ácido cítrico 0,2 M por disolución de ácido cítrico monohidratado [$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3 \cdot H_2O$] marca Merck, en agua desionizada.

Para la preparación de catalizadores de platino con distribución no uniforme, se realizó el siguiente procedimiento: un pellet esférico de γ -alúmina de aproximadamente 0,4 cm, previamente saturado con agua desionizada, se puso en contacto con una solución de H_2PtCl_6 de concentración inicial 0,019 M, con agitación continua y durante un período de tiempo determinado. El ácido cítrico se agregó de manera secuencial o simultánea, para un tiempo fijo (2, 6 y 12 horas). Los pellets se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas. Después se cortaron por la mitad y se sumergieron en una solución acuosa de $SnCl_2$ en ebullición por 5 segundos para revelar el área activa.

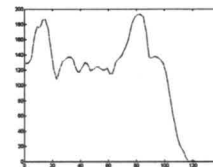
Se realizaron estudios de microscopía electrónica en un Stereoscan 240 Cambridge Instruments para el grupo de catalizadores, en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Los resultados se presentan en las figuras 1 a 4. El tipo de distribución es mostrado en las figuras 1 y 3 para impregnación simultánea y secuencial, respectivamente. Los perfiles de concentración (véanse figuras 2 y 4) se encuentran graficados en unidades arbitrarias de intensidad vs longitud del mapeo.



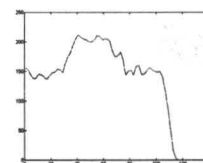
Figura 1. Tipos de distribución obtenidos por impregnación simultánea.



2 horas

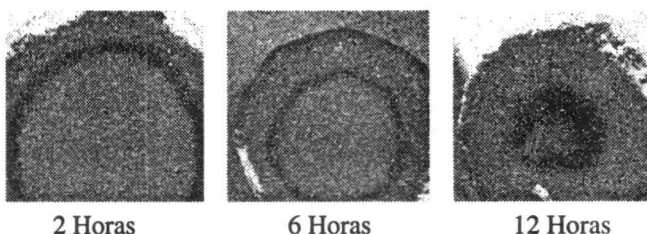


6 horas



12 horas

Figura 2. Perfiles de concentración para impregnación simultánea

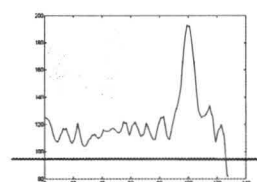


2 Horas

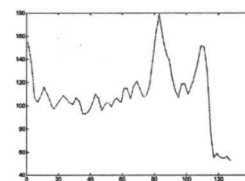
6 Horas

12 Horas

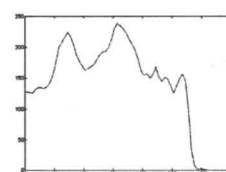
Figura 3. Tipos de distribución obtenido por impregnación secuencial.



2 Horas



6 Horas



12 Horas

Figura 4. Perfiles de Concentración para impregnación secuencial

III RESULTADOS

Los catalizadores obtenidos por impregnación simultánea y secuencial, después de 2, 6 y 12 horas de impregnación, se encuentran en las figuras 5 y 6, respectivamente

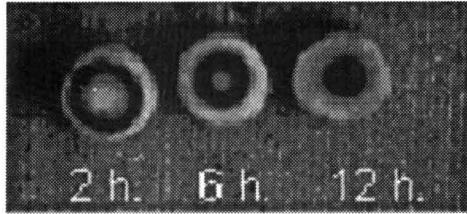


Figura 5. Impregnación simultánea

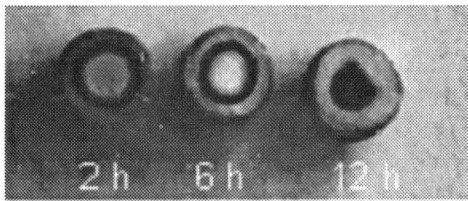


Figura 6. Impregnación secuencial

Para la evaluación del modelo matemático se utilizaron los siguientes parámetros presentados en un trabajo previo [1]: $K_1 = 10,27$ m³/mol; $S_1 = 0,235$ mol/kg; $K_2 = 14,21$ m³/mol; $S_2 = 0,989$ mol/kg; $De_1 = 1,5 \times 10^{-10}$ m²/s; $km_1 = 1,5 \times 10^{-5}$ m/s; $De_2 = 1,75 \times 10^{-10}$ m²/s; $km_2 = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s.

En la figura 7 se muestran los resultados de las predicciones del modelo matemático para impregnación simultánea con tiempos de impregnación de 1 a 12 horas. Se encuentran graficadas como fracción ocupada de platino (θ_1) versus distancia adimensional (r/R) versus tiempo de impregnación.

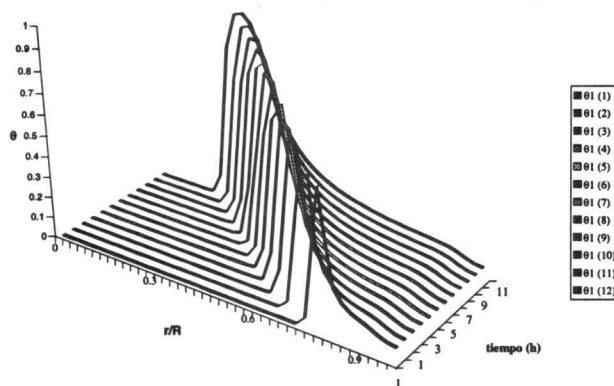


Figura 7. Predicción del modelo matemático para impregnación simultánea. Fracción ocupada de Pt (θ_1) versus r/R versus tiempo de impregnación.

En las figuras 8, 9 y 10 se observan las predicciones del modelo para impregnación simultánea para tiempos de impregnación de 2, 6 y 12 horas, respectivamente. Estas figuras se representan como fracción ocupada de platino (θ_1) y ácido cítrico (θ_2) versus distancia adimensional (r/R).

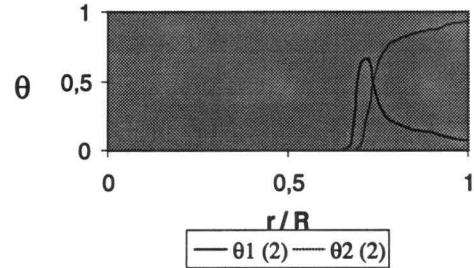


Figura 8. Impregnación simultánea. dos horas

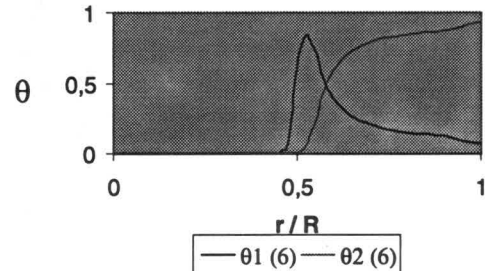


Figura 9. Impregnación simultánea. seis horas.

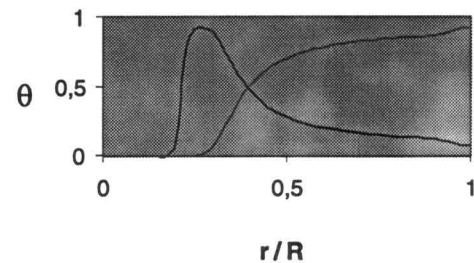


Figura 10. Impregnación simultánea. Doce horas.

IV. DISCUSIÓN

Las figuras 1 y 5 muestran las distribuciones obtenidas para impregnación simultánea; en ellas se observa que la capa de platino es más gruesa que la obtenida por impregnación secuencial (véanse figuras 3 y 6), a medida que aumenta el tiempo de impregnación. En las figuras 1 y 3 se observa que hay un mayor avance del frente de impregnación en el tiempo para impregnación simultánea, que para impregnación secuencial. Los perfiles obtenidos por impregnación simultánea y secuencial (véanse figuras 2 y 4) son del tipo difusivos [11], aunque los primeros son menos definidos que los obtenidos en impregnación secuencial.

En la figura 7 se observa que el tipo de distribución de platino encontrado por el modelo para tiempos de 1 a 12 horas de impregnación, es clara de huevo. A medida que aumenta el tiempo de impregnación, la distribución clara de huevo se acerca al centro del soporte y el máximo valor de cubrimiento (θ_1) se acerca a 1. Lo mencionado anteriormente, también se puede observar en las figuras 8, 9 y 10 con mayor detalle.

Para tiempos de impregnación de 2, 6 y 12 horas, el modelo predice una distribución clara de huevo (veáanse figuras 8 a 10), mientras que experimentalmente se encontró que el tipo de distribución obtenido era clara de huevo para 2 y 6 horas, y yema de huevo para 12 horas. Los perfiles encontrados por el modelo son todos del tipo difusivo. El avance del frente de impregnación para 2 y 6 horas se ajusta a lo predicho por el modelo, aunque para 12 horas se encuentra un valor menor.

El modelo también muestra el comportamiento del ácido cítrico durante la impregnación. En las figuras 8 a 10 se observa cómo el ácido cítrico satura los sitios disponibles para adsorción más externos, produciendo que la sal de platino migre hacia el interior del soporte. Esta saturación es mayor al aumentar el tiempo de impregnación.

CONCLUSIONES

Cuanto más delgada sea la capa de catalizador, mayor será el rendimiento que se logre en el equipo de reacción para un volumen de catalizador dado [6]. Una capa delgada de platino se obtuvo en el catalizador preparado por impregnación secuencial.

El frente de impregnación tiene un avance mayor en el tiempo para impregnación simultánea; por tanto, distribuciones yema de huevo son más fácilmente obtenidas por este tipo de impregnación. Los perfiles encontrados para impregnación secuencial y simultánea son del tipo difusivo, aunque los obtenidos por impregnación secuencial son más definidos.

El modelo matemático para impregnación simultánea predice para tiempos apropiados de preparación (menores de 6 horas) el tipo de distribución y el avance del frente de impregnación. El perfil encontrado por el modelo es del tipo difusivo; sin embargo es más definido que el encontrado experimentalmente.

Las distribuciones de sal de platino encontradas por el modelo matemático planteado para la impregnación simultánea de ácido hexacloroplatínico y ácido cítrico tienen buen acuerdo con el tipo de distribución encontrada experimentalmente. Por tanto, en las condiciones de trabajo

analizadas el modelo matemático podrá ser empleado para predecir las distribuciones de sal de platino en pellets esféricos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al profesor Germán Arenas del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia.

Nomenclatura

- A = área exterior del pellet esférico, m^2 .
 $C_{a,i}$ = concentración del componente i adsorbido en el equilibrio, mol/kg.
 $C_{p,i}$ = concentración del componente i en la solución del poro en el equilibrio, mol/m^3 .
 C_{b1} = concentración de la solución de impregnación del precursor catalítico, mol/m^3 .
 C_{b2} = concentración de la solución de impregnación del competidor, mol/m^3 .
 C_{b10} = concentración inicial del precursor en la solución de impregnación, mol/m^3 .
 C_{b20} = concentración inicial del competidor en la solución de impregnación, mol/m^3 .
 D_{e1} = difusividad efectiva del precursor catalítico, m^2/s .
 D_{e2} = difusividad efectiva del competidor, m^2/s .
 k_{m1} = coeficiente de transferencia de masa en la interfase solución externa – pellet para el precursor catalítico, m/s .
 k_{m2} = coeficiente de transferencia de masa en la interfase solución externa – pellet para el competidor, m/s .
 K_1 = constante de equilibrio de adsorción del componente i, m^3/mol .
R = radio del pellet, m.
 S_i = máxima concentración de sitios activos del componente i, mol/kg.
t = tiempo de impregnación, s.
V = volumen de la solución de impregnación, m^3 .

Letras griegas:

- ε = fracción vacía.
 ρ_p = densidad del pellet, kg/m^3
 θ = fracción ocupada, adimensional
 θ_1 = fracción ocupada de platino, adimensional
 θ_2 = fracción ocupada de ácido cítrico, adimensional

Subíndices:

- 1 = representa el ácido hexacloroplatínico o precursor catalítico
2 = representa el ácido cítrico o competidor.

Catalizadores de Pt / γ -Al₂O₃ con distribución no Uniforme. Estudio Teórico y Experimental

BIBLIOGRAFIA

1. ARDILA, Jacqueline. *Preparación de catalizadores de Pt con distribuciones no Uniformes en Pellets esféricos de γ -Al₂O₃ y su modelamiento*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia, 1998.
2. BURCH, R. and HAYES, M. "The preparation and characterisation of Fe-promoted Al₂O₃-supported Rh catalysts for selective production of ethanol from syngas". *Journal of Catalysis*. 165, 249. 1997.
3. DO, D. "Modelling of impregnation kinetics and internal activity profiles: adsorption of HCl, HReO₄, and H₂PtCl₆ onto γ -Al₂O₃". *Chemical Engineering Science*. 40, 1871 1985.
4. GAVRIILIDIS, A. "Optimal distribution of catalyst in pellets". *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 35, 341 1993.
5. IGLESIA, E. "Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis". *Journal of Catalysis*. 153, 108. 1995.
6. KARROUA, Mohammed. *Distribution de la Phase Active dans une Pastille de Catalyseur. (Etude Bibliographique)*. Anexo Tesis Ph.D. Université Catholique de Louvain, 1991.
7. KOMIYAMA, M. "Design and preparation of impregnated catalysts". *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 27, 341, 1985.
8. KOTTER, V. and RIEKERT, L. "Impregnation - type catalyst with nonuniform distribution of the active component. Part I". *Chemical Engineering Fundamentals*. 2, 22 1983.
9. LEE, C. "An isothermal fixed-bed reactor with nonuniformly active catalysts: experiments and theory". *Chemical Engineering Science*. 43, 1995 .1988.
10. LEE, Hong. "Catalysts preparation by impregnation and activity distribution I". *Chemical Engineering Science*. 39, 859, 1984.
11. LEE, S. and ARIS, R. "The distribution of active ingredients in supported catalyst prepared by impregnation". *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 27, 207. 1985.
12. MASI, M. and SANGALLI, M. "Kinetics of ethylene hydrogenation on supported platinum, analysis of multiplicity and nonuniformly active catalyst particle behavior". *Chemical Engineering Science*. 43, 1849. 1988.
13. MELO, F., CERVELLO, J., HERMANA, E. "Impregnation of porous supports - I theoretical study of the impregnation of one or two active species". *Chemical Engineering Science*. 35, 2165. 1980.
14. PAVLOU, S. "Optimal catalyst activity distribution in pellets for selectivity maximization in triangular nonisothermal reaction systems: application to cases of light olefin epoxidation". *Journal of Catalysis*. 122, 389, 1990.
15. SANTACESARIA, E., CARRA, S., ADAMI, I. "Adsorption of Hexachloroplatinic Acid on γ -Alumina". *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 16, 41, 1977.
16. VARGAS, Watson. *Diseño y Evaluación de un Catalizador Bimetálico Soportado para la Oxidación Total de Hidrocarburos Contaminantes*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia. 1995.