

Oxidación completa del Tolueno en presencia de monolitos catalíticos con Platino

Marcos Rosa-Brussin^{1*}, Igzobel Castro Salazar¹, Alexander Torres¹
y Humberto Rojas²

¹Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. ²Centro de Microscopía Electrónica.
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Apartado 47102.
Caracas 1041, Venezuela.

Recibido: 08-11-00 Aceptado: 31-05-01

Resumen

Se prepararon monolitos catalíticos optimizando el contenido de platino presente en la superficie de las paredes de los canales del Monolito (M), para lo cual se varía el método de impregnación acostumbrado, es decir, acortando el tiempo hasta lograr un valor de compromiso entre concentración metálica superficial y tamaño adecuado de los microcristales de platino. Los sólidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y por adsorción de N₂. La actividad oxidativa fue determinada con el Compuesto Orgánico Volátil (COV), tolueno. Se estudia la influencia de la temperatura de reacción, caudal de reactantes, concentración en fase gaseosa del COV y contenido de Pt, en la actividad de los catalizadores.

Palabras clave: COV; monolitos catalíticos; oxidación; platino; tolueno.

Complete catalytic oxidation of Toluene over Platinum monoliths

Abstract

Catalytic monoliths (M) with an optimal platinum content present on the surface of the channels were prepared through a modified method of impregnation. The ratio of metallic surface concentration to an adequate size of the platinum microcristals was optimized by decreasing the impregnation time. Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Nitrogen Adsorption were used to characterize the catalyst. Toluene was used as the model compound of Volatile Organic Compound (VOC) for oxidative activity tests. The influence of reaction temperature, reactants flow, gas-phase toluene concentration and platinum content on catalyst activity was studied.

Key words: Catalytic monoliths; oxidation; platinum; toluene; VOC.

Introducción

El Tolueno es representativo de la familia de alquilbencenos que forman parte de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV),

y que constituyen la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales. De los 189 compuestos regulados bajo la "Clean Air Act Amendment" en 1990, 156 son COV. Se definen los COV, como "distintos

* Autor para la correspondencia. Fax: 0212 6934977 / 0212 6052136

del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”.

El empleo de convertidores catalíticos con monolitos en forma de panal de abeja ha venido tomando cada vez más importancia en los procesos de transformación y depuración de gases. Estos materiales presentan una serie de características ventajosas (1, 2):

- El paso de los gases a su través se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- El catalizador presenta una gran superficie geométrica por unidad de peso o de volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme con bajos valores de dispersión axial.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos por ser muy reducida la transmisión de calor radial.
- Evitan prácticamente las limitaciones causadas por fenómenos de difusión interna, debido al pequeño espesor de las paredes de la estructura del catalizador-monolito.
- Evitan o reducen los problemas causados por taponamientos o por formación de canales preferentes.

Los metales nobles y los óxidos metálicos son usados como catalizadores en los procesos de combustión (3-8). El Pt en particular tiene muy buena actividad catalítica en la oxidación total de un gran número de COVs (8-10).

En el presente trabajo, continuación de uno anterior en el que se prepararon diversos monolitos (M) a partir de materias primas comunes (10), se parte de un M de alúmina/arcilla el cual fue impregnado con una solución acuosa de una sal de platino. Este último elemento resultó estar ampliamente distribuido en el interior de los poros

de las paredes que conforman los canales del M catalítico. Se intenta ahora sintetizar el catalizador de Pt modificando el método de preparación con el objeto de que el metal se encuentre ubicado lo más externo sobre la pared interna.

Parte Experimental

Preparación del catalizador

Se prepara un soporte de platino constituido por una mezcla pastosa de arcilla y alúmina, con forma geométrica de panal de abeja que denominaremos Monolito (M). El monolito es secado y calcinado en presencia de aire a 500°C. A continuación se impregna con una solución acuosa de ácido cloroplátnico de dos maneras:

- a) Impregnación incipiente por 30 minutos (II);
- b) Impregnación incipiente por 12 horas (I)

obteniéndose así dos catalizadores de Pt/M con 0,21% y un tercero con 0,45% Pt preparado por el método (II).

Métodos e instrumentos

La arcilla está constituida fundamentalmente por una mezcla de vermiculita, clorita, cuarzo, moscovita y plagioclasa determinados por DRX con un difractómetro marca Philips, radiación de $\text{FeK}\alpha$.

La composición química másica de los materiales empleados para la fabricación de los M, fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). El contenido másico de los M fue determinado por Espectroscopía de emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICPAES). El área superficial fue medida por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET.

La actividad catalítica fue determinada en un sistema dinámico de flujo continuo con un reactor de vidrio del tipo integral (10), donde se podía introducir un trozo de

M cortado de acuerdo con el diámetro del reactor, Figura 1. El espacio por encima y por debajo del lecho catalítico (aprox. 2 g) fue llenado con CSi lo que permite homogeneización en el flujo y en el precalentamiento de los reactantes.

El análisis de reactivos y productos de reacción se efectuó en un cromatógrafo de gases, marca Hewlett Packard, modelo HP 6890, con doble detección: TCD y FID.

Se emplearon dos columnas empacadas y una columna capilar: Hayasep Q, 3,5 mm; Tamiz molecular 13 x 0,3 mm, Fenil-metil Siloxano/ Al_2O_3 /KCl 30 m.

La presión parcial de reactivo era fijada mediante un saturador sumergido en una mezcla frigorífica, a través del cual se hacía burbujear aire.

Resultado y Discusiones

En la Tabla 1 se representan las características del soporte y de los catalizadores monolitos de Pt.

Metales en la superficie del monolito

El M es cortado longitudinalmente como se indica en la Figura 1.

Mediante la técnica EPMA-EDAX se analizó la zona plana para los catalizadores I y II con 0,21% Pt/M. El objetivo era ver la posible influencia del tiempo de impregnación en la distribución del Pt, es decir, se pretendía controlar y analizar la difusión de los iones del Pt hacia el interior de la pared del M.

De existir un control difusional en la penetración de los iones hacia el interior de los poros de M, debería ser posible orientar preferentemente la migración de los iones del metal precursor, reduciendo el tiempo de impregnación, de modo que la penetración fuese lo más limitada posible hacia el interior del poro.

La Figura 2 muestra un análisis EDAX típico de un área del catalizador de 500 μm de lado. A continuación se calcula la relación de señales Pt/Fe en zonas diferentes del M como se indica en la ilustración. Se trata aquí del sólido preparado por el método II.

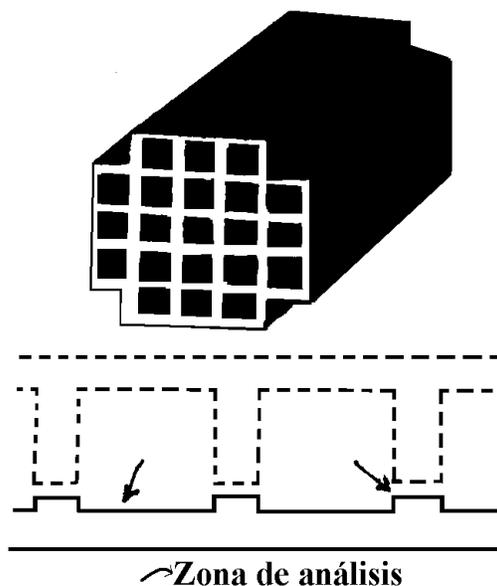


Figura 1. Sección transversal lateral del M y zona de análisis.

Tabla 1
Características del soporte y de los catalizadores

	M (A+Al)	0,21% Pt (I)	0,21% Pt (II)	0,45% Pt (II)
Proporción (p/p)	70/30	-	-	-
Calcinación ($^{\circ}\text{C}$)	500	500	500	500
Area BET (m^2/g)	112	116	113	110
Diámetro de los canales (mm)	2	2	2	2
Peso de M (g)	1,12	1,33	1,37	1,35

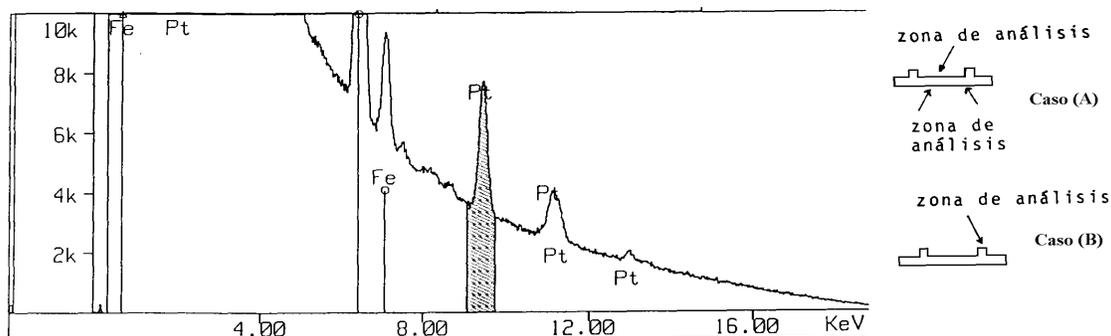


Figura 2. Análisis EDAX del M (II).

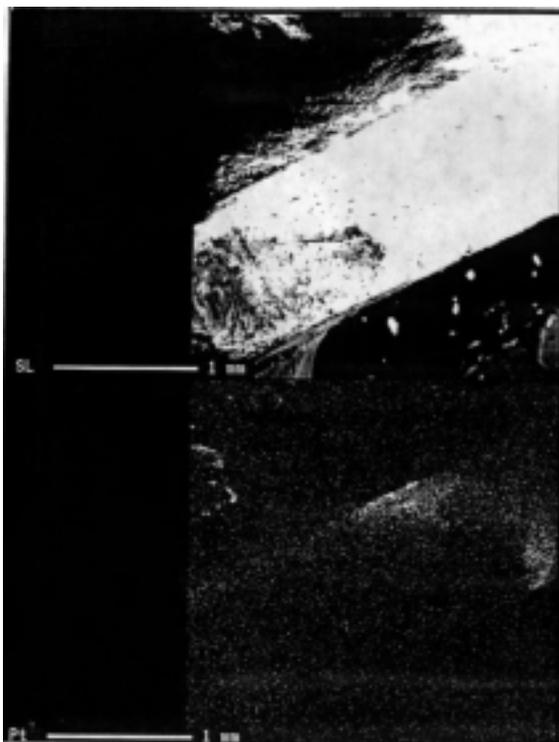


Figura 3. Microfotografía del catalizador de 0,21% Pt/M (I). Parte interna de la pared.

La comparación de los valores obtenidos de la relación Pt/Fe, es decir, de 0,23 en el caso (A) versus 0,03 en el caso (B), muestra una diferencia de aproximadamente un factor de ocho. Este hecho infiere una mayor presencia relativa del Pt en la superficie de la pared en comparación con el interior de la misma.

Estos resultados indican claramente que el objetivo propuesto se logró, es decir, preparar un catalizador que presentase la mayor concentración de fase activa expuesta superficialmente para la mejor interacción con los reactantes.

La Figura 3 muestra el análisis en la parte interna de la pared del catalizador de 0,21% Pt/M (I). La microfotografía de arriba muestra la morfología del catalizador obtenida por las señales emitidas por los electrones secundarios de todos los elementos que están presentes en la superficie, y en la foto de abajo solamente se obtienen las señales (rayos X) emitidas por el platino. En esta última, se observa una acumulación del platino dentro de la pared, y en la zona plana (la parte de arriba de esta microfotografía) se muestra una buena dispersión de la fase activa.

La Figura 4a muestra una ampliación de la microfotografía de electrones secundarios en la zona plana de la pared del catalizador 0,21% Pt/M (II). En la Figura 4b se puede observar claramente la dispersión que presenta el platino sobre el monolito.

La Tabla 2 resume el análisis estadístico que se realizó sobre las Figuras 3 y 4. Aquí se supuso que la forma de las partículas de platino era circular.

Estos resultados indican que en el catalizador del método II hay 3,6 veces más platino presente que en el del método I, y

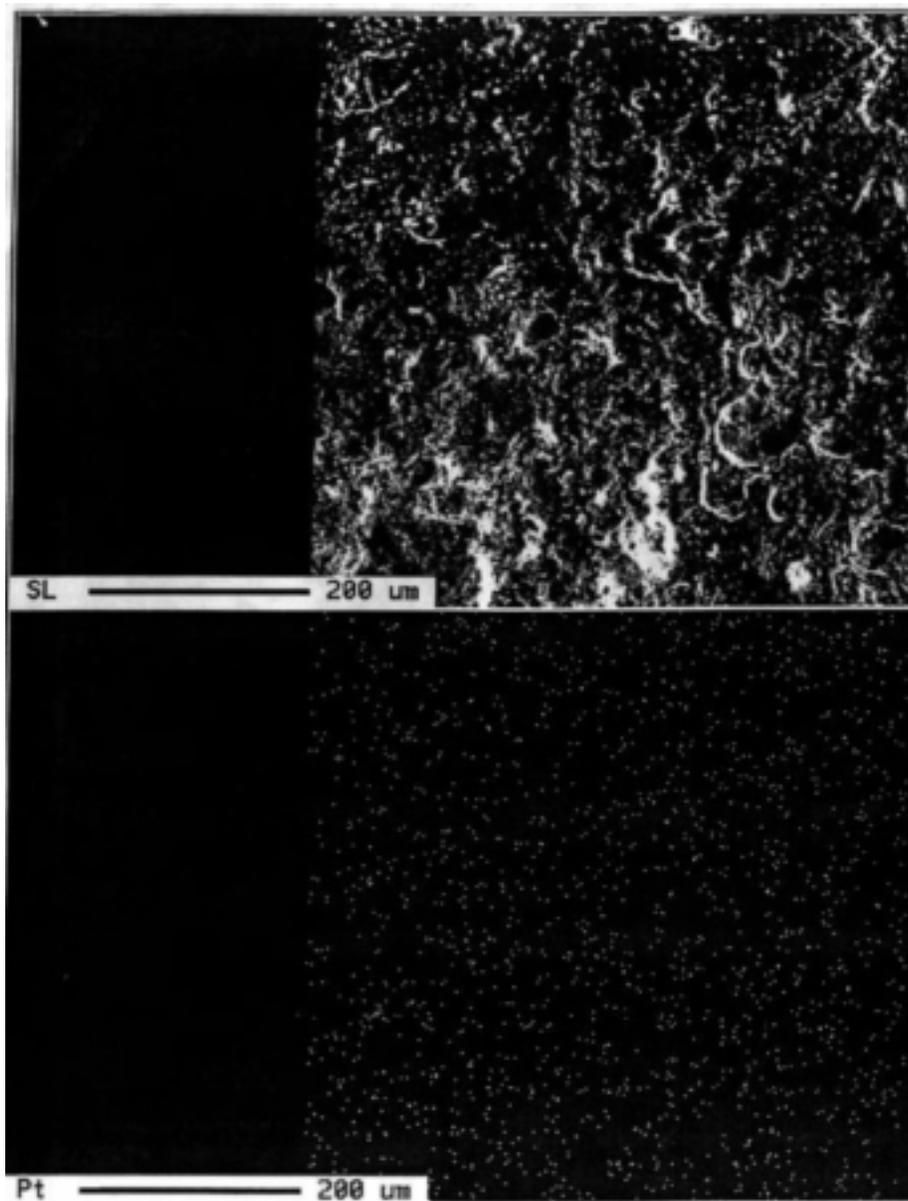


Figura 4. (a) y (b) muestra respectivamente la ampliación de la microfotografía en la zona plana.

Tabla 2
Características del platino en los dos catalizadores

Catalizador Pt/M	0,21% Partícula por área de catalizador (P/mm ²)	Diámetro de partícula (μm)	Área de una partícula de Pt (μm ²)	Área de Pt/área de Catalizador x 10 ⁻² (mm ² /mm ²)
(I)	1259	2,5	4,9	0,62
(II)	5035	2,8	6,0	3,0

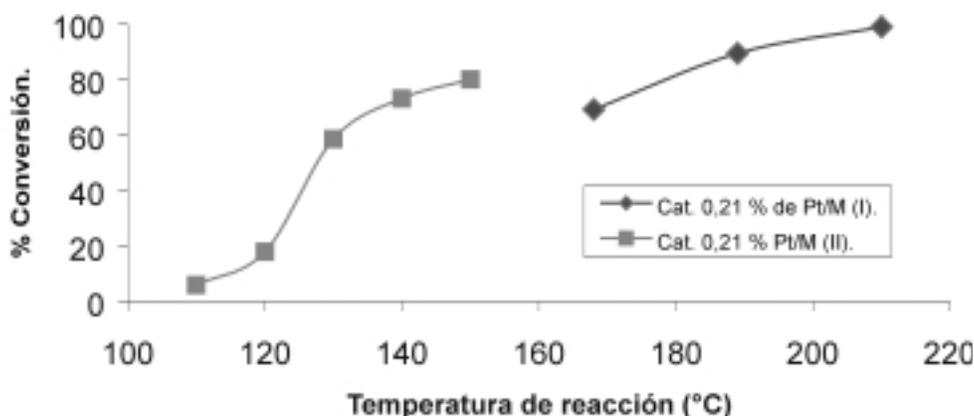


Figura 5. Reacción de oxidación del Tolueno. Catalizadores de 0,21% Pt/M.

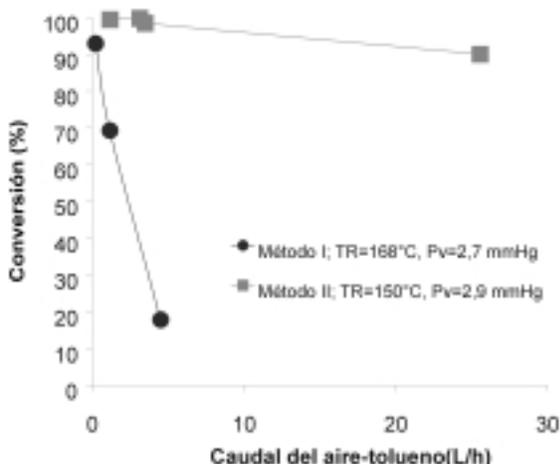


Figura 6. Comportamiento de la conversión frente al caudal para diferentes catalizadores.

también nos dice que el área del platino expuesto del catalizador del método II es 5 veces mayor que el área expuesta del catalizador del método I.

Actividad del monolito sin Pt

Por debajo de 210°C no se observa descomposición del Tolueno en presencia del relleno CSI y de M sin Pt.

Actividad catalítica de Pt/M

Influencia de la temperatura de reacción: La Figura 5 muestra la conversión de dos catalizadores de 0,21% de Pt/M, obtenidos por métodos diferentes, en función de la

temperatura de reacción. En el catalizador del método I se trabajó con un caudal de 1,17 L/h y una presión de vapor de Tolueno de 2,66 mmHg y en el método II con un caudal de 25,58 L/h con una presión de vapor de 3,05 mmHg.

Los productos de la reacción de oxidación fueron CO_2 y H_2O .

El catalizador preparado según el método II presentó mayor actividad a una temperatura baja y en condiciones más severas que en la del catalizador del método I. Esto nos dice que la fase activa del primero estaría más expuesta o más superficial que la del segundo, lo cual implica que el COV tiene que difundirse menos en el primero que el segundo catalizador.

A temperaturas bajas quien controla la velocidad del proceso total de oxidación es la temperatura mientras que a temperatura moderada controla la difusión interna del monolito. Es decir, en el catalizador del método I la velocidad del proceso total estaría controlada por la difusión interna y en el catalizador del método II el control viene regido por la temperatura.

Estudio de la influencia del caudal del tolueno: La Figura 6 muestra el porcentaje de conversión del tolueno frente al caudal. Se operó con los catalizadores de 0,21% Pt/M preparados por los diferentes métodos.

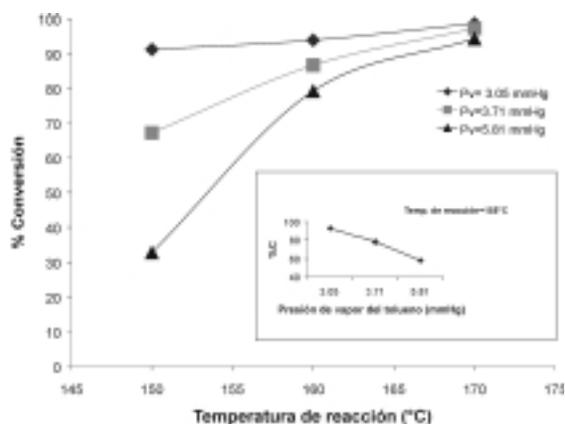


Figura 7. Conversión frente a la temperatura de reacción y presión de vapor.

El catalizador del método I trabajó bajo una presión de vapor de 2,66 mmHg y una temperatura de reacción de 168°C y el catalizador del método II con una presión de vapor de 2,85 mmHg y una temperatura de reacción de 150°C.

A pesar de que el catalizador del método I esté expuesto a condiciones más favorables (menor presión de vapor y mayor temperatura de reacción) que el del método II, presenta una baja actividad a caudales bajos (≈ 5 L/h).

Influencia de la presión parcial del tolueno: En la Figura 7 se observa el comportamiento de la conversión frente a la temperatura de reacción y frente a la presión de vapor. Se utilizó un catalizador de 0,21% Pt/M (II) con un flujo de aire constante de 2,03 L/h.

A bajas temperaturas, 150°C, hay una marcada diferencia en la conversión a las tres presiones de vapor del tolueno, cuando la temperatura de reacción es de 170°C, la conversión a las tres presiones es cercana al 100% de transformación.

En el recuadro interior de la figura se puede observar el comportamiento de la conversión frente a las presiones de vapor. Se observa que hay una caída pronunciada

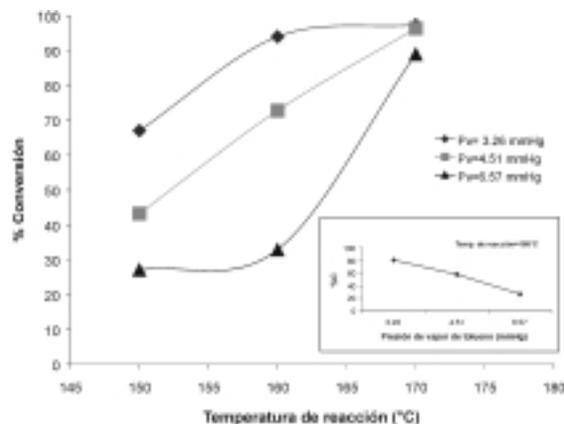


Figura 8. Conversión frente a la presión de vapor del Tolueno.

de la conversión para pequeñas variaciones de la presión; esto puede ser debido a la competencia entre el oxígeno y el tolueno por los mismos sitios activos del catalizador. Resultado éste que se correspondería a un modelo cinético de adsorción competitiva del tipo Langmuir-Hinselwood, característico de los sistemas catalíticos redox (11).

Este comportamiento también se observa en la Figura 8, donde el catalizador era de 0,45% Pt/M (II). El caudal fijado era de 2,03 L/h.

Influencia del contenido metálico en la actividad catalítica: En la Figura 9 se exhibe la conversión de tres catalizadores con distintos contenidos de Pt en función del caudal de los reactantes Tolueno + Aire. En el recuadro interior se muestra para dos valores de caudal (2 y 23 L/h) como evoluciona la actividad de oxidación de Pt/M en función del contenido de Pt. Para 0,21% de Pt, independientemente del valor del caudal de los reactantes, se alcanzan transformaciones elevadas del hidrocarburo, mientras que a contenidos de Pt < 0,21%, las diferencias de actividad son marcadas sobre todo cuando el tiempo de contacto de los reactantes es relativamente corto, es decir a flujo elevado (23 L/h).

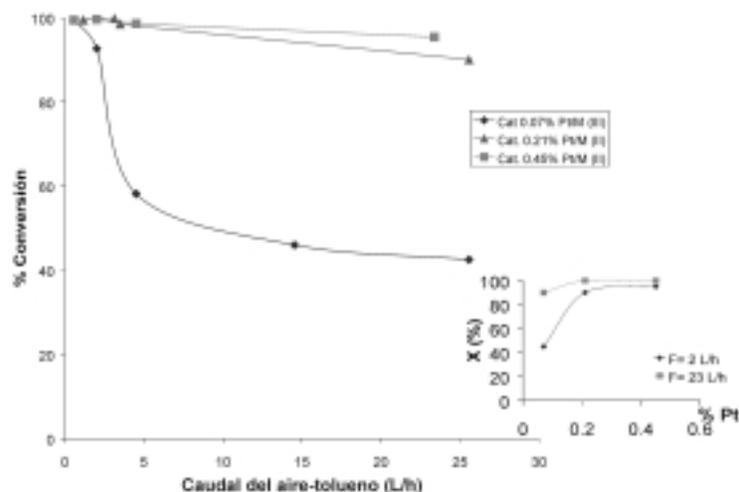


Figura 9. Resultados de los diferentes métodos de preparación.

Tabla 3
Actividad catalítica

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión (%)	LHSV (h ⁻¹)
M	200	0	300
0,07% Pt/M (III)	170	98	300
0,21% Pt/M (I)	150	100	300
0,21% Pt/M (II)	190	95	1.500
0,45% Pt/M (II)	170	95	34.000

Presión parcial y concentración de reactivo: Tolueno: 2,7 mm (3.900 ppm). LHSV: Velocidad espacial horaria lineal.

En la Tabla 3 se resume los resultados de actividad de los catalizadores estudiados.

Se observa muy buena actividad para la oxidación de tolueno trabajando a 190°C y LHSV: 1500 h⁻¹, con monolitos que contienen 0,21% de Pt. Si se desea purificar el aire de un ambiente de trabajo donde se requiera remover mayores volúmenes, esto es posible de lograr trabajando con el doble del contenido de Pt (0,45%) aún a una velocidad espacial de 34.000 h⁻¹. Este objetivo también es lograble aumentando la longitud del lecho catalítico, manteniendo fija la composición de Pt.

Conclusiones

El presente estudio permitió optimizar el método de preparación del catalizador de

platino soportado sobre el monolito de arcilla-alúmina, donde se logra depositar de la manera más adecuada sobre las paredes de los canales de M, la fase activa metálica, es decir, lo más cercano a la superficie de los canales del soporte. De este modo la transformación oxidativa del tolueno se logra de manera casi completa aun operando a caudales relativamente elevados.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONICIT y al CONIPET por los financiamientos recibidos a través de los proyectos S1-96001293 y 97003734 respectivamente, a Pedro Ávila y Jesús Blanco del CSIC de España y a la Organización Iberoamericana CYTED (Subprograma V).

Referencias Bibliográficas

1. CYBULSKI A., MOULIJN J.A. *Cat Rev Sci Eng* 36: 179, 1994.
2. AVILA P. Métodos catalíticos de descontaminación ambiental. *I Jornadas Iberoamericanas de Catálisis Ambiental*, Ed. CYTED, Madrid (España), pp. 1-18, 2000.
3. SPIVEY J.J. *Ind Eng Chem Res* 26: 2165, 1987.
4. MAZZARINO I., BARRESI A.A. *Cat Today* 17: 335, 1993.
5. HERMIA J., VIGNERON S. *Cat Today* 17: 349, 1993.
6. IMAURA S. *Cat Today* 11: 547, 1992.
7. BLANCO J. *Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la región Iberoamericana*, Ed. CYTED, Madrid (España), pp. 31-78, 1998.
8. BOND G.C. *Catálisis by Metals*, Ed. A.P., London (UK), 1962.
9. THOMAS C.L. *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Cap XII, Ed. A.P., London (UK), pp. 108, 1970.
10. ROSA-BRUSSIN M., CORREDOR J., ROJAS H., ROJAS C., AVILA P. *Revista Soc Venez Cat* 13: 46-56, 1999.
11. ROSA-BRUSSIN M. Etude de l'oxydation du propene sur des oxydes de Mo, V, et Ce déposés sur alumines et sur silice (Tesis Doctoral), Universidad Claude Bernad, Lyon (Francia), n° ordre: 587, 21 Dic., 1970.