

J. CERVELLO
E. HERMANA
F. MELO*

Investigación Química Industrial, S. A.
Arapiles, 13
Madrid-15
ESPAÑA

PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETALICOS

PREPARATION OF BIMETALLIC CATALYSTS

Se presenta un estudio teórico del proceso de impregnación de pastillas de un soporte poroso previamente mojado con una y con dos especies activas, para preparar un catalizador bimetalico. En la impregnación de dos especies activas se han estudiado dos secuencias de impregnación: sucesiva y simultaneamente, considerando un modelo competitivo de adsorción. La impregnación se ha considerado como un proceso de difusión-adsorción siendo la difusión la etapa controlante. El soporte se emplea en forma de pastillas cilíndricas, y se considera una distribución al azar de poros cilíndricos. Se ha estudiado la influencia de los parámetros y variables que regulan en proceso sobre la distribución — interna de especie o especies activas en el soporte. Los parámetros considerados son: tiempo de impregnación, constante de equilibrio de adsorción, concentración máxima de centros activos para la adsorción de cada especie impregnante y competitividad de las dos especies por los centros de adsorción.

1. INTRODUCCION

Un método que se usa frecuentemente para la preparación de catalizadores soportados es la impregnación del soporte poroso con un líquido en el que se encuentra disuelto la sustancia catalítica.

Si el catalizador tiene dos o más especies activas, ya sea como catalizadores propiamente dichos o como promotores, la relación de concentración entre ellos es un factor importante, y a veces determinante de la actividad del catalizador. Esta proporción puede variar dentro del catalizador y de hecho varía cuando los perfiles de distribución de la concentración de los impregnantes no son uniformes dentro del soporte.

El presente trabajo es un estudio teórico de la influencia de la competitividad por los centros de adsorción, secuencia y tiempo de impregnación sobre el perfil de concentración de dos especies activas dentro de un soporte, al impregnarlo con disoluciones de dichas especies o de compuestos que con un tratamiento posterior las originan.

La literatura sobre este tema es bastante escasa, pues los procedimientos empleados al preparar un catalizador, o son puramente empíricos, o son de propiedad privada.

Varios autores (1,5) han dado evidencia a la existencia de heterogeneidad al preparar catalizadores por impregnación, nombrando solamente los efectos de algunas de las variables del proceso de impregnación de una manera cualitativa.

Harriott (6) considera la heterogeneidad de los catalizadores producidos por impregnación e intenta establecer alguna causa que lo origina.

Weisz et al. (7,9) han realizado un estudio teórico sobre impregnación de fibras con colorantes, estableciendo una teoría general de difusión-adsorción que permite conocer que etapa es la controlante del proceso global. El estudio lo realizan para condiciones estacionarias y sin variación de la concentración de la disolución impregnante.

Costa, Oltra y Blasco (10,12) estudian procesos de adsorción gas-sólido sobre lechos porosos en condiciones no estacionarias y teniendo en cuenta la disminución de la concentración.

Vincent y Merrill (13) proponen un modelo de impregnación de un poro cilíndrico simple, previamente seco, con control por cinética de adsorción, o en la interfase líquido-sólido: Su estudio concluye al llenarse el poro del líquido, y no considera la difusión posterior de soluto debida al gradiente de concentración en el interior del poro. Cervelló et al. (14) estudian teóricamente y experimentalmente la impregnación de la fase activa para el sistema Ni/Al₂O₃ y la influencia de las distintas variables sobre la distribución final de la especie impregnante, así como los efectos particulares que esta heterogeneidad interna tiene sobre las distintas facetas cinéticas (15, 19) de la actividad catalítica.

* Instituto de Catálisis del C.S.I.C.
Serrano, 119
Madrid - 6
ESPAÑA

2. MÉTODO DE CALCULO

El proceso de impregnación se puede considerar que consta de las siguientes etapas :

- Difusión del soluto o solutos desde la solución externa a la superficie exterior de las pastillas de soporte a través de la capa límite.
- Difusión del soluto desde la superficie externa al interior de los poros, en caso de soporte previamente mojado, o penetración por capilaridad de la solución impregnante hasta el llenado de los poros junto con difusión, en caso de soporte inicialmente seco.
- Fijación por adsorción de la especie o especies activas.

Se ha partido de las siguientes condiciones e hipótesis :

- Partículas del soporte cilíndricas.
- Estado no estacionario, con disminución de la concentración de la disolución impregnante durante la impregnación.
- Solución impregnante homogénea, sin gradientes de concentración en la solución externa.
- Migración superficial despreciable de las moléculas adsorbidas.

Para la impregnación de una sola especie sobre un soporte previamente mojado, la ecuación general de balance de un sistema binario de dos componentes, A y B, soluto y disolvente, en el que la difusión se debe únicamente a gradientes de concentraciones, es :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v} \nabla c_A = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A \quad (1)$$

donde c_A es la concentración del componente A; \vec{v} la velocidad de flujo del sistema; y R_A es el término de generación del componente A. La velocidad de flujo del sistema puede despreciarse, ya que el único movimiento se debe a la agitación exterior. Aplicando la ecuación (1) a partículas adsorbentes cilíndricas, con transferencia radial y transversal, la ecuación de balance es :

$$D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (2)$$

Para su resolución se ha seguido el método de cálculo empleado por Cervelló (14) siendo la etapa controlante del proceso la difusión del soluto en el interior de los poros y considerando la transferencia de materia en las dos direcciones: radial y transversal.

En el caso de dos especies impregnantes con adsorción competitiva, impregnadas sucesivamente y con insolubilización de la primera especie previa a la impregnación de la segunda, la impregnación de la segunda especie es una impregnación de un componente, teniendo en cuenta que parte de los centros de adsorción del soporte están ocupados por la primera especie impregnada. Si llamamos c_1 a la concentración del primer impregnante en la superficie del soporte, el número de centros de adsorción libres para la adsorción de la segunda especie, c_2 , será función de c_1 y variará dentro del soporte. Esta función no se conoce, pues dependerá, entre otros factores, de la mayor o menor agrupación de las moléculas adsorbidas en el

proceso de insolubilización.

Proponemos una expresión simple para definirla, de la forma :

$$S_2(r,z) = S_{20} - \beta c_1(r,z) \quad (3)$$

donde S_{20} es el número máximo de centros de adsorción para el segundo impregnante para una superficie «limpia» del soporte; y β un factor de corrección comprendido entre 0 y 1, que nos indica el efecto de agrupación de las moléculas ya adsorbidas del primer impregnante.

El sistema de ecuaciones que definen el sistema en este caso es el mismo que para la impregnación de un componente, junto con la ecuación (3) que nos define en cualquier punto del soporte la concentración máxima de centros de adsorción. Su resolución se realiza por un método numérico.

En el caso de impregnación de dos componentes A y B simultáneamente, y suponiendo que el coeficiente de difusión en cada una de las especies es independiente de la presencia de la otra, la ecuación de balance en el interior de los poros del soporte es análoga para cada componente, como si estuviese sólo. La relación entre la concentración adsorbida y la del líquido que llena los poros depende de como se considera la competencia por los centros de adsorción. Si hay un sólo tipo de centros de adsorción, que difiere en su accesibilidad a los dos componentes, siendo así el número máximo de centros de adsorción diferente para cada uno de ellos, por ejemplo $S_B < S_A$, las ecuaciones que definen este comportamiento en el equilibrio son :

$$c_{aB}(\text{eq}) = \frac{S_A C_{PB} K_B}{1 + C_{PB} K_B + C_{PA} K_A} + \frac{(S_B - S_A) C_{PB} K_B}{1 + C_{PB} K_B} \quad (4)$$

$$c_{aA}(\text{eq}) = \frac{S_A C_{PA} K_A}{1 + C_{PB} K_B + C_{PA} K_A} \quad (5)$$

El balance de la solución externa es análogo al de un sólo componente para cada uno de ellos y asimismo las condiciones de contorno e iniciales. El sistema formado se resuelve por un método numérico.

En el caso de soporte previamente seco, el proceso de impregnación difiere inicialmente del soporte mojado, en que la disolución impregnante penetra por capilaridad hasta llenar los poros del soporte; una vez llenos el soporte del líquido, el proceso de impregnación continúa igual que en soporte mojado. Consecuencia de esto es que, al ser la velocidad de penetración rápida comparada con la velocidad de difusión, puede ser que durante el llenado de los poros el paso controlante no sea la velocidad de penetración, y no se pueda considerar las cantidades adsorbida y líquida en el interior de los poros se encuentren en equilibrio. Este caso no lo trataremos en este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se presentan los valores utilizados de los parámetros que definen el proceso de impregnación y las condiciones de operación ensayadas.

Los valores del soporte son reales, y corresponden a una alúmina suministrada por Girdler-Sudchemie T-126, tratada a 700°C durante seis horas. Los valores de los parámetros de los impregnantes son del mismo orden que los determinados experimentalmente con diversos

impregnantes sobre este soporte (14).

Para comparar los resultados de los diferentes ensayos realizados, se ha representado la concentración de la especie, o especies impregnantes, vs. la distancia relativa al centro de la pastilla en la dirección radial.

Tabla 1

Valores de los parámetros que intervienen en el proceso

Soporte	
Porosidad	0,62
Densidad aparente, kg/l	1,38
Altura pastilla, cm	0,44
Radio pastilla, cm	0,22

Sistema adsorbato-adsorbente

	Impregnantes	
	A	B
Concentración solución, mol/l	0,3	0,1
Concentración máxima de centros de adsorción, mol/kg	0,2	0,4
Constantes de equilibrio de adsorción-desorción, l/mol	5,0	10,0
Coefficiente de difusión, cm^2/s	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Coefficiente de película, cm^2/s	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Condiciones de operación

Número de pastillas de soporte	95
Volumen de solución impregnante, l	0,2
Tiempo máximo de impregnación, min	60
Relación molar de especies impregnantes, A/B	0,3

En las figuras 1 y 2 se presentan los perfiles de concentración de cada componente para una impregnación simple a diferentes tiempos de impregnación; estos perfiles sirven como base para ver el efecto de la competitividad al impregnar los dos componentes.

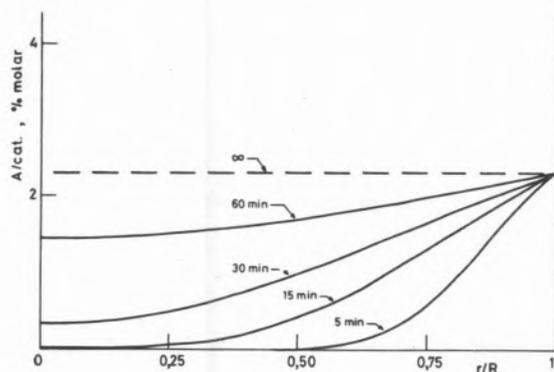


Fig. 1

Impregnación simple del componente A.

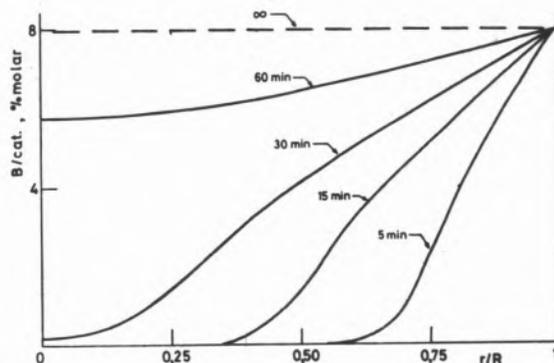


Fig. 2

Impregnación simple del componente B.

En las figuras 3 a 6 se presenta el efecto de la competitividad al impregnar los dos componentes sucesivamente. En ellas se representan los perfiles de concentración para los dos especies impregnantes. Para el segundo componente, la línea continua representa el perfil para $\beta = 1$ y la línea discontinua el perfil para $\beta = 0$, que coincide, como es lógico, con el correspondiente a la impregnación simple de dicho componente.

En todos los casos, la concentración en la zona más externa del soporte del segundo componente es menor para $\beta = 1$, ya que lo es el número de centros de adsorción desocupados, y por lo tanto penetra más, adsorbiéndose en la zona más interna.

Este efecto es más acusado cuando el primer impregnante se encuentra adsorbido solamente en la zona más externa del soporte (figuras 3 y 5) llegando a tener mayor concentración el segundo en la zona más interna del soporte. Como se verá más tarde (tabla 2), la cantidad del segundo impregnante introducida en el soporte es menor para $\beta = 1$.

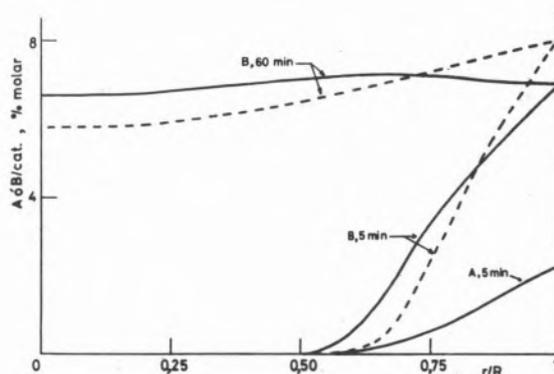


Fig. 3

Impregnación sucesiva.

Tiempo de impregnación del primer componente A, 5 min.

Segundo componente, B. Línea continua $\beta = 1$, línea discontinua $\beta = 0$.

En la figura 7 se presentan los perfiles de concentración de los dos impregnantes al impregnarlos simultáneamente para dos tiempos de impregnación. Para una impregnación de cinco minutos, el efecto es análogo al de la impregnación del segundo componente en una impregnación sucesiva, ya que al adsorberse en un menor número de

centros de adsorción los impregnantes penetran más, originando perfiles más uniformes. La concentración total adsorbida es siempre menor que la correspondiente a la impregnación simple de cada uno de ellos.

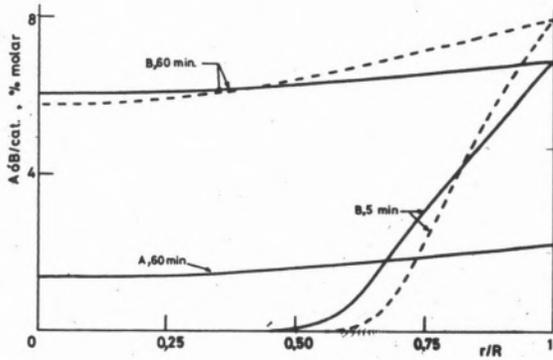


Fig. 4

Impregnación sucesiva.

Tiempo de impregnación del primer componente A, 60 min.
Segundo componente, B. Línea continua $\beta = 1$, línea discontinua $\beta = 0$

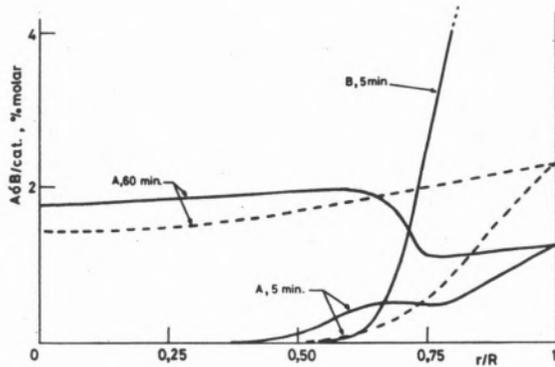


Fig. 5

Impregnación sucesiva.

Tiempo de impregnación del primer componente B, 5 min.
Segundo componente, A. Línea continua $\beta = 1$, línea discontinua $\beta = 0$.

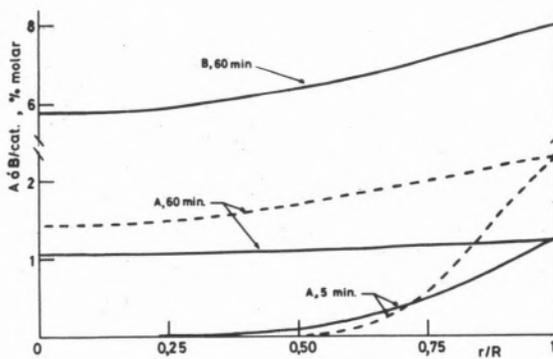


Fig. 6

Impregnación sucesiva.

Tiempo de impregnación del primer componente B, 60 min.
Segundo componente, A. Línea continua $\beta = 1$, línea discontinua $\beta = 0$

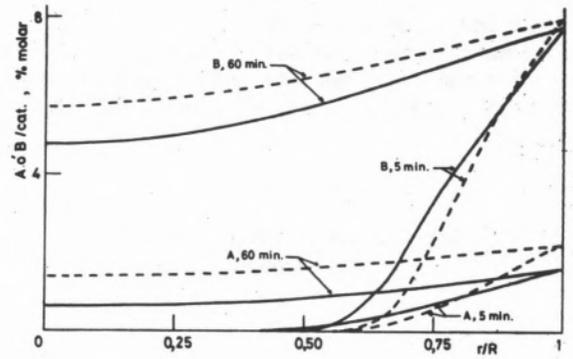


Fig. 7

Impregnación simultanea.

Línea continua $\beta = 1$, línea discontinua $\beta = 0$

En las figuras 8 a 11 se presenta la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes, correspondiente a las impregnaciones sucesivas para $\beta = 1$ (figuras 3 a 6). Para un tiempo pequeño de impregnación de cualquiera de los dos impregnantes, dicha relación varía mucho dentro del soporte, lo cual es lógico si hay zonas en las que la concentración de uno de ellos es prácticamente nula. Para un tiempo de impregnación de sesenta minutos para los dos impregnantes, el orden o secuencia de impregnación altera la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes, siendo mayor en la zona más externa cuando se impregna primero el impregnante A. Para tiempos iguales de impregnación, se obtiene mayor relación para una secuencia de impregnación A-B.

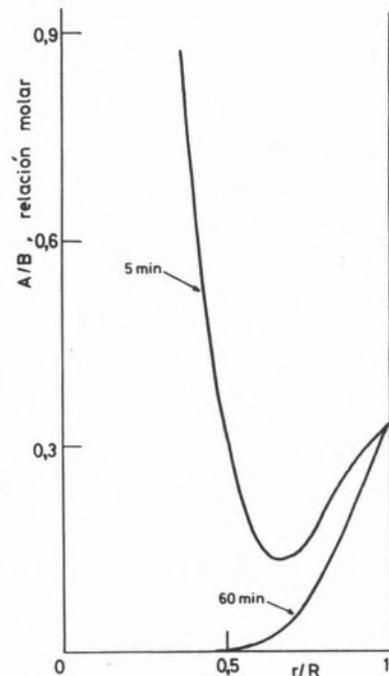


Fig. 8

Impregnación sucesiva. Relación A/B.

Tiempo de impregnación del primero componente A, 5 min

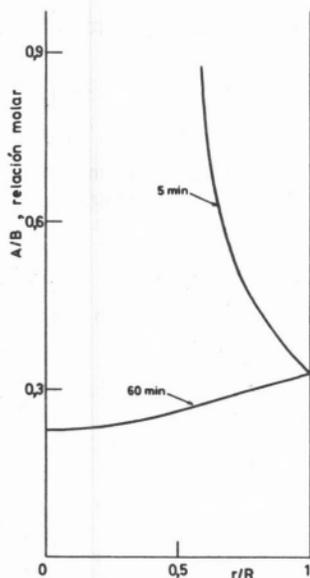


Fig. 9

Impregnación sucesiva. Relación A/B.
Tiempo de impregnación del primer componente A, 60 min.

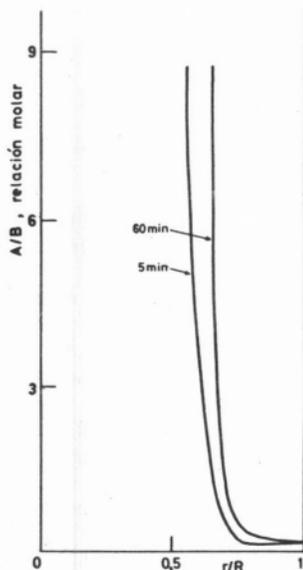


Fig. 10

Impregnación sucesiva. Relación A/B.
Tiempo de impregnación del primer componente B, 5 min.

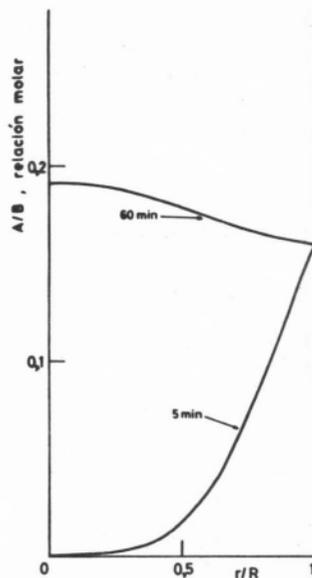


Fig. 11

Impregnación sucesiva. Relación A/B.
Tiempo de impregnación del primer componente B, 60 min.

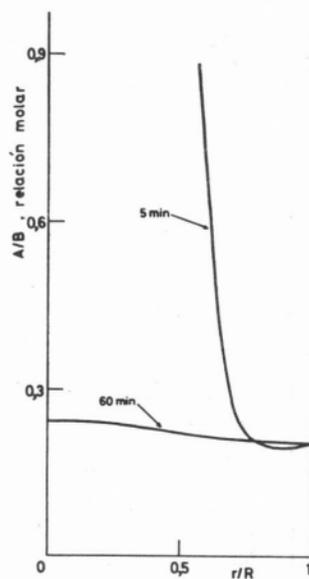


Fig. 12

Impregnación simultánea. Relación A/B.

En la figura 12 se expresa la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes para la impregnación simultánea. A los cinco minutos de impregnación la relación presenta la misma forma que en la impregnación sucesiva, la penetración de A es mayor que la de B ya que su capacidad para adsorberse es menor. A sesenta minutos de impregnación resulta un perfil más uniforme que cuando se realiza la impregnación de una manera sucesiva.

En la tabla 2 se expresan los valores integrales de las concentraciones adsorbidas en todos los casos ensayados y la relaciones correspondientes entre los dos impregnantes. La competitividad origina menores cantidades adsorbidas que cuando se impregnan solos. Para igual tiempo de impregnación, la relación entre las cantidades

Tabla 2
Concentraciones medias adsorbidas

<u>Impregnación simple</u>					
Impreg.	Tiempo, min	Concentración adsorbida, % molar	Impreg.	Tiempo, min.	Concentración adsorbida, % molar
A	5	1,080	B	5	3,639
A	60	2,222	B	60	6,978

Impregnación sucesiva

Impreg. 1	Tiempo, min	Impreg. 2	Tiempo, min	Concentración adsorbida, % molar	A/B ($\beta=1$)	A/B ($\beta=0$)
A	5	B	5	2,600	0,300	0,297
A	5	B	60	6,716	0,161	0,155
A	60	B	5	3,519	0,631	0,611
A	60	B	60	6,352	0,350	0,318
B	5	A	5	0,731	0,201	0,297
B	5	A	60	1,570	0,431	0,611
B	60	A	5	0,701	0,100	0,155
B	60	A	60	1,278	0,183	0,318

Impregnación simultánea

Tiempo	Concentración adsorbida (A), % molar	Concentración adsorbida (B), % molar	A/B
5	0,771	3,468	0,222
60	1,436	6,575	0,218

impregnadas, exceptuando cuando el primer impregnante es el A, es menor que la relación inicial entre las concentraciones de los impregnantes en la disolución, ya que al tener el componente B mayor capacidad de adsorción se impregna en una proporción mayor. Este efecto es más acusado cuanto mayor es el tiempo de impregnación, disminuyendo la relación entre las concentraciones de los dos componentes al aumentar el tiempo de impregnación.

Los valores diferenciales, expresados en las gráficas 8 a 12 demuestran que no cabe explicar sencillamente efectos catalíticos, en catalizadores bimetalicos, en función de una expresión integral para la relación molar entre ambas especies.

Los valores integrales expuestos en la tabla 2 muestran la dificultad de predicción simple de tal relación molar a partir de datos simples de las condiciones de impregnación.

SIMBOLOS

$C_{ai} (eq)$	Concentración adsorbida del componente i para $t = \infty$	mol. kg ⁻¹
C_i	Concentración del componente i en la solución impregnante	mol. l ⁻¹
C_{pi}	Concentración del componente i en el líquido que llena los poros	mol. l ⁻¹

DAB	Coefficiente de difusión molecular de A en B	cm ² s ⁻¹
K_i	Constante de equilibrio de adsorción-desorción del componente i	l. kg ⁻¹
R_i	Velocidad de generación del componente i	mol. l ⁻¹ s ⁻¹
r	Radio de la pastilla	cm
S_i	Concentración máxima de centros activos para la adsorción del componente i	mol. kg ⁻¹
t	Tiempo	s
v	Velocidad de flujo del sistema	cm s ⁻¹
Z	Longitud característica de la pastilla en dirección axial	cm
β	Factor de corrección definido por la ecuación (3)	

BIBLIOGRAFIA

1. MAATMAN, R. W. y PRATER, C. D.; Ind. Eng. Chem, 49, 253 (1957).
2. SATTERFIELD, C. N., PELOSSOF, A. A. y SHERWOOD, T. K.; A. I. Ch. E. Journal 15, 226 (1969).
3. CHEN, C. C. y ANDERSON, R. B.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 12, 122 (1973).
4. WYNSBERGHE, J. y L'HOMME, G. A.; J. Chim. Phys. 70, 50 (1973).
5. HANSON, D. L., KATZER, J. R., GATES, B. C., SCHUIT, G. C. A. y HARNBERGER, H. F.; J. Catal. 32, 204 (1974).
6. HARRIOT, P.; J. Catal. 14, 43 (1969)
7. WEISZ, P. B.; Trans. Faraday. Soc. 63, 1801, 1807, 1815, 1967.
8. OTT, R.; Tesis doctoral. Technischen Hochschule Zurich, Zurich (1971).
9. OTT, R.; y RYS, P.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 69, 1694, 1705 (1973).
10. OLTRA, F. y COSTA NOVELLA, E.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim, 67, 665 (1971).
11. OLTRA, F.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, Madrid (1969)
12. BLASCO, J. M.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, Madrid (1973).
13. VINCENT, R. C. y MERRILL, R. P.; J. Catal. 35, 206 (1974).
14. CERVELLO, J. HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F. y MELO, F.; Preparation of Catalysts Elsevier. Sci. Pub. Co. Amsterdam (1976), p.252.

15. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, Noviembre (1974).
16. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 13 (1976).
17. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 20 (1976).
18. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 27 (1976).
19. CERVELLO, J. GARCIA DE LA BANDA, J. F., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; Chem. Ing. Tech., 48, 520 (1976).

ABSTRACT

A theoretical study of the porous pellet impregnation considering one or two active species to prepare a bimetallic catalyst is showed. Successive and simultaneous sequences in the impregnation of two active species has been considered supposing a competitive model of adsorption. A diffusion-adsorption model with diffusion as controlling step has been used to study the support impregnations. Cylindrical support pellets with a random cylindrical pore distribution have been considered. The influence of significative parameters of the process on the internal distribution of active species has been studied. The studied parameters are: time of impregnation, adsorption equilibrium constant, and maximum concentration of the active sites for adsorption. The system of equations defining every case has been solved by means of a numerical method.

DISCUSSION

E. H. TAYLOR: Is there experimental evidence for an effect upon reactivity or selectivity of the sort of catalyst inhomogeneity which the authors describe? Such evidence might be obtained by grinding off successive layers of a pellet and examining their catalytic properties separately, layer by layer.

F. MELO: We know of experimental evidence for alumina supported iron oxides pellets. Some of us have published several papers on experimental results of reaction with shell, uniform and core concentrated catalysts (1-4). The reaction orden, effectiveness factor, selectivity and activation energy are significantly modified. We don't know of any experimental evidence for bimetallic catalysts as those mentioned in this paper.

Regarding the suggestion of the second part of your question, we think it could be easier to compare results obtained from homogeneous and heterogeneous catalysts with the same integral concentration of each active specie.

- (1-4) Cervelló, J., Hermana, E. and Jiménez, J. F.: «Estudio cinético en catalizadores no uniformes. Oxidación de propano sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. I. Datos básicos. II. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre su actividad. III. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre los órdenes de reacción. IV. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre la selectividad». An. Real. Soc. Esp. Fís. y Quím., 72, 13, 20, 27 y 30 (1976).