



Efecto promotor del agregado de rodio al catalizador de óxido de cobalto soportado sobre zirconia en la combustión catalítica de hidrocarburos.

María Silvia Leguizamón Aparicio¹, Ileana Daniela Lick*¹.

¹CINDECA (CCT La Plata, CONICET-UNLP) Facultad de Ciencias Exactas, Dto. De Química, Calle 47 N° 257,1900, La Plata, Argentina .E-mail: icked@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Propano, Naftaleno, Oxidación, Promoción metálica.

Resumen

En este trabajo se estudian las reacciones de combustión de hidrocarburos (propano y naftaleno) en presencia de catalizadores: Co_xZt ($x = 1; 5$ y 10), RhZt y RhCo_5Zt . Estos catalizadores fueron preparados por impregnación de $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con soluciones acuosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y /o $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ a $\text{pH}=10$. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, Microscopía SEM-EDS y RTP. Las medidas de actividad catalítica fueron realizadas en un micro-reactor de lecho fijo. Todos los catalizadores que contienen fases oxídicas de cobalto (Co_3O_4) presentan una buena actividad catalítica para la combustión de ambos hidrocarburos. La adición de rodio incrementa la actividad catalítica.

Abstract

Hydrocarbon (propane and naphthalene) combustion reactions were studied in presence of catalysts: Co_xZt ($x=1; 5$ and 10), RhZt and RhCo_5Zt . The catalysts were prepared by impregnation of $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ into an aqueous solution of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and /or $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ at $\text{pH} = 10$. Catalysts were characterized by XRD, TPR and SEM-EDS. Measurements of catalytic activity were performed in a fixed bed micro-reactor. All catalysts containing cobalt species (Co_3O_4) exhibit a good activity for propane and naphthalene combustion reactions, and the rhodium addition increases the catalytic activity.

Introducción

Los contaminantes presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes emisoras bien diferenciadas: las naturales y las antropogénicas. El incremento de la concentración de los contaminantes atmosféricos genera preocupación por los efectos que ésta ocasiona en el medioambiente y en la salud humana.

Los contaminantes de origen antropogénico provienen de fuentes fijas y móviles. Los principales contaminantes emitidos de las fuentes móviles son los óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, material particulado y compuestos órgano-volátiles, entre los que se encuentran los hidrocarburos. En las emisiones de motores diesel se encuentran hidrocarburos lineales y poliaromáticos. Para disminuir la cantidad de estos gases liberados a la atmósfera se utilizan catalizadores que sean capaces de oxidar completamente a los hidrocarburos remanentes a baja temperatura en los llamados convertidores catalíticos, los cuales se ubican en el caño de escape de los automóviles. La utilización de óxidos de metales de transición como fases activas es una opción atractiva desde el punto de vista económico [1].

El óxido de cobalto ha resultado ser una fase activa eficaz para la combustión catalítica de hidrocarburos de bajo peso molecular.

En este trabajo se estudia la combustión catalítica de dos hidrocarburos remanentes considerados “modelos”, propano y naftaleno. Por otro lado se propone el agregado de un promotor de actividad, como el rodio con el fin de promover un mecanismo redox del tipo Mars-van Krevelen (MVK) [2]. Para lograr el objetivo se preparan catalizadores, se caracterizan y se analiza su actividad en las reacciones de combustión.

Experimental

Preparación de Catalizadores

El óxido de circonio hidratado, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, utilizado como soporte, se obtuvo por hidrólisis de oxicloruro de circonio, $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka) en medio de hidróxido de amonio (pH=10).

Para la preparación de los precursores, que contienen concentración variable de cobalto, se partió de soluciones de concentración adecuada de nitrato de cobalto hexahidratado, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (May & Baker). La impregnación del óxido de circonio hidratado se lleva a cabo en medio amoniacal (pH=10) hasta observar la oxidación de los complejos formados, formación y precipitación de hidróxidos. Esta impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 h. Seguidamente se filtró y lavó el sólido con agua destilada. El sólido filtrado se secó en estufa durante 2 h a 80°C.

Para la preparación del precursor monometálico de rodio se agregó al óxido hidratado de circonio el volumen necesario de una solución de $Rh(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) para lograr una concentración de rodio nominal de 0,5% p/p y luego se trató térmicamente en platina a 80°C hasta sequedad. Para obtener el precursor de cobalto promovido con rodio, la solución de rodio se agrega sobre el catalizador Co_5Zt y luego se evapora el líquido hasta llegar a sequedad.

Los materiales se preparan con una concentración nominal de 1, 5 y 10% p/p en cobalto y 0,5% p/p en rodio, concentraciones expresadas como cobalto o rodio cada 100 g de catalizador. Los catalizadores se obtienen por calcinación de los precursores durante 2h a 600°C y son denominados Co_xZt (donde $x=1, 5$ y 10 representa la concentración de cobalto), $RhZt$ y $RhCo_5Zt$. (Aclaración, el Zt significa que la zirconia adopta la forma tetragonal metaestable, como se mostrará en la sección de resultados de este trabajo).

Ensayos de caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados mediante: difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), y microscopía SEM con analizador EDS.

Ensayos de actividad catalítica

Los test catalíticos se llevaron a cabo con dos moléculas modelo: propano y naftaleno y para las medidas de actividad se utilizaron dos micro-reactores de lecho fijo calefaccionados eléctricamente.

Para la combustión de propano (C_3H_8), se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de propano (C_3H_8), 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El caudal total utilizado fue de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. El rango de temperatura estudiado fue de 250°C a 600°C.

Para la oxidación de naftaleno se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 150 ppm de $C_{10}H_8$ y 10% de O_2 en atmósfera de helio. El caudal utilizado fue de $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. El rango de temperatura testado fue de 150 a 500°C. La masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg.

Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC2014 (TCD). La conversión de C_3H_8 y $C_{10}H_8$ en CO_2 se determinó a partir del área de los picos CO_2 obtenidos cromatográficamente.

Resultados y discusión

Con el fin de establecer la estructura cristalina del soporte y la presencia de especies cristalinas soportadas se realizaron los diagramas de DRX de los catalizadores. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 1. El óxido de zirconio hidratado, de alta superficie específica (340 m²/g, Tabla 1), al ser calcinado a 600°C adopta la estructura monoclinica, con líneas de difracción ubicadas a 2θ = 28.2°, 31.5° y 34.5°.

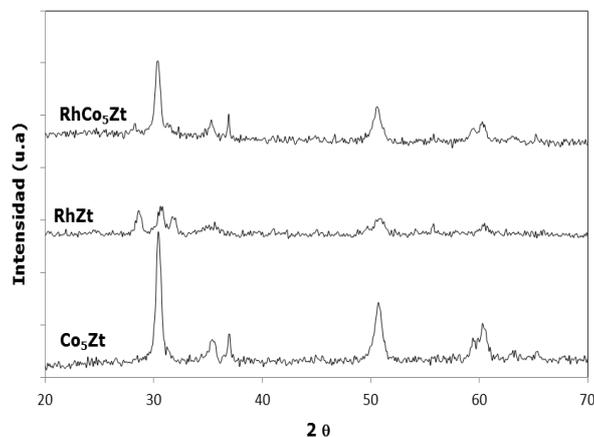


Figura 1. Diagrama DRX de los catalizadores.

En los difractogramas de los catalizadores Co₅Zt y RhCo₅Zt puede observarse que el soporte ha adoptado la fase tetragonal metaestable de la zirconia cuyas líneas de difracción se ubican a 2θ = 30,5°, 35,2° y 50,7°. La fase tetragonal también predomina en los diagramas de los catalizadores Co₁Zt y Co₁₀Zt (no mostrados en la figura). El difractograma del catalizador RhZt presenta líneas de la zirconia monoclinica como de la tetragonal. La presencia de la fase tetragonal se atribuye a una sustitución de una pequeña fracción del ion Zr⁺⁴ por iones de menor carga (Por ejemplo: Co⁺², Co⁺³, Rh⁺³), con la consecuente generación de vacancias de oxígeno durante la etapa de calcinación-cristalización de la zirconia.

Las líneas de difracción del rodio metálico, Rh⁰, se ubican a 2θ = 41,02°; 47,78° y 69,8° y corresponden a la estructura cúbica [3], la presencia de estas líneas de difracción no se ha podido detectar en el diagrama de los catalizadores que contienen rodio. Las líneas de difracción de la especie Rh₂O₃ se ubican a 2θ = 34,9°; 32,76°; 23,78° y 53,36°. Si bien aparecen pequeñas señales en el diagrama del catalizador RhCo₅Zt que podrían ser atribuidas a estas fases cristalinas, la intensidad de esas señales no es lo suficientemente alta como para realizar una asignación. A futuro se deben realizar estudios superficiales más sofisticados, por ejemplo análisis XPS, con el fin de observar claramente la energía de enlace, la concentración superficial y el estado de oxidación de las especies de rodio en los catalizadores.

Los difractogramas de los catalizadores que contienen cobalto presentan las líneas de difracción correspondientes a la especie Co₃O₄ ubicadas a 2θ = 36.8°; 65.35°; 31.2° y 59.35° [4]. El agregado de rodio ha conducido a un incremento considerable del tamaño de cristal de la especie Co₃O₄ (Tabla 1) y a un aumento de la segregación de esta especie oxidica, lo cual se condice con un aumento de la concentración superficial de cobalto según los resultados semicuantitativos obtenidos mediante EDS (Tabla 1).

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

Catalizador	Area BET	Tamaño de cristal de ZrO ₂ (nm)	Tamaño de cristal de Co ₃ O ₄ (nm)	Relación atómica Co/Z nominal	Relación atómica Co/Z EDAX
ZrO ₂ .nH ₂ O	340	amorfo	-	-	-
ZrO ₂	58	30	-	-	-
Co ₅ Zt	37	16	31	0,109	0,24
RhCo ₅ Zt	34	16	49	0,108	0,86

Con el fin de analizar el comportamiento redox de los catalizadores frente al H₂ se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada. Los diagramas obtenidos se muestran en la Figura 2.

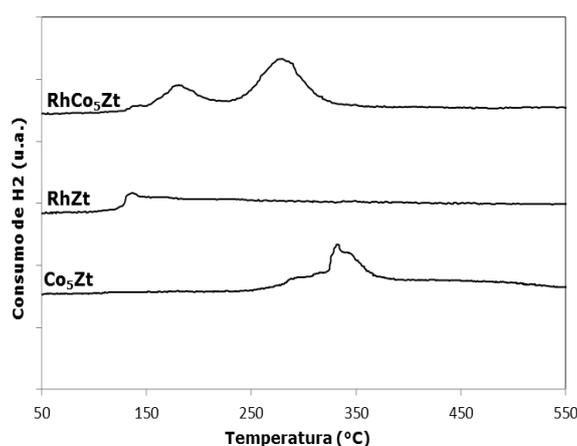


Figura 2. Diagramas de reducción a temperatura programada de los catalizadores.

El óxido de cobalto Co₃O₄ másico reduce en presencia de H₂ en dos etapas, la primer etapa, ubicada entre 250 y 350°C, involucra la reducción de Co⁺³ a Co⁺² y la segunda etapa, ubicada entre 350 y 470°C, involucra la reducción de Co⁺² a Co⁰. El óxido soportado puede presentar un perfil de reducción de una etapa. Los diagramas de los catalizadores Co_xZt (en la figura sólo se muestra el diagrama del Co₅Zt) presentan señales de reducción a temperaturas menores a los 400°C asociadas a la reducción de la espinela Co₃O₄.

Fornasiero y colaboradores consideran que los óxidos de rodio reducen a temperaturas menores a los 227°C. Donde la temperatura de reducción depende del tamaño de las partículas, en el caso de la especie Rh₂O₃ las partículas de menor tamaño y mayor dispersión reducen a menor temperatura que las más grandes [5]. El diagrama del catalizador RhZt presenta una señal de reducción ubicada a aproximadamente los 130°C, la cual se atribuye a la reducción de especies muy dispersas de Rh₂O₃.

En el diagrama del catalizador RhCo₅Zt la señal asociada a la reducción del Co₃O₄ se ubica a menor temperatura que la misma señal presente en el diagrama del catalizador Co₅Zt. Rao y colaboradores proponen que el rodio metálico puede activar al H₂ disociándolo [6]. En un trabajo muy reciente de Adamowska y colaboradores han encontrado que la reducción de las fases oxídicas de rodio soportadas en un óxido mixto de cerio y zirconia genera una disminución de la temperatura de reducción del CeO₂ y proponen un mecanismo de spillover de H₂ por la presencia del Rh⁰ [3]. La reducción de las especies oxídicas de rodio a Rh⁰ genera una disminución de la temperatura de reducción de las especies de cobalto.

A continuación se muestran resultados de actividad catalítica. En trabajos previos se ha mostrado que la actividad de catalizadores de cobalto soportado sobre soportes oxídicos (sílice, alúmina) depende de la concentración de cobalto, donde los catalizadores más activos son aquellos que contienen una carga de cobalto que oscila entre 5 y 10%p/p. Es de interés mostrar la influencia de la concentración de cobalto en catalizadores donde el soporte es zirconia. En la Figura 3 se muestran las curvas de conversión de propano a CO₂ obtenidas con los catalizadores con carga variable de cobalto.

Teniendo en cuenta que la reacción de combustión de propano en ausencia de catalizador alcanza el 50% de conversión de propano a los 600°C, los resultados obtenidos muestran que los catalizadores Co₅Zt y Co₁₀Zt presentan buena actividad, siendo el catalizador Co₅Zt ligeramente más activo. En los diagramas de TPR (no mostrados en la figura 2) de estos catalizadores se observa que el aumento de la concentración de cobalto conlleva un incremento de la señal ubicada entre 300 y 450°C, la cual se asocia con la presencia de fases segregadas de óxidos de cobalto, las cuales según DRX se revelan como fases cristalinas.

Se ensayó un catalizador monometálico de rodio, el RhZt, el cual presenta una actividad similar a la encontrada con el catalizador Co₅Zt.

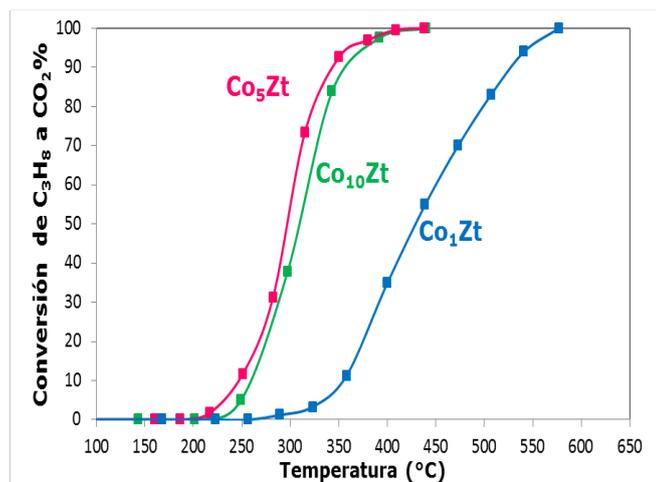


Figura 3. Influencia de la concentración de cobalto en la combustión de propano sobre catalizadores soportados en zirconia.

Al catalizador más activo de la serie Co_xZt, el Co₅Zt, se le agregó rodio para analizar si el agregado de este metal genera una promoción de la actividad. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. El catalizador RhCo₅Zt presenta mayor actividad que los monometálicos, alcanzando la conversión total a los 235 °C. Esta temperatura de combustión es muy baja y comparable con las menores temperaturas de combustión reportadas en bibliografía. Los resultados indican que el agregado de rodio genera un fuerte efecto promotor, acelerando la reacción de combustión. Se puede sugerir la existencia de un sinergismo entre las especies de cobalto y el rodio, sinergismo que también se ha observado en los ensayos de caracterización, por ejemplo con una disminución de la temperatura de reducción de las especies oxídicas de cobalto.

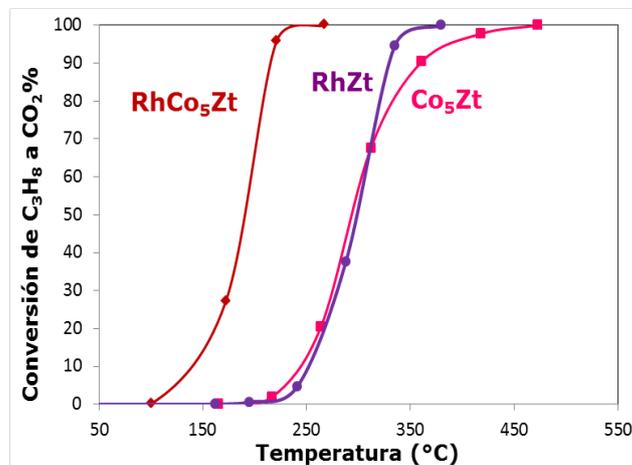


Figura 4: Resultados de Conversión de propano a CO₂.

Dado que los resultados obtenidos en la combustión de propano son satisfactorios, los catalizadores también se probaron en la reacción de combustión de naftaleno, el cual es una molécula poliaromática presente en las emisiones gaseosas y presenta alta toxicidad. En ausencia de catalizadores la temperatura donde la conversión de naftaleno a CO₂ alcanza un 50% es de 440°C, alcanzando la conversión total a los 490°C. Las curvas presentadas en la Figura 5 muestran que los catalizadores ensayados presentan muy buena actividad, siendo el catalizador bimetalico el que presenta mayor actividad.

En esta reacción de combustión de un hidrocarburo poliaromático también se observa un efecto sinérgico entre las especies de rodio y las de cobalto. Se logra la conversión total de naftaleno a CO₂ a los 250°C, la cual es una muy buena temperatura de combustión. Se puede considerar que se ha

logrado un importante aporte al estado del arte de esta reacción si se consideran las temperaturas reportadas en la bibliografía a nivel universal.

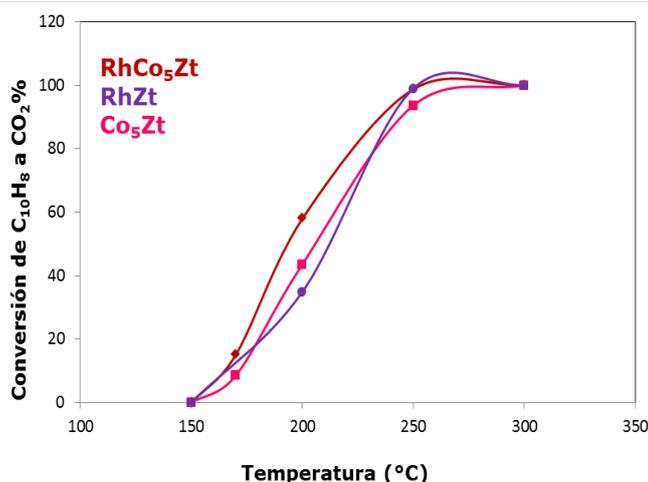


Figura 4. Conversión de Naftaleno a CO₂.

Conclusiones

El catalizador que contiene rodio-cobalto muestra muy buena actividad para la combustión de propano y ésta actividad se atribuye a un sinergismo entre las fases oxídicas de cobalto y las fases oxídicas de rodio, asociado con un incremento de las propiedades redox. No se descarta la posibilidad de la existencia de nanopartículas de Rh⁰ o de especies Rh^{δ+} dado que las técnicas de caracterización utilizadas no permiten ese tipo de análisis.

Para la combustión de naftaleno se encontró que el rodio también genera un leve efecto promotor en la reacción.

Se propone continuar estudiando estos materiales a fin de optimizar el efecto promotor del rodio dado que los sistemas hallados fueron muy activos tanto en la reacción de combustión de propano como en la de naftaleno.

Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte económico recibido de ANPCyT, CONICET y UNLP. Se agradece a la Lic. Mariela Theiller la colaboración recibida en los análisis SEM-EDS.

Referencias

- [1] B. Solsona, T. E. Davies., T. García, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H.Taylor, Appl.Catal B 84 (2008) 176-184.
- [2] M. Hosseini, T. Barakat, R.Cousin, A. Aboukais, B.-L. Su, G. De Weireld, Appl. Catal B 111 (2012) 218-224.
- [3] M.Adamowska, A. Krzton, M.Najbar, J.Camra, G .Dje'ga-Mariadassou, P.Da Costa, Appl. Catalysis B: Environmental 90 (2009) 535-544.
- [4] B.Jongsomjit, Jr J.G.Goodwin, Catal. Today 77 (2002) 191-204.
- [5] P.Fornasiero, R.Di Monte, G.Ranga Rao, J. Kašpar, S.Meriani, A.Trovarelli, J Catal 151 (1995) 168-177.
- [6] G.Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J.Kašpar, G.Vlaic, G.Balducci, J Catal 162 (1996) 1-9.