

Combustión catalítica de alcanos utilizando catalizadores de Pt en diferentes soportes

Teresita F. Garetto, Eduardo R. Rincón y Carlos R. Apesteguía

*GICIC (Grupo de Investigación en Catálisis e Ingeniería Catalítica. INCAPE. Facultad de Ingeniería Química. (UNL-CONICET) Santiago del Estero 2654. 3000. Santa Fe. ARGENTINA
e-mail: tgaretto@fiqus.unl.edu.ar*

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en Pt son reconocidos como los más activos para la oxidación completa de hidrocarburos, excepto en el caso de la combustión de metano donde la bibliografía informa que son más activos los catalizadores a base de Pd (i). En trabajos previos (ii,iii,iv) hemos estudiado la oxidación catalítica de hidrocarburos tales como benceno, ciclopentano y metano utilizando catalizadores de Pt soportados en alúmina. En particular, investigamos la sensibilidad a la estructura de la reacción y se establecieron probables mecanismos de reacción para cada uno de los reactivos estudiados. En publicaciones más recientes (v) hemos estudiado el efecto del soporte sobre la actividad intrínseca del Pt para la combustión de propano. Existían trabajos en la literatura (vi,vii,viii) que informaban que la velocidad de oxidación del propano sobre catalizadores basados en Pt era mayor al utilizar soportes ácidos. Estos resultados fueron explicados [viii] postulando que el Pt soportado en sólidos ácidos se vuelve más resistente a la oxidación y, por lo tanto, permanece en estado metálico, la cual es la fase activa del Pt en las reacciones de combustión. En estos trabajos se emplearon óxidos ácidos, tales como como circonia sulfatada, CeO₂, La₂O₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, entre otros, pero no se utilizaron zeolitas ácidas. Por esta razón, estudiamos la combustión de propano sobre catalizadores de Pt soportado en zeolitas tales como KL, HY, ZSM5 y HBeta y comparamos su actividad con la de Pt/Al₂O₃ [v]. Se encontró que la actividad intrínseca del Pt sobre zeolitas ácidas era aproximadamente dos órdenes de magnitud superior que la del Pt/Al₂O₃. Este aumento notable de actividad no pudo ser explicado únicamente por un efecto de mayor acidez, por lo que postulamos que en los catalizadores Pt/zeolita ácida existía un efecto de confinamiento que aumentaba la presión parcial del propano dentro de los poros de la zeolita y, consecuentemente, aumentaba la velocidad de la reacción de combustión.

En este trabajo hemos profundizado estas investigaciones, utilizando como moléculas reactivos al etano y butano de manera de comparar los resultados con los obtenidos en la combustión de propano. Específicamente, estudiamos la combustión de alcanos de C₂-C₄ utilizando catalizadores de Pt soportado sobre diferentes zeolitas, alúmina y sílice alúmina. Se realizan estudios cinéticos analizando el efecto de las propiedades del soporte, del tamaño de la partícula metálica y del agregado de agua sobre la actividad intrínseca de oxidación del Pt. Los resultados son interpretados considerando la existencia de un mecanismo adicional de oxidación del hidrocarburo en la interfase metal-soporte que se adiciona a la oxidación directa que ocurre sobre el metal.

EXPERIMENTAL

Se prepararon por impregnación con $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2$ catalizadores de Pt soportado sobre alúmina, sílice-alúmina y zeolitas. En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas de las muestras empleadas en este trabajo. La densidad y fuerza de los sitios ácidos se determinaron por desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD). La muestra (200 mg) se pretrató en aire a 773 K durante 1 h, se enfrió luego hasta 373 K y se adsorbió NH_3 , utilizando una mezcla $\text{NH}_3(1\%)/\text{He}$. A continuación se desorbió el NH_3 calentando a 10 K/min hasta 823 K, en una corriente de He. La detección y cuantificación del NH_3 desorbido se realizó por espectrometría de masas, utilizando un analizador de gases Balzers Omnistar.

La dispersión metálica (D_{Pt}) se determinó por quimisorción de H_2 . Las experiencias de adsorción volumétrica se realizaron en un equipo volumétrico convencional y la cantidad adsorbida se determinó por el método de la doble isoterma, según detallado previamente [iii]. Las áreas superficiales fueron medidas por fisisorción de nitrógeno en su punto de ebullición en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000.

La quimisorción de propano, etano y butano se realizó en un equipo volumétrico estático que opera en condiciones de alto vacío. Las muestras fueron previamente tratadas en aire a 573 K, luego evacuadas y enfriadas hasta temperatura ambiente. La quimisorción del hidrocarburo se efectuó a temperatura ambiente, en el rango de presión 1-20 torr. Los valores de

Tabla 1. Características de los catalizadores

Catalizador	S_g (m^2/g)	% Pt	D_{Pt} (%)	TPD NH_3 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Adsorción C_3H_8 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
Pt/ Al_2O_3	180	0.33	53	0.11	0.035
Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	0.30	30	1.20	0.040
Pt/KL	290	0.44	71	0.19	0.420
Pt/HY	440	0.33	30	1.03	0.820
Pt/HBeta	560	0.33	41	0.86	0.900

quimisorción de propano en la Tabla 1 corresponden a una presión de 6 torr. La combustión de etano, propano y butano se efectuó en un reactor de lecho fijo, empleando una mezcla $\text{HC}(0.6\%)/\text{O}_2(10.9\%)/\text{N}_2(88,5\%)$. El avance de la reacción se siguió por cromatografía gaseosa en línea y el único producto de reacción detectado fue el CO_2 , el cual fue transformado a CH_4 en un reactor de metanación. La evaluación catalítica de las muestras se hizo a temperatura constante, trabajando siempre a conversiones menores del 10%, obteniéndose los valores de conversión en función del tiempo.

RESULTADOS

Acidez de los catalizadores

La caracterización de acidez de la serie de catalizadores se hizo mediante

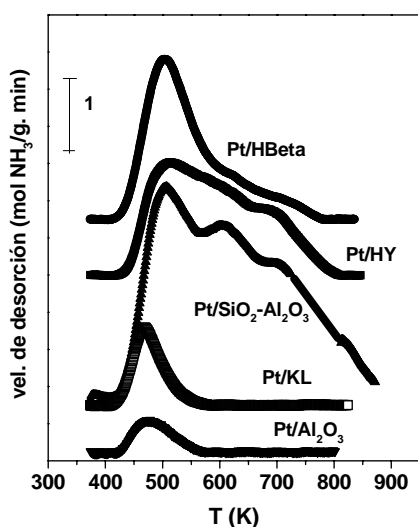


Figura 1. TPD de NH_3

desorción a temperatura programada de NH_3 preadsorbido a 373 K (Fig. 1). Los perfiles de TPD de NH_3 sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sobre Pt/KL muestran una sola banda de desorción, entre 433 y 553 K. Como era esperable, los perfiles de TPD de NH_3 de Fig. 1 muestran cualitativamente que las zeolitas ácidas y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contienen una mayor densidad de sitios ácidos fuertes comparando con zeolita KL o Al_2O_3 . En efecto, sobre los catalizadores $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/HBeta y Pt/HY el NH_3 desorbe en dos o tres bandas, desde 433 a 803 K. Las densidades superficiales de NH_3 se obtuvieron por integración y deconvolución de las curvas de TPD; los resultados se presentan en la Tabla 1. Se observa que las cantidades de NH_3 adsorbidas sobre Pt/HY , Pt/HBeta y $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron significativamente mayores que las correspondientes a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/KL

Actividad Catalítica

Como es conocido [ix], los alcanos son más fácilmente oxidados cuando mayor es el largo de la cadena. De esta manera, y para realizar los ensayos catalíticos a conversiones menores de 10% se utilizaron diferentes temperaturas de reacción según los reactivos utilizados. Específicamente, se realizaron experiencias de conversión en función del tiempo a temperatura constante, para la combustión de etano ($T = 573 \text{ K}$), combustión de propano ($T = 523 \text{ K}$) y combustión de butano (438 K), observándose que la conversión se mantiene constante a lo largo de la experiencia, es decir no existe desactivación de los catalizadores durante las experiencias. A partir de las curvas de conversión-tiempo se determinaron las velocidades de reacción iniciales (r_0 , $\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) y las actividades intrínsecas TOF (h^{-1}). Los valores de las actividades intrínsecas para las tres reacciones se presentan en la Tabla 2. Para los tres hidrocarburos, la actividad de la serie de catalizadores creció

Tabla 2. Actividad catalítica, TOF (h^{-1})

Catalizador	Etano	Propano	Butano
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	198	83	30
Pt/KL	2780	1400	100
Pt/HY	15000	9000	200
$\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1390	1800	35
Pt/HBeta	60000	39300	550

siguiendo la siguiente tendencia: $Pt/Al_2O_3 < Pt/SiO_2-Al_2O_3 \cong Pt/KL < Pt/HY < Pt/HBeta$. Pero lo que debe destacarse es que la actividad intrínseca en la combustión de alcanos C_2-C_4 en catalizadores de Pt soportado sobre zeolitas Beta y HY es entre 1 y 3 órdenes de magnitud superior que en el catalizador de Pt/Al_2O_3

Efecto de la dispersión metálica

El efecto del tamaño de cristal de Pt sobre la actividad intrínseca se estudió inicialmente para la combustión de etano y de propano empleando catalizadores de Pt/Al_2O_3 . Para ello, se prepararon muestras de Pt/Al_2O_3 conteniendo la misma cantidad de Pt pero con diferente dispersión metálica,

Tabla 3. Efecto de D_{Pt} sobre la actividad.

Combustión de propano sobre Pt/HY ($T=523$ K) y $Pt/HBeta$ ($T= 488$ K)

Catalizador	Fresco		Sinterizado	
	D_{Pt} (%)	TOF (h^{-1})	D_{Pt} (%)	TOF (h^{-1})
Pt/HY	30	10550	15	3900
Pt/HBeta	41	3900	17	2700

i.e. D_{Pt} entre 10 y 60%. Para lograrlo, el catalizador fresco de Pt/Al_2O_3 de la Tabla 1 se sinterizó mediante tratamientos en atmósfera oxidante a temperaturas entre 853 y 923 K. Para las combustiones de etano y propano, el valor de TOF en función de la dispersión de Pt, no se modificó sensiblemente, lo cual indica que ambas reacciones son insensibles a la estructura sobre catalizadores de Pt/Al_2O_3 . El efecto de D_{Pt} sobre la actividad intrínseca se investigó también en la combustión de propano, empleando las zeolitas Pt/HY y $Pt/HBeta$. Para ello, los catalizadores frescos de Pt/HY y $Pt/HBeta$ de Tabla 1 se sinterizaron mediante tratamientos en atmósfera oxidante con baja concentración de O_2 ($\cong 0.2\%$) a una temperatura de 773 K, durante 4 horas. En la Tabla 3 se presentan los valores de TOF obtenidos para ambas muestras, frescas y sinterizadas, observándose una leve disminución del TOF cuando aumenta el tamaño de la partícula metálica

Efecto del agregado de agua en la reacción

Con el objeto de estudiar la influencia del agua en la combustión de propano, se realizaron experiencias con y sin agregado de agua en la mezcla reaccionante, determinándose la actividad intrínseca para los catalizadores Pt/Al_2O_3 y Pt/HY . En la Figura 2, se presentan los resultados de la conversión en función del tiempo para los catalizadores Pt/Al_2O_3 ($W/F^0 = 53$ g/mol h) y Pt/HY ($W/F^0 = 1$ g/mol h). La concentración de agua utilizada en la alimentación de reactivos, es equivalente a la concentración de agua en la fase gas trabajando a una conversión del 10%. Se observa el mismo fenómeno sobre ambos catalizadores: cuando se agrega agua a la corriente de reactivos, la conversión disminuye y cuando se corta la alimentación de agua, los valores de conversión recuperan los valores iniciales.

Quimisorción de los hidrocarburos

Los valores de Tabla 1 muestran que la cantidad de propano adsorbida a 6 torr resultó significativamente mayor sobre las distintas zeolitas que sobre las muestras de Pt soportado sobre Al_2O_3 o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Similar diferencia cualitativa en las cantidades quimisorbidas fue observada como resultado de las experiencias de quimisorción realizadas utilizando etano y butano.

DISCUSION

Los valores de Tabla 2 muestran que la actividad intrínseca del Pt soportado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es significativamente mayor que soportado sobre Al_2O_3 . Este resultado es consistente con lo postulado en trabajos previos [viii] en el sentido de que la actividad del Pt se incrementaría sobre catalizadores ácidos. Sin embargo, la muestra Pt/KL que presenta una acidez mucho menor que Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 1) exhibe una actividad intrínseca para la combustión de alcanos similar a esta muestra. Por otra parte, los valores de TOF sobre Pt/HY y Pt/HBeta fueron significativamente mayores que sobre Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de tener similar acidez. Estos resultados indican que la elevada actividad que exhiben las muestras Pt/HY y Pt/HBeta para oxidar alcanos $\text{C}_2\text{-C}_4$ no puede ser

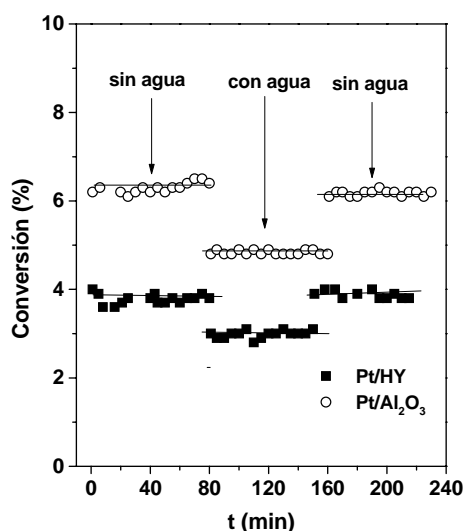


Figura 2. Efecto del agregado de agua

explicada solamente en términos de la densidad de sitios ácidos superficiales. Por otra parte, esta diferencia en los valores de TOF no puede atribuirse a un eventual cambio en el tamaño del cristalito de Pt, ya que los valores de TOF en la combustión de etano y propano no varían al cambiar la dispersión metálica del catalizador Pt/ Al_2O_3 entre 60 y 10 %. Este resultado fue confirmado también sobre las muestras de Pt soportado sobre zeolitas ácidas (Tabla 3). Es decir, la etapa determinante en el mecanismo de la reacción de la combustión de alcanos, que es la abstracción de un átomo de hidrógeno del alcano quimisorbido [iii,iv], no resulta una reacción demandante sobre el Pt. Otra posibilidad para explicar la mayor actividad que muestra el Pt soportado sobre zeolitas ácidas respecto de Pt/ Al_2O_3 es considerar que el mayor poder absorbente de las zeolitas permitiría eliminar inicialmente de la fase gas el agua formada en la reacción y de esta manera proteger al Pt de cualquier tipo de oxidación superficial (que disminuiría su actividad inicial). Sin embargo, nuestros resultados de Figura 2 permiten descartar esta explicación dado que el agregado de agua a la mezcla reaccionante produjo un comportamiento catalítico similar sobre catalizadores de Pt/ Al_2O_3 y Pt/HY. Por otra parte, los valores de quimisorción de propano por m^2 (columna 6, Tabla 1) resultan similares para Pt/ Al_2O_3 y Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que para catalizadores de Pt/zeolitas es significativamente mayor. Un drástico aumento de la densidad de especies propano adsorbidas durante la reacción puede promover la velocidad de oxidación del alcano y esto podría explicar los altos valores de TOF observados para los catalizadores de

Pt/zeolita. Específicamente, proponemos que en los catalizadores de Pt/zeolita las especies de alcano adsorbidas en la interfase metal-óxido reaccionan con el oxígeno atómico proveniente por migración superficial desde el Pt. Este mecanismo de reacción adicional sería importante desde el punto de vista cinético sólo sobre Pt/zeolitas, debido a la elevada densidad de especies de propano adsorbidas en el soporte. Los valores de TOF más elevados obtenidos en la combustión de alcanos para las muestras Pt/HY y Pt/HBeta comparados con el de la Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂-Al₂O₃ es consistente con el hecho de que las cantidades adsorbidas de alcano sobre las zeolitas ácidas fueron mayores que sobre alúmina y sílice-alúmina. En el mecanismo principal de oxidación sobre el Pt, la etapa determinante de la velocidad de reacción es la quimisorción disociativa del alcano sobre el Pt con la ruptura del enlace C-H más débil, seguida por su posterior interacción con los átomos de oxígeno adsorbido sobre sitios adyacentes. En un mecanismo de oxidación paralelo, el alcano se adsorbe y activa sobre los sitios superficiales en la interfase metal-óxido y reacciona con el oxígeno que proviene del Pt vía spill-over. La oxidación de alcanos a través de este mecanismo sería promovida aumentando la densidad de moléculas del alcano en la interfase. De esta manera, la superior performance de los catalizadores Pt/zeolitas es consistente con el hecho de que estos catalizadores son los que exhiben la mayor capacidad de adsorción de alcanos de los catalizadores investigados en este trabajo.

CONCLUSIONES

La actividad intrínseca en la combustión de alcanos C₂-C₄ sobre catalizadores de Pt sigue el orden: Pt/Al₂O₃ < Pt/KL \cong Pt/SiO₂-Al₂O₃ < Pt/HY < Pt/HBeta. La actividad del Pt por átomo superficial es entre 1 y 3 órdenes mayor soportado sobre zeolitas HY y HBeta que soportado sobre alúmina. Este drástico aumento de la actividad metálica no es debido a una diferencia en la dispersión metálica ni tampoco provocado por la mayor capacidad absorbente de las zeolitas respecto de la alúmina. Tampoco puede ser explicado únicamente por la mayor densidad de sitios ácidos que exhiben las zeolitas HY y HBeta. Las cantidades de alcanos adsorbidas sobre Pt/zeolitas son significativamente mayores que sobre Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂-Al₂O₃ y este drástico aumento en la densidad de especies de propano adsorbidas puede explicar la superior actividad para la combustión que muestra el Pt soportado sobre zeolitas. Proponemos que el aumento de la concentración de moléculas adsorbidas del alcano vuelve cinéticamente importante un camino adicional de oxidación que ocurre en la interfase metal-soporte entre el alcano adsorbido y el oxígeno atómico que migra desde el Pt.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe y al CONICET (Argentina) por el apoyo económico de este trabajo.

REFERENCIAS

- [i] P. Gélin, M. Primet, Appl. Catal. B: Environmental 39 (2002) 1.
- [ii] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, Catal. Today 62 (2000) 189.
- [iii] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, in A. Corma, F. Melo, S. Mendorioz, J.L.G. Fierro (Ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.130, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 575.
- [iv] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. B: Environmental 32 (2001) 83.
- [v] T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. B: Environmental 48 (2004) 167.
- [vi] Y. Yasawa, H. Yhosida, S. Komai, T. Hattori, Appl. Catal. A: General 233 (2002) 113.
- [vii] H. Wu, L. Liu and S. Yang, Appl. Catal. A: General 211 (2001) 159.
- [viii] Y. Yazawa, N. Kagi, S. Komai, A. Satsuma, Y. Murakami, T. Hattori, Catal. Lett. 72 (2001) 15.
- [ix] M. Aryafar, F. Zaera, Catal. Lett. 48 (1997) 173.