

Oxidación de Propileno Sobre Catalizadores Pt-Cu/ γ -alúmina

Segunda Parte: Cinética química de catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina en la oxidación de propileno

Luis M. Carballo* Hugo R. Zea*

RESUMEN

En este trabajo se trata el efecto de la composición de catalizadores de Pt-Cu/ γ -alúmina sobre la actividad superficial específica correspondiente a la oxidación total de propileno. Aunque la actividad del catalizador de Cu fue prácticamente nula, a las condiciones de operación, la actividad específica del catalizador Pt-Cu se incrementó con el aumento de la proporción contenida de Cu en el catalizador. La velocidad global total, por gramo de catalizador, también se incrementó con la introducción de Cu, pero únicamente a concentraciones medias y altas de propileno. La actividad superficial específica fue mayor para el catalizador sinterizado, para una composición dada del catalizador bimetalico, comparada con la del catalizador fresco (no sinterizado).

Para explicar el comportamiento catalítico de la oxidación de propileno, sobre los catalizadores aquí estudiados, se postula que la molécula de propileno se adsorbe con menos fuerza sobre las caras que sobre las esquinas o bordes de los cristales del catalizador, y que el enlace de adsorción sobre un sitio de Pt dado se ve afectado por los átomos de Cu vecinos sobre la superficie causando cambios en la movilidad de las especies adsorbidas.

Los resultados cinéticos revelan una dependencia compleja entre la velocidad de reacción y la concentración del propileno. A concentraciones bajas de propileno la velocidad de reacción se incrementó con la concentración hasta que alcanzó un máximo, para seguir con un decrecimiento marcado; y a concentraciones mayores de propileno la cinética de reacción se presenta como de orden cero con respecto al propileno, para unas concentraciones dadas de oxígeno.

INTRODUCCIÓN

Los resultados previos presentados en la primera parte de esta investigación (Oxidación de propileno sobre catalizadores de Pt-Cu/ γ -Alúmina. Primera Parte. Caracterización de catalizadores de Pt-Cu/ γ -Alúmina por quimisorción de H₂) relacionados con la variación del área superficial reactiva respecto a la composición y pretratamiento del catalizador, dan pie para realizar estudios cinéticos para los mismos catalizadores y dilucidar la influencia de los cambios de áreas superficiales reactivas, segregación de átomos y cambios en las disposiciones electrónicas y factores geométricos en la secuencia de mecanismos de reacción y en consecuencia en la velocidad con que la reacción se llevan a cabo.

Se han realizado innumerables estudios en el área de la cinética química catalizada y en especial en la oxidación de hidrocarburos; en este campo H. Kung [9] presenta un modelo cinético generalizado para la reacción catalítica de oxidación selectiva en la cual la distribución del oxígeno presente en la red del catalizador (Bi₂Mo₃O₁₂, Bi₂MoO₆, Bi₂FeMo₂O₁₂, Fe₂(MoO₄)₃, entre otros) es la fuente de oxígeno para la reacción. El modelo toma en cuenta los efectos debidos a los tiempos de residencia de las especies intermedias de reacción sobre la superficie catalítica, la velocidad de difusión del oxígeno en la red y la estequiometría de la reacción. Los resultados muestran que excepto bajo las condiciones a las cuales la adsorción del hidrocarburo es el paso controlante, la expresión cinética derivada a partir de este modelo difiere en gran manera de la obtenida sin tener en cuenta dichos efectos. Otra conclusión importante de este trabajo indica que la velocidad de consumo del hidrocarburo puede modificarse si la selectividad de la reacción se cambia, aún cuando la velocidad de reoxidación del catalizador sea el paso controlante.

Otras investigaciones apuntan a los efectos de la disposición de los cristales reactivos sobre la superficie catalítica; Logan y

*Ingeniero Químico, PhD. Profesor Universidad Nacional de Colombia

**Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia

Paffett [10] presentan una cinética de reacción para la oxidación de CO sobre superficies catalíticas de Pd(100) y aleaciones de Sn/Pd(100), en intervalos de temperatura (443-673 K) y de presión (0,3-108 Torr), deduciendo valores de energías de activación que oscilan alrededor de 22 kcal/mol; además, indican que el orden de reacción, con respecto al CO, decrece de -0,2 a -0,9 en el intervalo de presión de 16 hasta 1 Torr, mientras que el orden de reacción con respecto al O₂ se incrementa de 0,6 a 1,0 en el mismo intervalo de presión; tales resultados son concordantes con los presentados por Cant y colaboradores [5].

Para el caso específico de catalizadores que contienen Cu como elemento activo, Jernigan y Somorjai [8] realizaron mediciones cinéticas para la oxidación de CO sobre películas delgadas de Cu₂O y CuO. La velocidad de reacción a 300 °C disminuye con el incremento en el estado de oxidación del cobre (Cu > Cu₂O > CuO) mientras que el valor de la energía de activación se incrementa con el aumento en el estado de oxidación del cobre (Cu 9 > Cu₂O 14 > CuO 17 kcal/mol). También se toma la cinética de reacción para la oxidación de CO sobre platino con el propósito de compararla con la cinética de oxidación sobre cobre; los resultados son muy similares a 300 °C, aunque la energía de activación calculada para la reacción sobre platino fue mayor que la calculada para el cobre (20 kcal/mol).

Bussche y Froment [13] plantean un modelo cinético derivado del conjunto de reacciones simultáneas que pueden presentarse en la síntesis de metanol a partir de CO₂ e H₂ sobre un catalizador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃.

La reacción de oxidación parcial de propileno hacia acroleína constituye otro amplio campo de investigación en la cinética química; hay estudios acerca de los mecanismos de reacción para catalizadores de Bi-Mo [2], óxido de antimonio [7] y Cu₂O [2] entre otros, aunque no existe concordancia entre los valores de energías de activación obtenidos [3,11], posiblemente debido a las diferencias en los catalizadores utilizados y a los intervalos de temperaturas en que fueron calculadas. El paso de la sustracción de un primer átomo de hidrógeno en el propileno, para la formación del intermedio alílico, se considera como el paso controlante en la cinética de reacción a altas temperaturas [1,4].

Schulz y Cox [12] proponen que el mecanismo de reacción del propileno sobre un catalizador de Cu₂O comienza por la activación de un intermedio alil-oxi (CH₂=CHCH₂O-) seguido por la inserción de oxígeno del catalizador en el intermedio alil-oxi y la posterior sustracción de un segundo átomo de hidrógeno sobre el Cu₂O.

I. ESTUDIOS CINÉTICOS PARA CATALIZADORES DE Pt-Cu/ γ -AL₂O₃

La actividad catalítica se evaluó usando el reactor diferencial de flujo descrito en una publicación previa [6]. La técnica del ensayo es como sigue: Se coloca un gramo de catalizador en un reactor de cuarzo sobre lana del mismo material sostenida por una cruz, también de cuarzo, en el fondo del reactor.

El catalizador en polvo se seca con argón durante 9 horas a 110 °C, y después se reduce en una corriente de hidrógeno durante 12 horas a 500 °C. Luego, se pretrata el catalizador y se ajusta el controlador de temperatura a la de reacción.

Los reactantes se alimentan dentro de un tubo, en donde se mezclan después de pasar a través de medidores de flujos calibrados. Normalmente se alimenta una mezcla helio, oxígeno y propileno al reactor.

Mediante el ajuste apropiado del flujo de helio, se varía la fracción molar de uno de los reactantes mientras la fracción molar del otro se mantiene constante. Después del pretratamiento con oxígeno, que se repite después de un período de cinco ensayos cinéticos, el reactor se enfría a la temperatura de reacción con un flujo de argón. Enseguida, la mezcla helio-oxígeno se pasa sobre el catalizador por un período corto hasta que el sistema obtiene una condición de estado estacionario.

Entonces se introduce propileno para dar comienzo a la reacción. Se deja un período de aproximadamente diez minutos para alcanzar la estabilidad, y luego se toman muestras para el análisis cromatográfico, tanto del alimento como de los productos. El flujo de la mezcla de reacción se mantiene en 100 cm³/min.

El procedimiento de las medidas cinéticas para una composición de la aleación es como sigue: Primero, se obtienen datos de la velocidad de reacción a una temperatura fija (130 °C) con la concentración del propileno variando desde 0 a 2% en volumen. Segundo, las velocidades de reacción se determinan a cuatro temperaturas diferentes (100, 110, 120 y 130 °C) a una concentración fija de propileno. El mismo procedimiento se sigue para los catalizadores bimetálicos.

Finalmente, se determina la conversión del propileno para temperaturas hasta de 320°C partiendo de iguales concentraciones iniciales de propileno.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La velocidad de reacción de oxidación del propileno se determinó para cada una de las cuatro composiciones diferentes de las aleaciones: 13,9%, 50,6%, 75,4% y 90,2% atómico de Cu.

El efecto de la sinterización sobre las velocidades de reacción se estudió para las aleaciones que contenían 13,9%, 50,6% y 90,2% atómico de Cu.

Todos los datos cinéticos se obtuvieron a una temperatura de reacción de 130 °C, con excepción de los de la determinación de la energía de activación, en cuyo caso se utilizaron cuatro temperaturas diferentes: 100, 110, 120 y 130 °C. En todos los casos la concentración de oxígeno en el alimento se mantuvo constante e igual a 20% en volumen.

La figura 1 muestra los resultados en términos de la velocidad global de reacción (R_g), en moles de C_3H_6 convertidas/min*g de catalizador, en función del porcentaje de propileno en la mezcla reaccionante para cinco composiciones diferentes del catalizador Pt-Cu.

El 0% atómico de Cu corresponde al Pt puro soportado sobre la alúmina. En todos los casos el contenido metálico total (Pt+Cu) es igual al 1% en peso del catalizador. Para el catalizador con un contenido de 100% atómico de Cu la velocidad de reacción fue esencialmente cero.

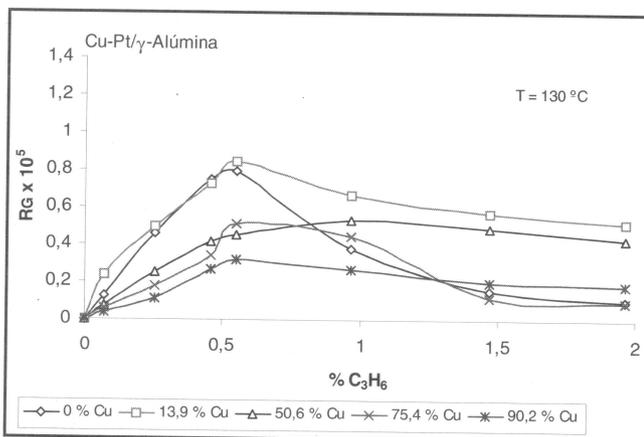


Figura 1. R_g vs. $\%C_3H_6$

Para cada una de las composiciones del catalizador estudiadas, la velocidad de reacción pasa a través de un máximo cuando la concentración de propileno varía desde 0 hasta 2% en volumen. A bajas concentraciones de propileno (menor de 0,5%), para una concentración dada de propileno, la velocidad de reacción global disminuye con el incremento del contenido de cobre. Sin embargo, para concentraciones mayores de propileno, el 13,9% atómico de Cu presenta la mayor velocidad de reacción global seguida por el catalizador de 50,6% atómico de Cu. Esto puede ser visto claramente en la figura 2, en la cual la velocidad global de reacción se grafica como una función de la composición global metálica. Las composiciones globales metálicas están dadas en % atómico de Cu. Se utilizan tres concentraciones diferentes de propileno, representando regiones de concentración baja, intermedia y alta. Sorprendentemente, las velocidades globales de reacción no descienden mucho para catalizadores de alto contenido de Cu.

Las velocidades específicas de reacción (R_s en mol/m² Pt*min) se obtienen dividiendo las velocidades globales de reacción por el área superficial del platino, obtenida a partir de los volúmenes de hidrógeno adsorbidos. Los datos de la figura 1 se muestran en la figura 3 en términos de las velocidades específicas de reacción y muestran que la velocidad específica se incrementa con el aumento del contenido de cobre a través de la mayoría del intervalo de concentración de propileno considerado. Esto es relevante porque la velocidad específica de reacción es 0 para 100% de Cu.

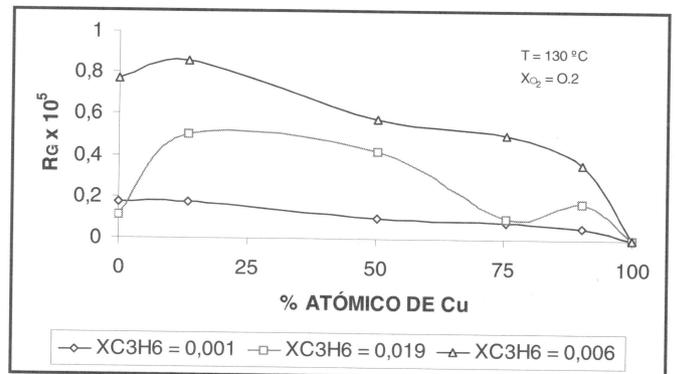


Figura 2. R_g vs. $\% ATÓMICO DE Cu$

Las velocidades específicas de reacción también se grafican como una función del % atómico de Cu. Este comportamiento se muestra en la figura 4 para una concentración de propileno de 1% en volumen en el alimento. Es interesante observar que para un catalizador con una composición alrededor de 90% atómico de Cu las velocidades específicas incrementan continuamente desde aquella para el catalizador con 0% atómico de Cu, hasta que alcanza el máximo y entonces se hace cero para el catalizador con un contenido de 100% atómico de Cu.

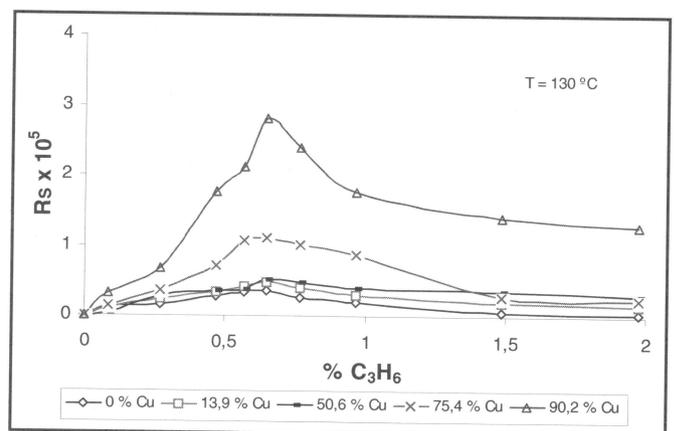


Figura 3. R_s vs. $\% C_3H_6$

La figura 5 muestra la gráfica de la velocidad global en función de la concentración de propileno para los tres catalizadores sinterizados: 13,9%, 50,6% y 90,2% atómico de Cu. Se puede notar que el catalizador con 13,9% de Cu exhibe la velocidad global más alta a través de todo el intervalo de concentración de propileno. Sin embargo, la diferencia de la velocidad global para los tres catalizadores sinterizados no es muy pronunciada.

Los datos cinéticos de la figura 5 se grafican en la figura 6 en términos de las velocidades específicas de reacción. En este caso, el catalizador con 90,2% atómico de Cu muestra una velocidad de específica más alta, en todo el intervalo de concentración de propileno, que los otros dos catalizadores sinterizados. De todas maneras, los tres catalizadores sinterizados muestran un máximo en la velocidad específica alrededor de la misma concentración de propileno: 0,7% de propileno. Se observa que la sinterización afecta al catalizador de 90,2% atómico de Cu favorablemente comparado con el de 50,6% atómico de Cu, para el cual hay más bien un decrecimiento marcado en la velocidad global cuando el catalizador es sinterizado.

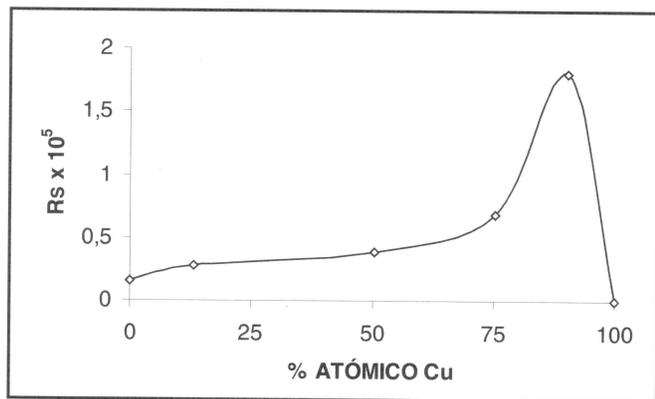


Figura 4. R_s Vs. % atómico de Cu

Existe un pequeño decrecimiento en la velocidad global para el catalizador de 13,9% de Cu sometido al proceso de sinterización; de otro lado las velocidades específicas se incrementan para los tres catalizadores sinterizados.

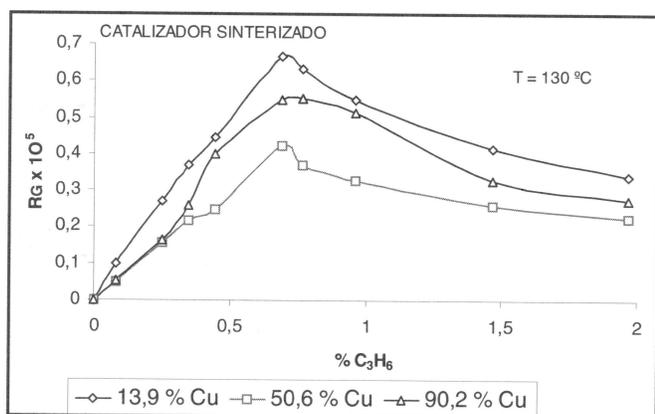


Figura 5. R_G Vs. % C_3H_6

Las figuras 7 y 8 muestran una comparación entre los catalizadores sinterizados y los no sinterizados, para composiciones de 13,9% y 90,2% atómico de Cu. Con respecto a las velocidades globales (figura 7), el catalizador no sinterizado de 13,9% de Cu exhibe una más alta velocidad que la del catalizador sinterizado de 13,9% de Cu a través de todo el intervalo de concentración de propileno estudiado. El comportamiento opuesto se observa para el catalizador sinterizado y no sinterizado de 90,2% atómico de Cu.

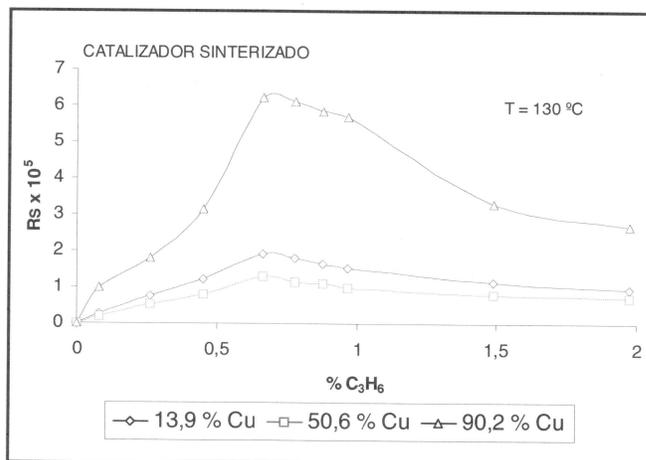


Figura 6. R_s Vs. % C_3H_6

Con respecto a las velocidades de reacción específicas (figura 8), el catalizador sinterizado permite una velocidad más alta que el catalizador no sinterizado para ambas composiciones.

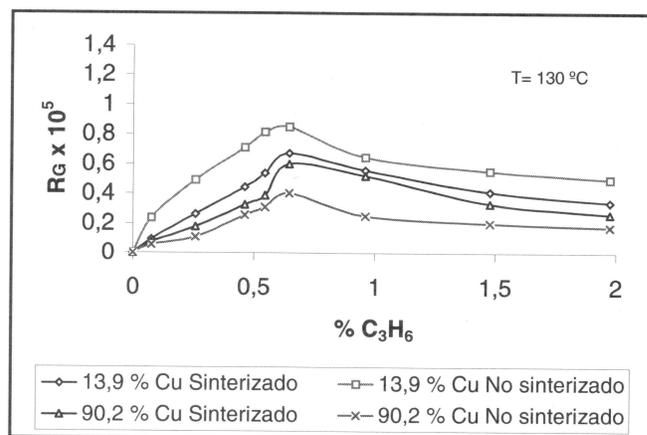


Figura 7. R_G vs. % C_3H_6

Las figuras 9 y 10 muestran las gráficas del logaritmo natural de las velocidades específicas versus el inverso de la temperatura absoluta para los catalizadores estudiados. Las energías de activación que son obtenidas de estas gráficas se presentan en el Cuadro 1.

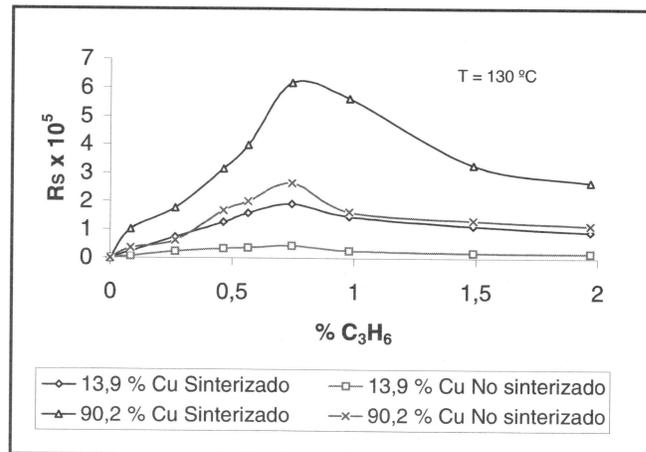


Figura 8. R_s vs. % C_3H_6

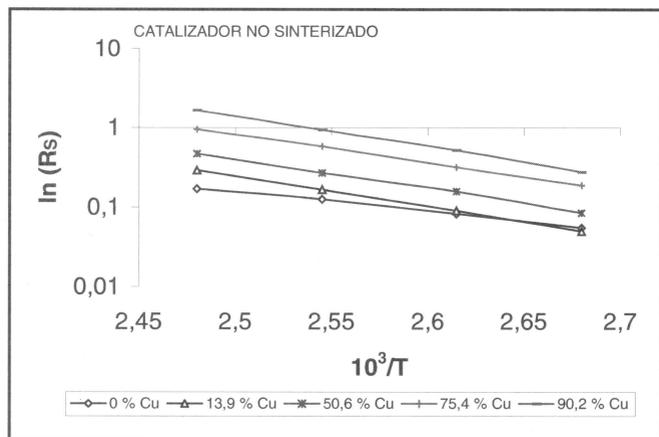


Figura 9. Ln (Rs) Vs. % $10^3/T$

Cuadro 1. Energías de activación. (kcal/mol)

Composición de la aleación			
% en peso	% atómico de Cu	Condición del catalizador	Energía de activación
Cu=0,Pt=100	0	Fresco	12
		Sinterizado	11
Cu=5,Pt=95	13,9	Fresco	18
		Sinterizado	17
Cu=25,Pt=75	50,6	Fresco	16
		Sinterizado	11
Cu=50,Pt=50	75,4	Fresco	17
		Sinterizado	12
Cu=75,Pt=25	90,2	Fresco	18
		Sinterizado	6

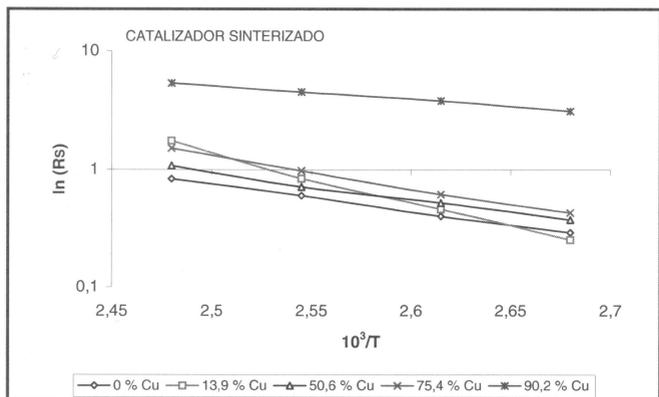


Figura 10. Ln (Rs) Vs. % $10^3/T$

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los aspectos cinéticos del sistema catalítico Pt-Cu soportados sobre γ -Alúmina para la oxidación de propileno tienen dos características de gran importancia; la primera de ellas, es el aumento generado en la velocidad de reacción global a las concentraciones más altas de propileno consideradas, con la introducción de cobre dentro del catalizador de platino. La segunda hace referencia, al incremento observado en la actividad específica para el catalizador sinterizado de una composición dada comparado con los catalizadores no sinterizados.

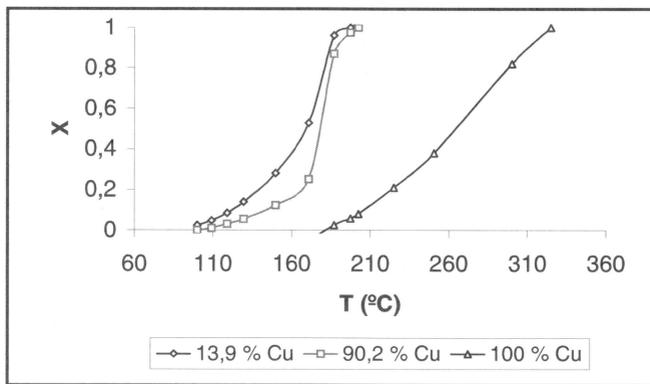


Figura 11. Conversion Vs Temperatura

Se da un máximo en la velocidad de reacción global cerca de una composición de 14% de Cu global, para concentraciones de propileno mayores de 0,5% en volumen aproximadamente.

Si se supone que hay segregación de los átomos de Cu en la superficie de las aglomeraciones bimetalicas, entonces el 14% atómico de Cu (global) correspondería a un 33% atómico de Cu como la composición superficial para la velocidad de reacción máxima. La composición superficial se calcula con base en la adsorción química de hidrógeno, bajo el supuesto que cada átomo superficial de platino adsorbe químicamente sólo un átomo de hidrógeno. Este resultado señala la existencia de un efecto electrónico en el cual la naturaleza química de la interacción entre un átomo superficial y sus vecinos afecta el enlace formado con la especie adsorbida. Otra observación que parece indicar la dirección de un factor electrónico, es que la velocidad de reacción por átomo de Pt superficial (velocidad específica) se incrementa con el aumento en el contenido de Cu del catalizador. Esto podría explicarse en términos de la contribución que los átomos de Cu darían a los átomos vecinos de Pt sobre la superficie de las aglomeraciones bimetalicas.

Una pequeña variación en la energía de activación es observada en los cuatro catalizadores bimetalicos (alrededor de 17 kcal/mol); sin embargo, su energía de activación es más alta que aquella para el catalizador soportado de platino puro (12 kcal/mol).

En el intervalo de composición del catalizador, con una energía de activación constante, las variaciones observadas en las velocidades de reacción pueden asociarse con los cambios en la entropía de activación. La entropía de activación debería entonces aumentarse a medida que la composición atómica superficial del Cu se incrementa. El aumento en la entropía de activación indica una probabilidad mayor de formación del estado activo sobre la superficie de la aleación que sobre el platino puro, probablemente debido a un incremento en la libertad rotacional o translacional de un intermedio de la reacción en el estado adsorbido.

Puesto que en la oxidación de propileno, a altas concentraciones de éste, se involucra la interacción entre el oxígeno adsorbido y el propileno adsorbido, es posible que la alta movilidad de las moléculas de propileno adsorbidas sobre la superficie metálica de las aleaciones sea la responsable del incremento de la velocidad específica de reacción.

El comportamiento catalítico puede ser explicado también desde el punto de vista del llenado de la banda electrónica **d**. La fuerza de enlace entre las moléculas adsorbidas (propileno y oxígeno) y el átomo superficial (platino) se supone que se modifica por los átomos de cobre vecinos, que contribuirían con sus electrones de la banda electrónica **s** a llenar las vacancias electrónicas de la banda electrónica **d** del platino. La reducción en el número de vacancias de la banda electrónica **d** del platino, implicaría un debilitamiento de la fuerza del enlace, propiciando así un catalizador con una actividad más alta.

Otro aspecto considerado aquí es el incremento en la actividad específica del catalizador cuando es sometido al proceso de pretratamiento por medio de la sinterización, para una composición dada de aleación. Este resultado sugiere la presencia de un efecto geométrico bajo el supuesto que, sometidos al efecto de la sinterización, los cristalitas metálicos soportados sobre la superficie del catalizador colapsan y generan cristalitas de mayor tamaño, indicando que la reacción se lleva a cabo más efectivamente sobre superficies planas.

BIBLIOGRAFÍA

1. ADAMS, C. R. y JENNINGS, T. J., *Journal of Catalysis*, Vol. 2, 1963, pp. 63.
2. _____ *Journal of Catalysis*, Vol. 3, 1964, pp. 549.
3. AL'KAEVA, E. M., ANDRUSHKEICH, T. V. y MESHCHERYAKOV, V. D., *Kinet. Katal.*, Vol. 32, 1991, pp. 1392.
4. BORESKOV, G. K., *et al.*, *Kinet. Katal.*, Vol. 24, No 3, 1982, pp. 755.
5. CANT, N. W., HICCKS, P. C. y LENNON, B. S., *Journal of Catalysis*, Vol. 54, 1978, pp. 372.
6. CARBALLO, L. M. y WOLF, E.E., "Crystallite size Effects during the Catalytic Oxidation of Propylene on Pt-Cu/g-Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, Vol. 53, 1978, pp. 366-373.
7. GRASSELLI, R. K. y SURESH, D. D., *Journal of Catalysis*, Vol. 25, 1972, pp. 273.
8. JERNINGAN, G. G. y SOMORJAI, G. A., "Carbon Monoxide Oxidation Over Three Different Oxidation States Of Copper: Metallic Copper, Copper (I) Oxide, and Copper (II) Oxide-A Surface Science and Kinetic Study", *Journal of Catalysis*, Vol. 147, 1994, pp. 567-577.
9. KUNG, Harold H. "Kinetic Analysis of a Generalized catalytic Selective oxidation Reaction", *Journal of Catalysis*, Vol. 134, 1992, pp. 691-701.
10. LOGAN, A. DAVID y PAFFETT, MARK T., "Steady-state CO Oxidation Kinetics over Pd(100) Single Crystal Surface and the c(2x2)-Sn/Pd(100) Bimetallic Surface Alloy", *Journal of Catalysis*, Vol. 133, 1992, pp. 179-190.
11. MONNIER, J. R. y KEULKS, G. W., *Journal of Catalysis*, Vol. 68, 1981, pp. 51.
12. SCHULZ, KIRK H. y COX, DAVID F., "Propene Oxidation over Cu₂O Single-Crystal Surfaces: A Surface Science Study of Propene Activation at 1 atm. And 300 K", *Journal of Catalysis*, Vol. 143, 1993, pp. 464-480.
13. VANDEN BUSSCHE, K. M. y FROMENT, G. F., "A Steady-State Kinetic Model For Methanol Synthesis and the Water Gas Shift on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 161, 1996, pp. 1-10.