

METAL EXPUESTO SOBRE ETA-ALUMINA IMPREGNADA
CON ACIDO CLOROPLATINICO

J. Hernández - E. Choren - A. Arteaga - D. Zambrano

Laboratorio de Superficies
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela.

RESUMEN

Se estudió la quimisorción de hidrógeno (HC), el título de oxígeno (OT) y el título de hidrógeno (HT) en sólidos de platino soportado sobre alúmina. Se procedió a estudiar asimismo, la confiabilidad de los métodos de quimisorción para la evaluación del porcentaje de metal expuesto. Se preparó bayerita; de alta pureza estructural, mediante hidrólisis controlada de isopropóxido de aluminio. Por calcinación de la bayerita se obtuvo eta-alúmina con la cual se prepararon, por impregnación con ácido cloroplatínico, 2 catalizadores, de 0.28 y 0.85% de Pt en peso.

Para las determinaciones de HC, OT, HT y el porcentaje de metal expuesto, se diseñó y construyó un sistema de reacción de pulsos acoplado a un cromatógrafo de gases de flujo dual con detector de conductividad térmica. La reproducibilidad de las determinaciones de HC, OT y HT fué

alta. Se pudo constatar asimismo que el porcentaje de metal expuesto disminuye cuando la temperatura de reducción aumenta siendo el tiempo de reducción importante para la reducción a alta temperatura.

ABSTRACT

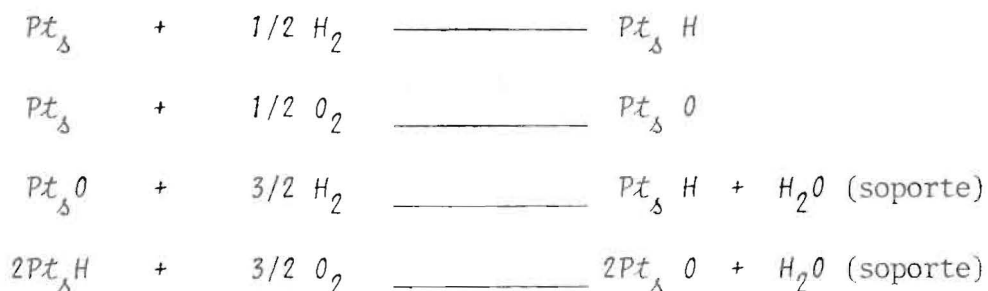
The hydrogen chemisorption (HC), oxygen titration (OT), and hydrogen titration (HT) in Platinum supported on alumina was studied. The reliability of the chemisorption methods for the determination of percentage exposed was also evaluated. Pure bayerite was prepared by controlled hydrolysis of aluminum isopropoxide. From the bayerite, of high structural purity, eta-alumina was obtained by calcination. With this alumina two catalysts were prepared, 0.28 and 0.85wt. % of Platinum.

To determine HC, OT, HT and the percentage exposed a pulse reaction system was designed and coupled to a dual flow gas chromatograph with thermal conductivity detector. The reproducibility of HC, OT and HT determinations was high. These results show also that the percentage exposed decreases with an increase in the reduction temperature. The reduction time is an important variable in the reduction process specially at high temperature.

INTRODUCCION

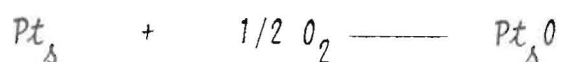
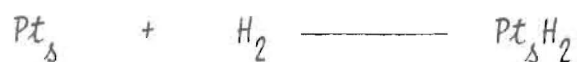
Los catalizadores a base de platino soportado sobre alúmina son ampliamente utilizados en la industria química. Actualmente se aplican industrialmente catalizadores con bajos contenidos de metal (0.3-1.0% en peso) y se tratan previamente de tal manera de obtener la máxima superficie metálica posible, dado que es ésta la que participa principalmente en las reacciones que interesan.

La determinación de la superficie metálica ha sido objeto de amplios estudios. Esta determinación puede ser efectuada mediante métodos físicos (Difracción de rayos X, microscopía electrónica, etc.) como también a través de técnicas de quimisorción. Entre estas técnicas se destacan el método de quimisorción estática de hidrógeno desarrollado por Spenadel y Boudart (1), la quimisorción de hidrógeno en pulsos de Gruber (2) y el método de titulación de oxígeno quimisorbido con hidrógeno de Benson y Boudart (3). Este último método se basa en las siguientes reacciones - superficiales:



Una de las principales dificultades con que tropiezan los métodos basados en técnicas de quimisorción radican en la necesidad de suponer una dada estequiometría para la quimisorción. Mears y Hansford (4) trabajando sobre platino soportado sobre sílice encuentran que las relaciones de quimisorción encontradas en el método de titulación por Benson y Boudart (3), (Oxígeno Quimisorbido (OC): Título de Hidrógeno (HT) = 1:3), corresponden más bien a una relación OC:HT = 1:4.

El esquema para la titulación propuesta por Mears y Hansford (4) es:



Hall y Wilson (5) analizando detalladamente el trabajo de Benson y Boudart (3) y Mears y Hansford (4) determinan que las variaciones detectadas en las relaciones estequiométricas de quimisorción dependen de los diversos tratamientos a los que ha sido sometido previamente al catalizador. No obstante las disparidades existentes en la estequiometría de la quimisorción se han hecho esfuerzos por normalizar estos métodos de tal forma que puedan ser utilizados de manera rutinaria en la caracterización de metales soportados (6,7).

El objetivo del presente trabajo es el de determinar el porcentaje de metal expuesto cuando se tratan bajo diversas condiciones de reducción catalizadores preparados por impregnación de eta-alúmina con ácido cloroplatínico.

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

Se preparó bayerita (trihidróxido de aluminio) por hidrólisis alcalina de isopropóxido de aluminio. La bayerita fué secada (110°C), pastillada, molida y tamizada para obtener partículas entre 0.180 - 0.250 mm. de diámetro. La bayerita se calcinó en aire a 750°C y el sólido resultante (eta-alumina), se utilizó como soporte. La pérdida de agua de la calcinación de bayerita fué de 2.92 moles de agua por mol de Al_2O_3 lo cual indica un contenido residual de $0.07 H_2O/Al_2O_3$. Los diagramas de difracción de rayos

X indicaron alta pureza estructural para la bayerita (8) y un diagrama difuso atribuible a eta-alúmina para el óxido calcinado a 750°C (8a). Las mediciones se llevaron a cabo, mediante la técnica de polvo, en un equipo Philips con cátodo de cobre y filtro de lámina de níquel, de modo de operar con la radiación monocromática Cu Kd (ASTM 4-0875).

Se prepararon 2 catalizadores (0.28 y 0.85% pt en peso), por impregnación del soporte con la concentración deseada de ácido cloroplátnico (H_2PtCl_6) en solución acuosa. Las muestras fueron evaporadas y secadas en aire a 110°C. El contenido de platino de cada muestra se determinó espectrofotométricamente, en un equipo Perkin Elmer de doble haz, usando la técnica del cloruro estannoso (9).

Se utilizó hidrógeno, oxígeno y argón, todos gases Linde Ultra High Purity (99.999%). El hidrógeno y el argón fueron purificados adicionalmente haciéndolos pasar a través de trampas para oxígeno y tamices moleculares.

II. TECNICAS DE QUIMISORCION

La instalación experimental para las mediciones de hidrógeno quimisorbido (HC), del título de oxígeno (OT) y de hidrógeno (HT) consistió de un sistema convencional en flujo acoplado a un cromatógrafo (Hewlett-Packard) de gases que utiliza un detector de conductividad térmica. Un esquema de la instalación experimental puede observarse en la figura No. 1. El reactor fué construído de vidrio Vycor (7 mm diámetro externo). El sistema experimental tenía válvulas emplazadas de tal manera que permitían trabajar sobre el catalizador en flujo contínuo de hidrógeno, oxígeno y argón para tratamiento. Asimismo el sistema permitía mediante una válvula de gas con un volúmen calibrado, las mediciones de volúmenes adsorbido de las determinaciones de HC, OT y HT.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales pueden observarse, para los catalizadores estudiados, en las tablas 1,2,3 y 4. Las cantidades adsorbidas en la

quimisorción de Hidrógeno (HC), título de oxígeno (OT) y Título de Hidrógeno (HT) están expresadas en milímetros a condiciones normales por gramo de catalizador (Nm³/g).

Consideremos la secuencia seguida en las determinaciones de HC, OT y HT a saber:

1. La superficie reducida y limpia de Pt/η Al₂O₃ se satura con hidrógeno determinándose HC.
2. Se hacen pasar pulsos sucesivos de oxígeno, reaccionando este con el hidrógeno quimisorbido (HC) formándose agua la cual se desplaza hacia el soporte y una parte lo reemplaza en la superficie metálica apareciendo en consecuencia oxígeno quimisorbido. El volumen total de oxígeno utilizado se identifica como OT.
3. Pulsos posteriores de hidrógeno reemplazan al oxígeno sobre la superficie luego de formar agua que se desplaza hacia el soporte quedando hidrógeno quimisorbido, sobre el metal superficial. El volumen total de hidrógeno consumido en esta operación lo denominamos HT.

Las etapas 2 y 3 se repiten varias veces como puede observarse en las tablas 1 a 4.

Si las reacciones que ocurren en las etapas 2 y 3 no fueran cuantitativas, su repetición alternada no arrojaría resultados reproducibles. Por otra parte, la relación entre los títulos de hidrógeno (HT) y oxígeno (OT) debe ser la del agua, independientemente del valor supuesto para H/Pt_s y O/Pt_s:

Si HC es el volumen de hidrógeno adsorbido sobre el catalizador, el volumen OT deberá descomponerse en 2 términos: HC/2 que es la cantidad necesaria para formar agua con el hidrógeno quimisorbido y OC que es el volumen retenido por la superficie. cuando luego se determina HT, el volumen asociado a la formación de agua será 2 OC y la parte retenida seguirá siendo HC. Luego se tiene:

REFERENCIAS

- [1] SPENADEL, L., BOUDART, M., : "*Dispersion of Platinum on Supported catalysts*", J. Phys. Chem. 64, 2, 204 - 207 (1960).
- [2] GRUBER, H.L., : "*Chemisorption Studies on Supported Platinum*", Anal. Chem. 34, 13, 1828 (1962).
- [3] BENSON, J.E., BOUDART, M., : "*Hydrogen-Oxygen Titration Method for the Measurement of Supported Platinum Surface Areas*", J. Cat. 4, 704-710 (1965).
- [4] MEARS, D.E., HANSFORD, R.C., : "*The Stoichiometry for Hydrogen Titration of Oxygen on Supported Platinum*", J. Cat. 9 125-134 (1967).
- [5] WILSON, G.R., HALL, W.K., : "*Hydrogen and Oxygen Chemisorption on Alumina and Zeolite-Supported Platinum*", J. Cat. 17, 190-206, (1970).
- [6] PRASAD, J., MENON, P.G., : "*Factors Influencing the Determination of metal dispersion on Supported Pt Catalysts by the Gas Chromatographic Pulse Technique*", J. Cat. 44, 314-317, (1976).
- [7] CARBALLO, L., SERRANO, C., WOLF, E.E., CARBERRY, J.J., : "*Hydrogen Chemisorption Studies on Supported Pt Using the Flow Technique*", J. Cat. 52, 507-514, (1978).
- [8] STUMPF, H.C., NEWSOME, J.W., HEIVER, H.W., RUSSELL, A.S., : "*Alumina Properties*", Technical Paper No. 10, II Rev., Pag.8, Aluminum Company of América (ALCOA). Pittsburg, Pennsylvania (1960). ASTM Powder X-Ray Data File.
- [9] SANDELL, E.B., : "*Chemical Analysis*" , Vol. 3, Third Edition, Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
- [10] PARASAD, J., MURTHY, K.R., MENON, P.G., : "*The stoichiometry of Hydrogen-Oxygen Titration on Supported Platinum Catalysts*", J. Cat. 52, 515-520, (1978).

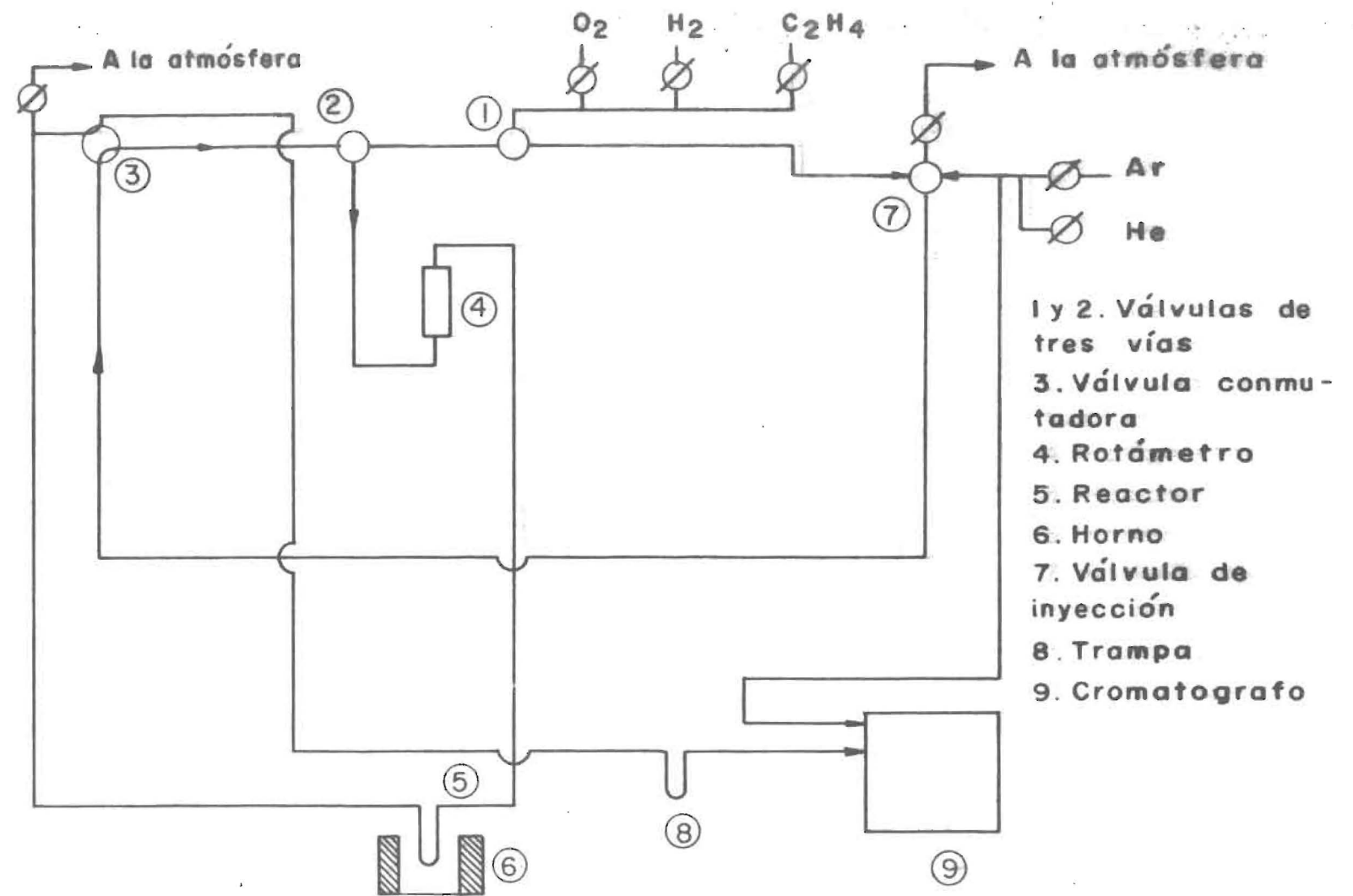


Figura N° 1 - Esquema de la instalación en flujo utilizada para experiencias en pulso de quimisorción y desorción con programación de temperatura (TPD)

TABLA N° 2

DETERMINACIONES DE PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO
 Cat. 0.28 % en peso Pt/ η Al₂O₃
 Muestra N° II, 0.201 g

CONDICIONES DE REDUCCION		Nml/g catalizador	VALOR DE TITULO Nml/g de catalizador		METAL EXPUESTO
Tiempo(h)	Tem (°C)	HC	HT	OT	
1	700	0.0336	0.168	0.0993	0.21
			0.157	0.106	0.33*
				0.112	
2	700	0.0357	0.212	0.0979	0.22
			0.230	0.106	0.48*
				0.112	
3	700	0.0099	0.167	0.0915	0.06
			0.192	0.126	0.40*
				0.104	
6	700	0.00075	0.188	0.0943	0.005
			0.199	0.0956	0.41*
				0.101	

* Dispersión calculada sobre la base de resultados finales HT-OT

TABLA N° 1

DETERMINACIONES DE PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO
 Cat. 0.28 % en peso Pt/ η Al₂O₃
 Muestra N° 1. 0.202 g

CONDICIONES DE REDUCCION		Nml/g catalizador	VALOR DE TITULO Nml/g de catalizador		METAL EXPUESTO	
Tiempo(h)	Tem (°C)		HC	HT		OT
1	300	0.131		0.337	0.135	0.82
				0.361	0.168	0.75*
					0.154	
2	300	0.134		0.352	0.175	0.83
				0.335	0.179	0.70*
					0.161	
3	300	0.104		0.350	0.143	0.65
				0.390	0.164	0.81*
					0.153	
7	500	0.0366		0.241	0.095	0.19
				0.239	0.101	0.50*
					0.111	
8	500			0.213	0.109	0.23
				0.228	0.106	0.50*
				0.240	0.111	

* Dispersión calculada sobre la base de resultados finales HT-OT

TABLA N° 3

DETERMINACIONES DE PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO
 Cat. 0.85 % en peso Pt/ η Al₂O₃
 Muestra N° III, 0.201 g

CONDICIONES DE REDUCCION		Nml/g catalizador	VALOR DE TITULO Nml/g de catalizador		METAL EXPUESTO
Tiempo (h)	Tem (°C)		HT	OT	
1	300	0.176	0.955	0.465	0.36
				0.483	
			0.846	0.454	
2	300	0.165	0.943	0.470	0.34
			0.890	0.477	0.61*
3	300	0.155	0.996	0.474	0.32
			0.939	0.493	
			0.889	0.466	0.58*
			0.840	0.439	
6	300	0.150	0.955	0.487	0.31
			0.932	0.481	0.6*
			0.868	0.457	
6	500	0.0431	0.765	0.441	0.089
			0.928	0.459	0.65*
			0.941	0.458	

* Dispersión calculada sobre la base de resultados finales HT-OT

TABLA N° 4

DETERMINACIONES DE PORCENTAJE DE METAL EXPUESTO

Cat. 0.85 % en peso PtAl₂O₃
 Muestra N° IV, 0.9798 g

CONDICIONES DE REDUCCION		Nml/g catalizador	VALOR DE TITULO Nml/g de catalizador		METAL EXPUESTO
Tiempo(h)	Tem (°C)		HC	HT	
2	300	0.189	0.749	0.352	0.39 0.53*
			0.759	0.336	
			0.766	0.352	
3	300	0.169	0.658	0.314	0.35 0.44*
			0.666	0.316	
			0.646	0.307	
6	300	0.192	0.675	0.323	0.39 0.46*
			0.685	0.326	
			0.667	0.317	
1	500	0.183	0.657	0.316	0.38 0.51*
			0.710	0.336	
			0.736	0.342	
2	500	0.190	0.664	0.322	0.39 0.51*
			0.724	0.339	
			0.749	0.342	
3	500	0.190	0.672	0.320	0.39 0.51*
			0.727	0.342	
			0.747	0.349	
6	500	0.159	0.675	0.326	0.33 0.51*
			0.726	0.342	
			0.748	0.349	
3	750	0.0786	0.514	0.263	0.16 0.40*
			0.564	0.271	
			0.465	0.274	
			0.586	0.283	

* Igual que para las tablas anteriores

TABLA N° 5

COMPARACION DE LA RELACION HT/OT OBTENIDAS
POR DIVERSOS AUTORES Y EL PRESENTE TRABAJO

FUENTE	VALOR MEDIO	DESVIACION TIPO	DESVIACION MAXIMA
MUESTRA I	2.22	0.22	2.22 + 0.32 - 0.35
MUESTRA II	2.07	0.30	2.07 + 0.10 - 0.59
MUESTRA III	1.94	0.10	1.94 + 0.16 - 0.21
MUESTRA IV	2.10	0.10	2.10 + 0.16 - 0.4
PRASAD Y MENON	2.04	0.19	2.04 + 0.21 - 0.67
CARBERRY Y CARBALLO	1.56	0.10	1.56 + 0.22 - 0.07
CARBERRY Y CARBALLO	1.53	0.08	1.53 + 0.02 - 0.07