

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA PREPARACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE PALADIO SOPORTADO EN GAMMA ALÚMINA EN UNA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE UN ALCOHOL

GRUPO DE INVESTIGACIÓN: DETECAL
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN: ENERGÍA
INVESTIGADORA: DIANA C. BOTIA¹
COINVESTIGADORES: GABRIEL CAMARGO²
JUAN C. MORENO³

RESUMEN

Se analizó el efecto del tiempo de impregnación y estado previo del soporte en la distribución del Pd/ γ -Al₂O₃ preparado mediante la técnica de impregnación considerando dos tiempos (1 y 5 horas) y variando el estado previo (húmedo y seco). Se caracterizó el soporte y los catalizadores antes y después de usarlos en un reactor de lecho empacado (PBR) para la oxidación parcial del Isopropanol a una temperatura de 180 °C y dos factores de tiempo W/F_{AO} (15 y 8 gcat/mol/h). Las técnicas de caracterización usadas fueron Difracción de Rayos X (XRD), área superficial por el método BET, y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), entre otras. Los productos de la reacción fueron cuantificados mediante Cromatografía de Gases. Se obtuvieron distribuciones uniforme y cáscara de huevo, se usaron catalizadores uniformes activados por reducción y calcinación.

PALABRAS CLAVE

Catalizadores Paladio, Distribución, Impregnación, Soporte Alúmina.

ABSTRACT

This work analyzes the effect of the time of impregnating and previous state of the support in the distribution of Pd/ γ -Al₂O₃ prepared by impregnation method varying time between 1 and 5 hours and considering two previous states (wet and dry). The characterization of the support and the catalysts and after using them in a PBR for the partial oxidation of the Isopropanol to a temperature of 180 °C and two time factors W/F_{AO} (15 and 8 gcat/mol/h) was made by means of techniques like X-Ray Diffraction (XRD), superficial area by BET method, Scanning Electron Microscopy (SEM), among others. The products of the reaction were quantified by means of Gas Chromatography. Uniform and Egg shell distributions were obtained, uniform catalysts activated by reduction and calcination were used.

KEY WORDS

Palladium Catalysts, Distribution, Impregnation, Alumina Support.

Fecha de recepción del artículo : Agosto 28 de 2009
Fecha de aceptación del artículo: Septiembre 30 de 2009

- 1 Ing. Química. M Sc. Universidad de los Andes. Grupo de Investigación de desarrollo de productos y procesos (GDPP).
- 2 Ing. Químico M Sc Universidad Libre Ingeniería Mecánica.
- 3 Ph.D. Universidad de los Andes. Director del Grupo de Investigación de Sólidos Porosos y Calorimetría (GSPC).

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los procesos en la industria química se llevan a cabo con la intervención de catalizadores, los cuales permiten el desarrollo de las reacciones químicas de una manera más eficiente en cuanto a rapidez, calidad, productividad y obtención de rendimiento. Debido a esto, surge el interés en el desarrollo de nuevos catalizadores y en la optimización de las rutas de síntesis.

El paladio como especie activa en catalizadores tiene aplicación en reacciones de oxidación parcial de alcoholes para producir productos de valor agregado como aldehídos y cetonas. Un ejemplo es la producción de acetona a nivel industrial la cual puede ser realizada por medio de la oxidación parcial del isopropanol.

Los catalizadores de paladio se usan también en reacciones de hidrogenación. En la actualidad la importancia de éstos se ha incrementado, debido a su uso en los convertidores catalíticos, donde presenta una alta eficiencia en la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos producto de la combustión.

Existen diversos métodos de preparación de catalizadores, los más comunes son: impregnación, coprecipitación y deposición o precipitación. En este trabajo, se realizará la preparación de catalizadores por el método de impregnación. Este consiste en establecer un contacto entre el soporte con una forma geométrica definida y una solución del precursor de la especie activa.

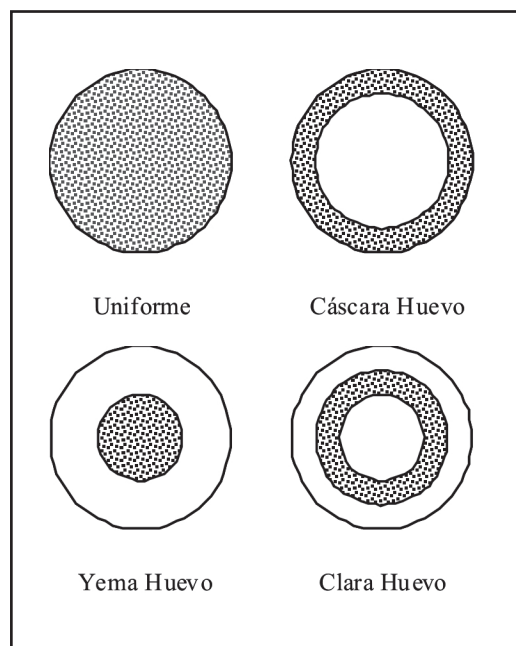
El proceso de impregnación está constituido por tres etapas: la primera consiste en establecer un contacto entre el soporte y la solución de impregnación, la segunda es la etapa de secado donde la mayor parte del precursor permanece en la superficie del soporte, y la etapa final es la activación del catalizador por calcinación o reducción.

La efectividad de un catalizador soportado depende en gran medida de los perfiles de distribución de la fase

activa en el soporte. El estudio de la distribución es de gran importancia debido a que ésta afecta de manera sustancial la selectividad, actividad y envenenamiento del catalizador. Existen cuatro principales formas de distribución: uniforme, cáscara, clara y yema de huevo. (Figura 1).

Figura 1

Tipos de Distribución del Agente Activo sobre el Soporte.



Con este trabajo se busca realizar una investigación de tipo exploratoria acerca de la distribución del paladio soportado en gama alúmina, analizando los efectos de distintos factores que intervienen en dicho proceso, como son la concentración inicial de cloruro de paladio, el tiempo de impregnación y el estado previo del soporte. Finalmente, se estudió el comportamiento del catalizador preparado en la reacción de oxidación parcial del isopropanol y el efecto de la distribución obtenida en dicha reacción.

1. METODOLOGÍA

La metodología empleada comienza con la caracterización del soporte puro, después se emplea el método de impregnación para la preparación de los catalizadores. La activación de los mismos se realizó por dos diferentes métodos: calcinación y reducción con NaBH_4 .

Las muestras se caracterizaron después de los procesos de impregnación y activación, y luego de ser usados en un reactor de lecho empacado (PBR) para la oxidación parcial de isopropanol, por las técnicas XRD, área BET mediante las Isotermas de Adsorción de N_2 a 77K, Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Absorción Atómica (AAS). Los productos de la reacción se cuantificaron por Cromatografía de Gases (GC).

Debido a los altos costos de la sal de paladio, fue necesario realizar pruebas preliminares con cloruro de níquel NiCl_2 con el fin de establecer el protocolo de impregnación.

1.1 Materiales

Se impregnaron pellets esféricos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol) de 1.8mm de diámetro, empleando Cloruro de Paladio (Merck, Analítico) a una concentración de $5 \times 10^{-3}\text{M}$ y Cloruro de Níquel (Merck, $6\text{H}_2\text{O}$) de concentraciones 0.25M, 0.5M y 1M, como precursores de la fase activa. El agente reductor usado para la activación fue NaBH_4 (Merck). Se realizó la oxidación parcial del Isopropanol (Merck, 99%).

La distribución cáscara de huevo se obtuvo preparando catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, impregnados con PdCl_2 previamente sumergidos en Ácido Láctico 0.1M.

1.2 Preparación de Catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación, el procedimiento realizado se describe en la Figura 2.

Las condiciones de temperatura y tiempos de secado de los precursores, el soporte y de los pellets impregnados, y humidificación del soporte se establecieron de acuerdo a las reportadas en la literatura y se presentan en la Tabla 1.

Figura 2

Técnica de Impregnación.

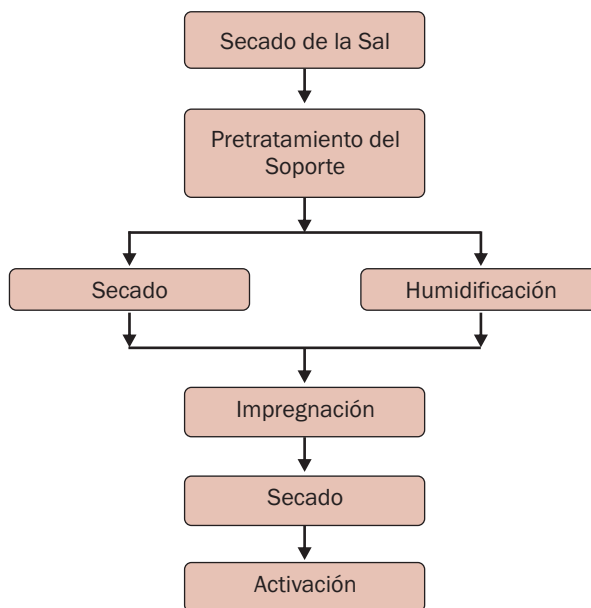


Tabla 1

Condiciones del Pretratamiento y Secado del Soporte, la Sal y Pellets Impregnados.

Etapa	NiCl_2		PdCl_2	
	Tiempo	Temperatura		
Secado de la Sal.	4 Hrs.	125°C	3 Hrs.	120°C
Secado del Soporte.	24 Hrs.	125°C	24 Hrs.	125°C
Humidificación del Soporte.	25 Hrs.	T° Ambiente	25 Hrs.	T° Ambiente
Secado Soporte Impregnado.	4 Hrs.	125°C	3 Hrs.	120°C
Calcinación.	5 Hrs.	500°C	4 Hrs.	500°C

1.3 Ensayos Preliminares NiCl₂

El diseño experimental para la pre-experimentación involucraba tres factores, dos numéricos y uno categórico: concentración de la solución de impregnación, tiempo de impregnación y estado previo del soporte. A su vez cada factor consta de tres niveles tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2
Variables y Niveles del Diseño Experimental Pre-experimentación con Níquel.

Etapa	Unidades	Niveles	Rango
Concentración	mol/L	3	0.25 - 0.5 - 1.0
Tiempo	minutos	3	60 - 90 - 120
Estado Soporte	***	2	Húmedo - Seco

El rango de las variables se seleccionó de acuerdo a experimentos realizados previamente reportados en la literatura [8, 9, 10]. Se realizaron en total 18 ensayos (PN1 a PN18), de los cuales basados en la uniformidad de la tonalidad del catalizador se escogieron los seis mejores para ser caracterizados. Éstos cubren las tres concentraciones, los dos estados del soporte y los tres tiempos de impregnación, como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3
Ensayos Preliminares Escogidos para Caracterización.

Ensayo	Concentración (M)	Estado Soporte	Tiempo (min)
PN2	0.25	Húmedo	120
PN4	0.25	Seco	120
PN6	0.25	Seco	60
PN8	0.50	Húmedo	90
PN10	0.50	Seco	90
PN12	0.25	Húmedo	60

1.4 Ensayos Definitivos PdCl₂

El diseño experimental empleado se observa en la Tabla 4, e involucra dos factores numéricos: concentración inicial de la solución de impregnación y tiempo de impregnación. Adicionalmente, se estableció el estado previo del soporte como factor categórico.

Tabla 4
Variables y Niveles del Diseño Experimental Impregnaciones con Paladio.

Variables	Unidades	Niveles	Rango
Concentración	mol/L	1	5×10^{-3}
Tiempo	horas	2	1 - 5
Estado Soporte	***	2	Húmedo - Seco

El valor de concentración y tiempo de impregnación se escogió de acuerdo al máximo reportado en la literatura. Se realizaron un total de seis ensayos (Tabla 5), cuatro de los cuales se activaron por calcinación (PP1 a PP4) y los dos restantes (PA1 a PA2) fueron activados por reducción.

Tabla 5
Ensayos realizados con Cloruro de Paladio.

ensayo	Concentración (M)	Estado	Tiempo (Horas)
PP1	5×10^{-3}	Húmedo	5
PP2	5×10^{-3}	Seco	1
PP3	5×10^{-3}	Húmedo	1
PP4	5×10^{-3}	Seco	2
PA1	5×10^{-3}	Seco	1
PA2	5×10^{-3}	Seco	5

El procedimiento seguido para la reducción de los catalizadores de paladio consistió en poner en contacto el catalizador con una solución 1.2M de NaBH₄ por una hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se retira el catalizador de la solución y se lava con acetona y finalmente, se seca en el horno por 3 horas a 120 °C.

Con el fin de obtener una distribución diferente a la uniforme, se prepararon adicionalmente dos catalizadores de óxido de paladio sometidos a la acción de un co-impregnante. Los Pellets de γ -Al₂O₃ fueron sumergidos en una solución de ácido láctico 0,1M durante 20 minutos, seguido, se impregnaron con una solución de cloruro de paladio 0,1M y finalmente se secaron y activaron por calcinación. Éstos se caracterizaron únicamente mediante SEM con el fin de determinar la distribución obtenida del agente activo en el soporte. Los experimentos realizados (PAS1 a PAS2) se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6
Ensayos realizados con co-impregnante.

Ensayo	Concentración (M)	Estado Previo	Tiempo (Horas)
PAS1	0,1	Seco	1
PAS2	0,1	Seco	5

1.5 Caracterización de Catalizadores, Materia Prima y Productos de la Reacción

1.5.1 Determinación de Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

Se construyen isotermas de adsorción de N₂ a 77K con el fin de determinar las características porosas y el área superficial del material por el método BET [17, 18]. Éstas se realizaron por medio del sortómetro Quantachrome AUTOSORB 3B, en el rango de presiones relativas Po/P entre 0.02 y 1.

1.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X, es una técnica que permite hacer el análisis de la estructura cristalina de un material. Se realiza en el Difractómetro Miniflex – Rigaku, usando lámpara de cobre y tubos de rayos X a 30 kV y 10 mA, fijando la velocidad de calentamiento en 1°/min y con ángulos de difracción 2θ entre 2° y 80°.

1.5.3 Análisis Térmico

La variación de las propiedades físicas y químicas del soporte y los catalizadores al ser sometidos a un tratamiento térmico, se determinó en el equipo NETZCH DSC-STA 409PC, ajustando la velocidad de calentamiento en 15°/min y fijando el límite superior de temperatura en 1200°C.

1.5.4 Absorción Atómica

La cuantificación de la cantidad de metal fijado en la superficie del soporte, se realiza mediante AAS usando un equipo Perkin Elmer Analyst 300, usando lámpara de níquel y paladio a 232nm y 244,8nm respectivamente.

1.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Dispersión de Rayos X (EDX)

La morfología del material se determinó por medio de esta técnica de caracterización, en el equipo FEI QUANTA 200 con un voltaje de 30kV y alto vacío. En este mismo equipo se desarrolló el análisis EDX por medio del software EDX Control®.

1.5.6 Infrarrojo

La identificación de los grupos funcionales de un compuesto se realizó mediante Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) en el equipo Thermo Nicolet, Modelo Nexus, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en un soporte de Bromuro de Potasio.

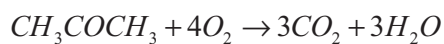
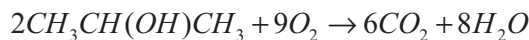
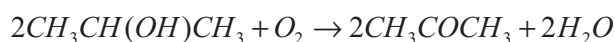
1.5.7 Cromatografía de Gases

El análisis de los productos obtenidos en la reacción de oxidación parcial de IPA, se realizó mediante cromatografía, en el equipo SHIMADZU GCMS-QP2010S. La columna es de 30m de longitud y 25mm de diámetro, el gas de acarreo usado fue aire. Las condiciones de operación fueron la temperatura de inyección 150°C,

presión 80 kPa, flujo en la columna 1 ml/min. La duración total del análisis es de 7.58min, con un programa de calentamiento de la siguiente manera: 40°C por 1.75 minutos, luego se calienta por 0.45min a una tasa de 18°C/min alcanzando una temperatura de 50°C la cual se mantiene durante 0.5min. Seguido se incrementa la temperatura a una tasa de 18°C/min por 2.8min, alcanzando los 100° y manteniéndolos por 2min.

1.6 Ensayos en el Reactor

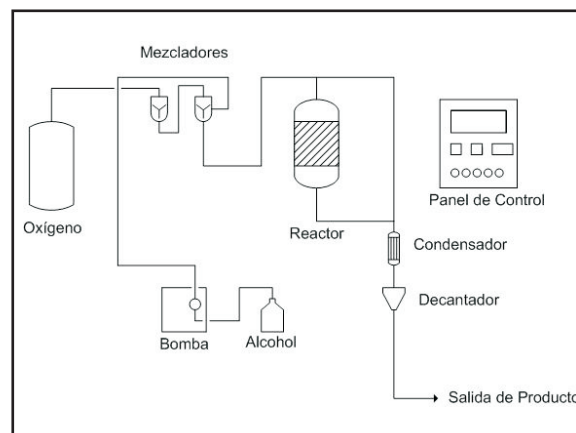
Durante la oxidación parcial del Isopropanol a acetona, en fase gaseosa y en presencia de un catalizador sólido, se pueden presentar tres posibles reacciones:



Este procedimiento se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado a presión atmosférica y una temperatura de 180°C. El reactor tubular de acero inoxidable 316 tiene un diámetro externo de 5/8" y una longitud de 61cm, y cuenta con un horno dispuesto en forma de chaqueta, encargado de elevar la temperatura. El sistema de reacción está conformado por una termocupla que permite medir la temperatura del lecho catalítico, adicionalmente, por dos módulos de alimentación uno de líquido y otro de gases, dos mezcladores y un módulo de separación formado por un condensador y un decantador (Figura 3). La temperatura, la presión y los flujos de entrada de los reactivos se regulan por medio de un panel de control.

Figura 3

Sistema de Reacción para la Oxidación parcial del IPA.



El lecho estaba formado por 3 gramos de catalizador y diluido con esferas de cuarzo en una relación 3:1. Se manejaron dos factores de tiempo W/F_{A0} (15 y 8 g/mol/h) y la relación molar de alimentación de IPA:O₂ fue de 2:1. Se probaron en total tres catalizadores de distribución uniforme, dos activados por calcinación y uno por reducción. Las condiciones de preparación de los catalizadores probados en el reactor se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Catalizadores Probados en el Reactor.

Ensayo	Concentración (M)	Estado Previo	Tiempo (Horas)
PR1	5×10^{-3}	Seco	1
PR2	5×10^{-3}	Seco	5
PR3	5×10^{-3}	Seco	1

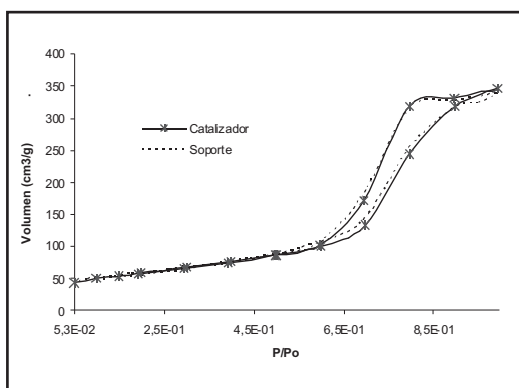
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de la caracterización de la materia prima y de los catalizadores preparados, al igual que el análisis de los productos obtenidos luego de la oxidación.

2.1 Análisis Textural

Las isothermas de adsorción de N₂ a 77K obtenidas para el soporte y el catalizador se presentan en la Figura 4. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC se afirma que ésta es de tipo IV, la cual se caracteriza por presentar un ciclo de histéresis en el rango de P/Po de 0.6 a 0.9, comportamiento típico de sólidos mesoporosos.

Figura 4
Isothermas de Adsorción para el Soporte.



El área superficial de los catalizadores se calculó mediante el método BET partiendo de los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción. La ecuación del modelo es aplicable en el rango de P/Po de 0.05 a 0.35, la cual es una región lineal como se observa en la Figura 5. Los valores de áreas de los catalizadores preparados se presentan en la Tabla 8.

Figura 5
Área BET del Catalizador y del Soporte.

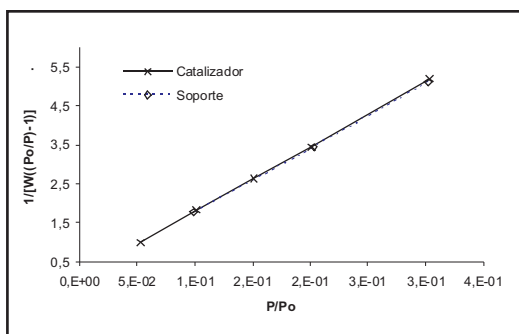


Tabla 8

Áreas Superficiales de los Catalizadores de Paladio sin Usar. (A: Sin Calcinar, C: Calcinado).

Ensayo	Estado Previo	Tiempo (Horas)	Área (m ² /g)	C
PP1 - A	Húmedo	5	220	129
PP1 - C			217	122
PP2 - A	Seco	1	217	116
PP2 - C			232	120
PP3 - A	Húmedo	1	207	133
PP3 - C			222	120
PP4 - A	Seco	5	226	162
PP4 - C			220	159
PA1 - C	Seco	1	176	202

A partir de los resultados presentados en la Tabla 8, se observa que en los ensayos en los cuales se realizó la impregnación durante un tiempo corto (1 hora) el área superficial reportada es mayor luego de calcinar, caso contrario ocurre con tiempos largos (5 horas) donde se presenta una disminución del área.

La constante C es una medida de la magnitud de las interacciones entre adsorbato - adsorbente. Cuando se tienen valores de C mayores de 100 como es el caso de los catalizadores preparados, el ajuste de los datos para el cálculo del área por método BET es alto.

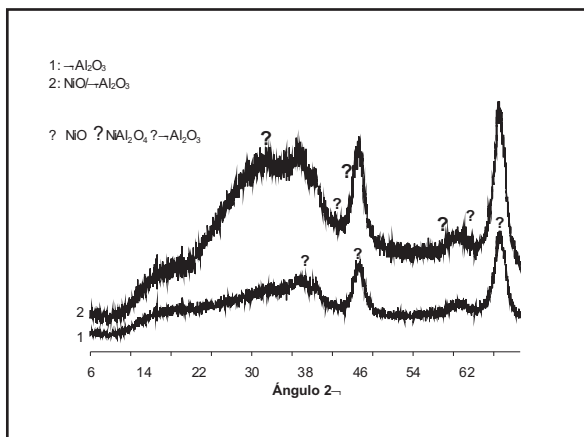
Al comparar el soporte con los catalizadores el área del último es menor en comparación al primero lo cual se debe a la inclusión del paladio en los poros de la gama alúmina. El radio iónico de este elemento es 0,05nm y dado que el soporte es un sólido mesoporoso, con diámetros de poros mayores a 2nm, los iones de la fase activa ocupan los poros del soporte y por lo tanto se da la reducción del área.

2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

El difractograma obtenido para el soporte y los catalizadores de óxido de níquel se presenta en la Figura 6. En éste se identifican dos picos pronunciados y uno

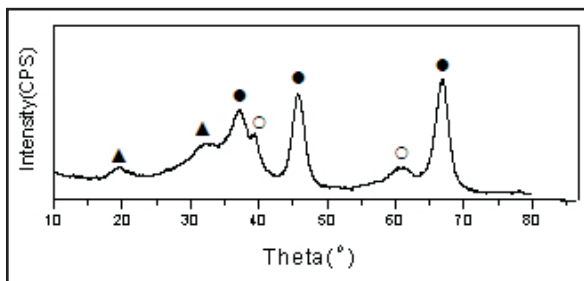
con menor intensidad ubicados en $2\theta = 37.4^\circ$, 45.66° , 66.96° , ángulos en los cuales se presentan los picos propios de la gama alúmina según lo reportado en la literatura. El carácter no cristalino del material se evidencia por los picos pocos definidos, característica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 6
Difractograma 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2) NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



En el espectro para el catalizador de óxido de níquel se observan cinco picos adicionales a los de los de la gama alúmina. En los ángulos $2\theta = 31^\circ$, 45° y 60° se encuentran los picos representativos del NiAl_2O_4 . Los dos picos restantes de menor intensidad se presentan en los ángulos $2\theta = 43^\circ$ y 63° , los cuales evidencian la presencia de NiO.

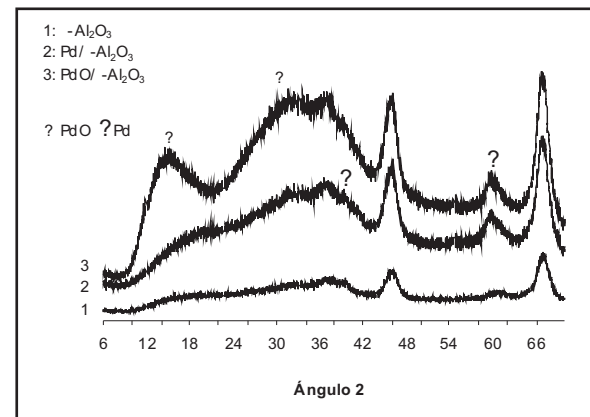
Figura 7
Difractograma Catalizador de Paladio () Pd metálico,
() PdO, () $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



La Figura 7 presenta el espectro típico de un catalizador de paladio soportado en gama alúmina. Al compararlo con la Figura 8 la cual presenta los resultados obtenidos para los catalizadores preparados activados por calcinación y por reducción, se observa que la última posee picos similares en los mismos ángulos.

En $2\theta = 16^\circ$ y 33.8° se presentan picos que evidencian la presencia de óxido de paladio y en los ángulos $2\theta = 40^\circ$ y 61.08° se presentan los característicos del Paladio metálico.

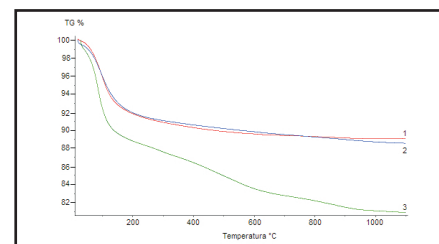
Figura 8
Difractograma 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2) Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3) PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



2.3 Análisis Térmico

El termograma está constituido por un eje vertical izquierdo que representa el porcentaje en pérdida, peso y en el horizontal la temperatura. En la Figura 9 se presentan los resultados obtenidos para el soporte, el catalizador fresco y el usado.

Figura 9
Análisis Térmico 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2) PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fresco 3)
PdO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Usado.



En el termograma se observa una pendiente negativa que parte del eje vertical izquierdo y finaliza en 100 °C, la cual es la mayor pérdida de peso tanto para el soporte como para los catalizadores. Dicha pérdida está relacionada con la humedad no ligada de las muestras. Para el catalizador usado la pérdida es mayor (4,7%) comparada con la del soporte y el catalizador fresco (3%), esto se debe a que luego de la reacción en la superficie del catalizador quedaron residuos de isopropanol y de los productos formados: acetona y acetaldehído.

Después de 100 °C el soporte y el catalizador fresco no presentan pérdidas significativas de peso, por el contrario en el termograma del catalizador usado se observa una gran pérdida (5%) en el rango de 200 °C a 600 °C, la cual se debe a la pérdida de coque y residuos orgánicos depositados en la superficie del catalizador durante la reacción.

2.4 Absorción Atómica

En las Tablas 9 y 10 se presentan los resultados para los catalizadores de níquel y paladio, respectivamente. Se observa que a medida que la concentración de la solución de impregnación aumenta la cantidad de metal fijado es mayor.

Tabla 9
Absorción Atómica Catalizadores Nio/ γ -Al₂O₃.

Ensayo	mg Ni / g catalizador
PN1	2,53
PN4	12,10
PN12	3,6
PN6	14,38
PN8	29,08
PN10	35,68

Tabla 10
Absorción Atómica Catalizadores de Paladio.

Ensayo	mg Pd / g catalizador
PP1 - A	0,163
PP1 - C	0,202
PP2 - A	0,222
PP2 - C	0,253
PP3 - A	0,170
PP3 - C	0,262
PP4 - A	0,247
PP4 - C	0,312
PA1	0,227
PA2	0,305

Los resultados de la absorción muestran como tendencia general que en los casos en los cuales se trabajó con el soporte seco la cantidad de metal fijado por gramo de catalizador es mayor que en los casos de estado previo de soporte húmedo. Lo anterior se debe que al hacer un pretratamiento con agua al soporte, los poros con ésta y la difusión de la solución de impregnación hacia el interior del material toma más tiempo.

Adicionalmente, es evidente que las diferencias en la cantidad de metal fijado entre los catalizadores preparados con estado previo del soporte húmedo y seco, se hacen menor al manejar tiempos de impregnación de 5 horas. Esto debido a que al manejar tiempos largos de impregnación la solución alcanza a migrar hacia el interior de los poros.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Dispersión de Rayos X (EDX)

En la Figura 10 se presentan la microscopía de la superficie del soporte (A, B) y de los catalizadores de

paladio (C-F). La magnificación de las fotos es de 1600x, razón por la cual sólo es posible observar los macroporos del sólido. A partir de los resultados se confirma el carácter amorfo del material, característica que permite la deposición del agente activo durante la impregnación, y de coque durante la reacción.

Los catalizadores activados por reducción al entrar en contacto con la solución borohidruro de sodio generaron una producción rápida degenerando la pérdida de la forma esférica del pellet, tal como se observa en la foto (Figura 10 E y F).

Debido a las bajas concentraciones de la solución de impregnación usadas, la distribución del paladio sobre el soporte tuvo que ser identificada mediante el análisis

EDX, que permite medir las concentraciones de distintos elementos en un punto del pellet.

Para realizar el análisis EDX, los catalizadores se dividieron en mitades y se cuantificó la composición en tres puntos sobre la superficie: el centro, la parte media y el borde; esto con el fin de evaluar la presencia de paladio y determinar el tipo de distribución obtenida. El espectro en los distintos puntos y para los 6 catalizadores (PP1 a PP4, PA1 a PA2) mostró los mismos resultados. En todos se observa la presencia de los elementos aluminio y oxígeno en mayor proporción, debidos a la gama alúmina y en menor cantidad cloro y paladio (Figura 11). A partir de estos resultados se demostró que el paladio se encuentra distribuido uniformemente sobre la superficie del soporte en todos los catalizadores preparados.

Figura 10
 microscopía Electrónica de Barrido A) γ -Al₂O₃ B) γ -Al₂O₃ C) PdO/ γ -Al₂O₃
 Fresco D) PdO/ γ -Al₂O₃ Usado E) Pd/ γ -Al₂O₃ Fresco F) Pd/ γ -Al₂O₃
 Usado.

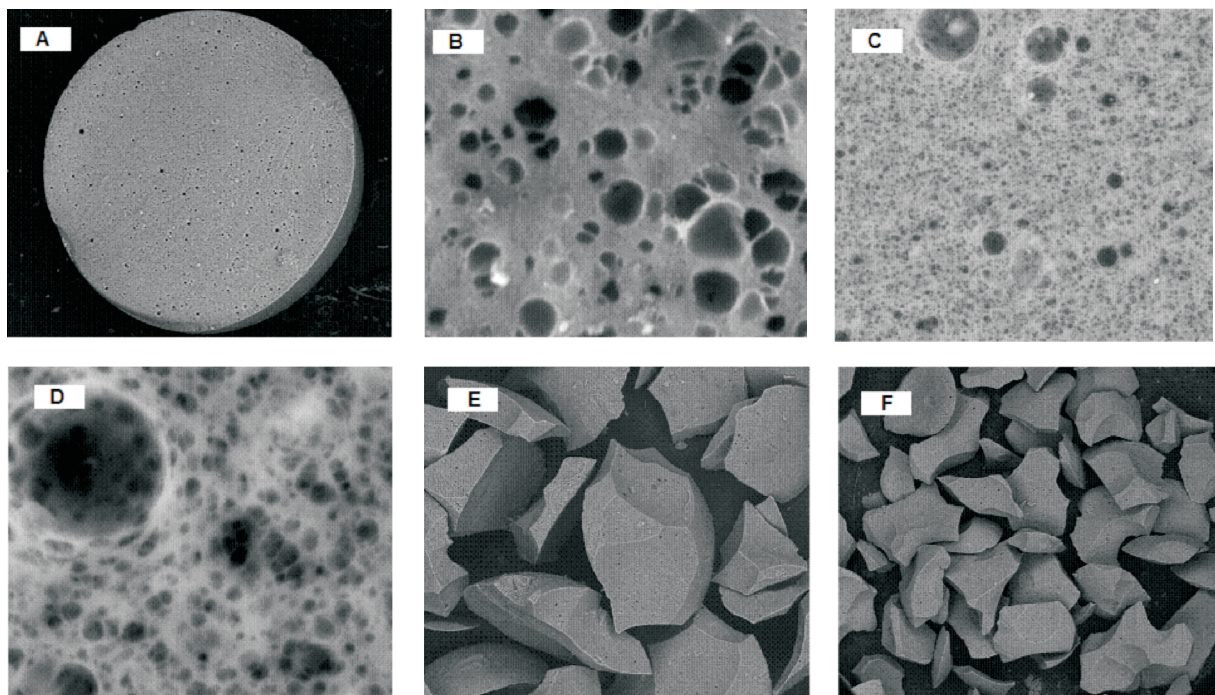
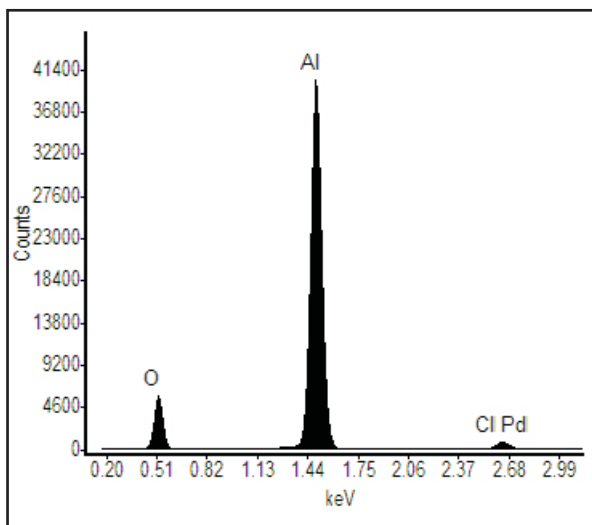
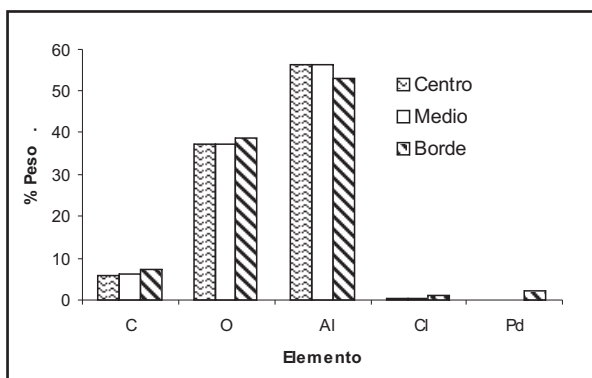


Figura 11
Espectro EDX Catalizador de Paladio Fresco.



El análisis EDX obtenido para los catalizadores de paladio pretratados con ácido láctico como co-impregnante, muestran que para tiempos de impregnación de 1 hora en el centro y en el medio no hay presencia de paladio, mientras que en el borde si se encuentra presente (Figura 12). A partir de lo anterior se concluye que la distribución obtenida del agente activo en el soporte es de tipo cáscara de huevo, por el contrario, para tiempos largos la distribución es uniforme.

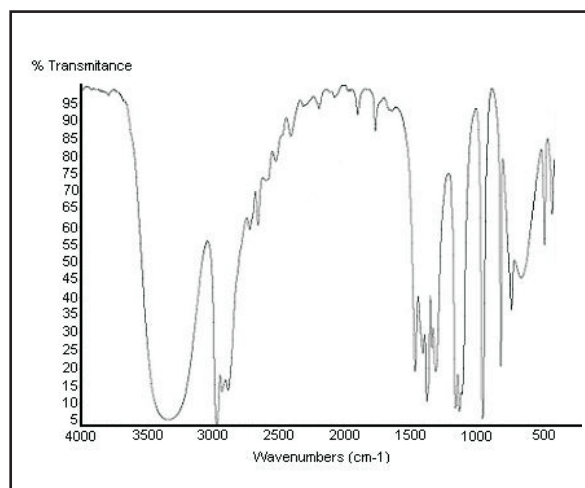
Figura 12
Composición de los Catalizadores Preparados con co-impregnante.



2.6 Infrarrojo

El Isopropanol se caracterizó mediante esta técnica, el espectro obtenido se observa en la Figura 13 en ésta se aprecia la presencia de las bandas características de los alcoholes en las longitudes de onda 3400cm^{-1} , 1100cm^{-1} y 3000cm^{-1} , las cuales se deben a los alargamiento O-H, C-O y C-H, respectivamente.

Figura 13
Espectro Infrarrojo del IPA.



2.7 Reacción de Oxidación parcial del IPA

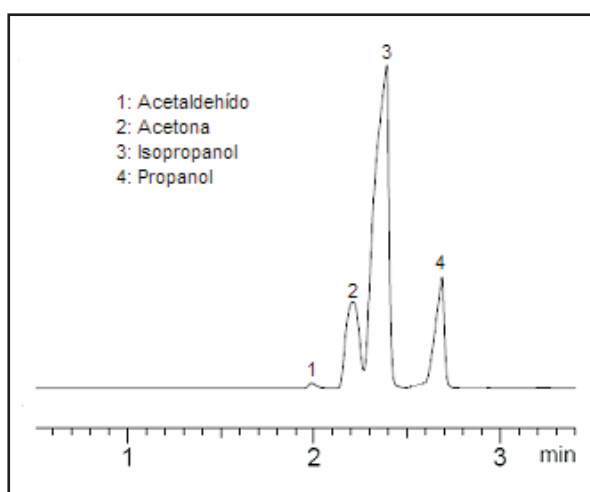
La reacción se desarrolló bajo las condiciones descritas en la metodología. Se recogieron cuatro muestras de producto cada media hora para cada relación de flujo, en total se analizaron por cromatografía de gases 24 muestras. De acuerdo a los tiempos de retención se identifican las especies presentes en la muestra. La concentración final de cada componente se determinó mediante un patrón interno, 1-Propanol.

En la Figura 14 se presenta el cromatograma obtenido para una muestra correspondiente al ensayo PR1 con un flujo de 15 mol/h/gcat . En éste se observan 4 picos, el primero y de menor intensidad se presenta en un tiempo de 1.99 minutos el cual corresponde al componente más volátil, acetaldehído. El número dos se encuentra en un

tiempo de 2.20 minutos el cual se debe a la presencia de acetona, seguido se observa un pico con la mayor intensidad, que corresponde al isopropanol en un tiempo de 2.39 minutos y finalmente, el número 4 corresponde al patrón interno en 2.68 minutos.

Figura 14

Cromatograma corrida PR1 $W/F_{AO}=15\text{gcat/mol/h}$.



Las conversiones y velocidades de reacción encontradas para cada flujo en las tres corridas realizadas se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11

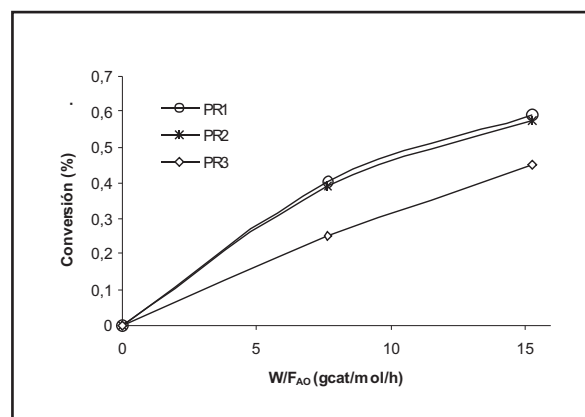
Conversiones y Velocidades de Reacción Ensayos en el Reactor (1: $W/F_{AO}=15\text{gcat/mol/h}$, 2: $W/F_{AO}=8\text{gcat/mol/h}$).

Ensayo	Conversión (%)	Velocidad de Reacción r_A (mol/h/gcat)
PR1 - 1	59 %	0,038
PR1 - 2	40 %	0,053
PR2 - 1	58 %	0,039
PR2 - 2	39 %	0,053
PR3 - 1	45 %	0,066
PR3 - 2	28 %	0,073

Como se observa en la Figura 15, en los ensayos realizados con catalizadores activados por calcinación (PR1 y PR2) presentan conversiones mayores a los activados por reducción, para los dos flujos estudiados.

Figura 15

Perfil de Conversión vs Factor de Tiempo W/F_{AO} .



Al comparar la influencia de los tiempos de impregnación sobre la conversión se observa que para tiempos largos (PR1) el valor alcanzado es levemente mayor comparado con el alcanzado con el catalizador preparado con tiempos cortos (PR2). Lo anterior se puede atribuir a la cantidad de paladio fijado en la superficie del soporte, la cual es mayor para PR1.

CONCLUSIONES

Mediante el presente trabajo se prepararon catalizadores de óxido y de paladio metálico soportados en gama alúmina, por la técnica de impregnación, partiendo de una sal de paladio. Se obtuvieron distribuciones uniforme y cáscara de huevo. Se observó la influencia del uso de co-impregnates en la distribución final del agente activo (Pd) en el soporte.

El análisis de las variables de preparación de catalizadores estudiadas, muestra que la de mayor influencia sobre el área superficial del catalizador es el

tiempo de impregnación, siendo mayor en los casos de tiempos cortos. Igualmente, la variable estado previo del soporte ejerce alta influencia sobre la cantidad de metal fijado en el soporte al comparar tiempos iguales de impregnación.

La forma final de los catalizadores preparados estuvo determinada por el paso de activación, ya que la reducción del catalizador usando como agente el NaBH_4

provocó la pérdida de la forma esférica, debido a la espontánea generación de hidrógeno. Sin embargo, por medio de este método es posible obtener catalizadores de paladio metálico.

Los catalizadores de paladio preparados permiten la oxidación de isopropanol a acetona alcanzando conversiones hasta de 59%, a temperatura de 180°C y presión atmosférica.

BIBLIOGRAFÍA

BOND, G. C. *Principles of Catalysis. Monographs for Teachers Number 7 (2da Ed.)*. London, England: Chemical Society, 1972.

CARO, D.K. *Estudio de la Distribución de Níquel sobre Gama Alúmina γ - Al_2O_3 : Efecto del pH, Protocolo de Impregnación y Tiempo de Impregnación. Tesis de Pregrado. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, (2006).*

CHANDA, M. & MUKHERJEE, A.K. Kinetics of Vapor-Phase Oxidation of 2-Propanol to Acetone over a Copper Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 26 (12), 2430-2437, 1986.

DROGUETT, S. Elementos de catálisis heterogénea. Secretaria general de la organización de los estados americanos. Washington, D.C. 1983.

GASPAROVICOVÁ, D., KRÁLIK, M., HRONEC, M., BIFFIS, A., ZECCA, M.&CORAIN, B. Reduction of nitrates dissolved in water over palladium-copper catalysts supported on a strong cationic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 244, 258–266, 2006.

JACKSON, S.D., WILLIS, J., KELLY, G.J., MCLELLAN, G.D., WEBB, G., MATHER, S., MOYES, R.B., SIMPSON, S., WELLS, P.B.&WHYMAN R. Supported nickel catalysts: Preparation and characterization of alumina-, molybdena-, and silica-supported nickel, and the identification of reactive oxygen on these catalysts by exchange with isotopically labelled carbon dioxide. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*. 1 (10), 2573-2580, 1998.

JEREZ, T.I. *Estudio de la Distribución de Níquel sobre Gama Alúmina γ - Al_2O_3 : Efecto del Estado Previo del Soporte, Concentración Inicial, Tiempo y Protocolo en la Impregnación. Tesis de Pregrado. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2006.*

KIRK, R.E. *Encyclopedia of Chemical Technology (4 Ed.)* New York: Wiley.

KOMIYAMA, M., MERRILL, R.P. & HARNSBERGER, H.F. (1980). Concentration Profiles in Impregnation of Porous Catalysts: Nickel on Alumina. *Journal of Catalysis*. 63, 35-52, 1998.

LEE SHENG YI & ARIS RUTHERFORD. The distribution of active ingredients in supported catalysis prepared by impregnation. *Catalysis Review – Science Engineering*. 27 (2), 207-340, 1985.

LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDITA, S. & ZECCHINA, A. Catalyst characterization techniques. *Catalysis Today*. 34, 307-327, 1997.

_____, A. Catalyst characterization applications. *Catalysis Today*. 34, 329-352, 1997.

NELMARK, A.V., KHEIFEZ, L.I. & FENELONOV, V.B. Theory of Preparation of Supported Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, 439-450. 1981.

NGUYEN, K.N. & DANG, K.C. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of CoAl_2O_4 and NiAl_2O_4 Spinel - Type Oxides for NO_x Selective Reduction. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*. 6 (2), 336-343, 2004.

ORDÓÑEZ, O., DÍEZ, F., SASTRE, H. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: kinetics and inhibition phenomena. *Eng. Chem. Res.* 41, 505-511, 2002.

PARRA, F. Diseño, Construcción, Montaje y Puesta en Marcha de un Sistema de Reacción con Lecho Fijo Catalítico (PBR) para la Obtención de Cinéticas de Reacción. Tesis de Pregrado. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2005.

PEREGO, C. & VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 34, 281-305, 1997.

PIQUERAS, C., BOTTINI, S. & DAMIANI, D. Sunflower Oil Hydrogenation on $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts in Single Phase Conditions Using Supercritical Propane. *Applied Catalysis A: General*. 313, 177-188, 2006.

R.M., FARRAUTO, R.J. HECK. *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology*. New York, United States: Van Nostrand Reinhold, 1995.

RUSSELL, T.W. & DUNCAN, D.M. Catalytic reduction. III. Hydrogenation of unsaturated compounds over borohydride reduced palladium. *Journal of Organic Chemistry*. 39 (20), 3050-3052, 1974.

SHUZHANG, X., ZHIYING, L., GUOQUANG, Z. & ZUHUI, X. Modification effect of cerium in gas hydrogenation of acrylonitrile over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai, China, 2002.

SMITH, A. L. *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-solving*. Volume 54. John Wiley & Sons. USA. pp. 1-7, 190, 203, 278-284, 1979.

SOOKMAN, C. & KONGKACHUIYCHAY, P. Effect of Base Type on Properties of NiO Synthesised by Sol-Gel Method. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. 8 (2), 73-76, 2006.

SUMMERS, J.C. & AUSEN, S.A. Catalyst Impregnation: Reactions of Noble Metal Complexes with Alumina. *Journal of Catalysis* 52, 445 - 452, 1978.

TOEBES, M.L., VAN DILLEN, J.A. & DE JONG, K.P. Synthesis of Supported Palladium Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 173, 75-98, 201.

VOLTA, J. C., TURLIER, P. & TRAMBOUZE, Y. Kinetic Study of the Catalytic Oxidation of Isopropyl. *Journal of Catalysis*. 34, 329-337, 1974.