



Combustión catalítica de propano en catalizadores basados en $ZnAl_2O_4$. Efecto del contenido de Rh y Co.

Marco A. Ocsachoque*, M. Laura Barbelli, Ileana D. Lick, M. Gloria González

CINDECA(CONICET)-UNLP, Fac.de Cs. Exactas,47 N° 257,1900,La Plata, Argentina.

*E-mail: ocmarco@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Oxidación, Catalizadores de Co, Propano

Resumen

Una serie de catalizadores $Co/ZnAl_2O_4$ modificados con Rh fue preparada para estudiar su actividad en la reacción de combustión catalítica de propano. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, RTP, BET, DRS, SEM- EDAX y ensayados catalíticamente.

La presencia de Rh favorece la reducibilidad de los compuestos oxidicos de Co, las cuales son las fases activas. El catalizador $Rh(0,5\%)-Co(5\%)/ZnAl_2O_4$ es el más activo en esta serie para el proceso de oxidación de propano. Este resultado estaría asociado a un efecto sinérgico entre el Rh y el Co.

Abstract

A series of $Co/ZnAl_2O_4$ catalysts modified with Rh, was prepared to study your activity in the reaction of catalytic combustion of propane. The catalysts were characterized by BET, XRD, DRS, TPR and SEM- EDAX.

The presence of Rh favors the reducibility of cobalt oxidic compounds, which are the active species. $Rh(0.5\%)-Co(5\%)/ZnAl_2O_4$ catalyst is the most active in this series for the reaction of oxidation of propane. This result would be associated with a synergistic effect between Rh and Co.

Introducción

La combustión catalítica de hidrocarburos ha recibido mucha atención de la comunidad científica debido a que ésta es una tecnología muy importante para la producción de energía (por ejemplo turbina de gas) y el control de emisiones gaseosas (por ejemplo de fuentes móviles). Los catalizadores típicos usados en combustión están basados en metales nobles tales como Pd y Pt los cuales presentan alta actividad. Es sabido que las propiedades catalíticas de los metales nobles soportados son modificadas por el tipo de soporte y por los aditivos [1]. En los últimos años ha crecido la tendencia al empleo de óxidos metálicos como catalizadores de combustión. Entre los óxidos metálicos, el óxido de cobalto en su forma Co_3O_4 ha demostrado ser uno de los más activos para este proceso [2-4]. Varios autores han reportado que este comportamiento está relacionado a la mejora en la reducibilidad [5]. Una de las desventajas del empleo de la espinela de Co, Co_3O_4 , es la baja estabilidad térmica a altas temperaturas [6], dado que la misma sufre una transformación alrededor de $700^\circ C$ hacia la forma CoO la cual es menos activa para la combustión catalítica de hidrocarburos [7]. Por otro lado, la adición de algunos promotores tales como Nb y Rh favorecen la estabilidad y previenen el efecto de sinterizado [8]. En cuanto al soporte, varios autores han reportado resultados satisfactorios empleando $ZnAl_2O_4$

como sustituto de la alúmina. El $ZnAl_2O_4$ es un material muy interesante desde el punto de vista catalítico debido a su alta estabilidad térmica, química y su buena capacidad de dispersión metálica [9] razón por la cual se lo ha seleccionado como soporte para este trabajo. Además la espinela de $ZnAl_2O_4$ tiene la capacidad de interactuar con el componente metálico lo cual causa un mejoramiento de la estabilidad de la partícula soportada [10].

Sobre esta base se estudiará el efecto de la concentración de Rh y Co en catalizadores basados en $ZnAl_2O_4$ y el efecto del NO en el medio de reacción para la reacción de combustión de propano, donde la molécula de hidrocarburo se encuentra en concentraciones similares a las encontradas en los caños de escape.

Experimental

El soporte fue preparado por la técnica de co-precipitación empleando las sales de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Ambas sales fueron disueltas en agua, luego esta solución resultante se ajustó a pH 10 con $NH_3(aq)$ y se llevó a agitación durante diferentes tiempos: un día (1d) y una semana (1s). Posteriormente los sólidos se filtraron, lavaron, secaron en estufa y calcinaron a $600^\circ C$ durante 1h. Sobre los dos soportes se prepararon los catalizadores monometálicos de Co y Rh. El soporte de $ZnAl_2O_4$ se impregnó con una solución acuosa de $Co(NO_3)_2$ con un contenido nominal de Co de 5 ó 10% p/p. Se evaporó el solvente hasta sequedad y luego se calcinó 1h a $600^\circ C$. Por otro lado otra porción del soporte de $ZnAl_2O_4$ se impregnó con una solución acuosa de $Rh(NO_3)_3$ con un contenido nominal de Rh de 0,5 %p/p, se llevó hasta sequedad bajo agitación y luego se calcinó 1h a $600^\circ C$. Finalmente se prepararon los catalizadores bimetalicos impregnando el rodio (0,25; 0,5 y 0,75%p/p) sobre el catalizador de cobalto y siguiendo la técnica de preparación presentada para el catalizador monometálico de rodio.

Los catalizadores empleados han sido caracterizados por diferentes técnicas tales como análisis texturales, difracción de rayos X (DRX), Microscopía de barrido electrónico con analizador EDAX (SEM-EDAX), reducción a temperatura programada (RTP) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), con el objetivo de correlacionar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

Las propiedades catalíticas fueron determinadas en un sistema de flujo con reactor a lecho fijo conectado en serie con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu. El reactor se alimentó con un caudal total de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ empleando las relaciones $C_3H_8:O_2:He = 10:3:37$ y $C_3H_8:NO:O_2:He = 10:10:3:27$. La masa de catalizador empleada fue de 0,1g. El intervalo de temperatura ensayado fue de 200 a $600^\circ C$ con una velocidad de calentamiento de $1,7^\circ/\text{min}$. La conversión de C_3H_8 y CO_2 se determinó con el área de los picos C_3H_8 y CO_2 obtenidos cromatográficamente.

Resultados y discusión

Las muestras en estudio fueron caracterizadas mediante la técnica de adsorción física de N_2 , posteriormente se ajustaron los datos experimentales mediante BET. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se observa que los parámetros texturales de los catalizadores están definidos por el soporte de $ZnAl_2O_4$.

Tabla 1. Volumen de poro y Superficie específica.

Catalizador	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g)}$	$S_g \text{ (m}^2/\text{g)}$
$ZnAl_2O_4(1d)$	0.252	122
$ZnAl_2O_4(1s)$	0.280	50
$Rh(0.5)/ZnAl_2O_4(1s)$	0.279	49
$Co(5)/ZnAl_2O_4(1d)$	0.294	81
$Co(5)/ZnAl_2O_4(1s)$	0.308	49
$Rh(0.5)Co(5)/ZnAl_2O_4(1s)$	0.275	49

Se observan diferencias significativas en la superficie específica de los soportes indicando que un tiempo mayor de agitación en la preparación del mismo conduce a una menor superficie específica.

Por otro lado para el soporte con agitación durante un día la adición de los metales producen una caída considerable en la superficie específica en cambio en el soporte con agitación durante 1 semana la adición de los metales no produce diferencias significativas en la superficie específica. Es de esperar que estas diferencias en la superficie específica repercutan en el comportamiento catalítico de los catalizadores.

La figura 1 muestra los perfiles de reducción de las muestras en estudio. Para el catalizador monometálico de Co se observa una señal de reducción a 350°C de la espinela de Co_3O_4 y otra señal de reducción alrededor 550°C asociada a un compuesto de fuerte interacción entre Co y el soporte. En el caso de los catalizadores bimetalicos se observa las señales de reducción de RhO_x libre a 190°C. A su vez se observa las señales de reducción de la espinela Co_3O_4 segregada y las fases de cobalto de fuerte interacción con el soporte. Estas señales se desplazan a temperaturas menores con respecto a la muestra monometálica de Co. Estos desplazamientos en las señales de reducción indicarían que el Rh favorece la reducibilidad de los compuestos de Co. Si se comparan los diagramas se observa que la señal de reducción de las especies Co_3O_4 comienza antes cuando la concentración agregada de rodio es de 0,5%. Este hecho podría ser un factor positivo en la mejora de la actividad catalítica para este proceso.

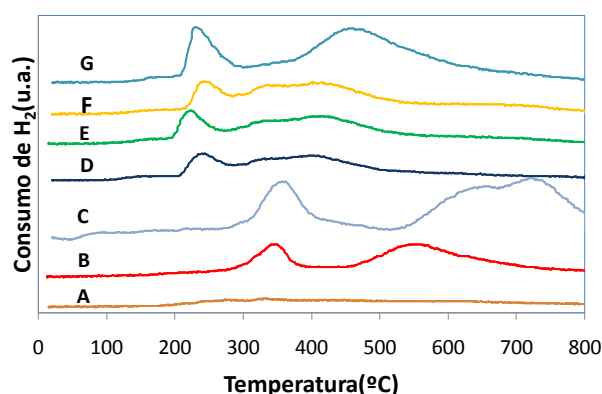


Figura 1. Diagramas de RTP de los catalizadores. A) $\text{Rh}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, B) $\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, C) $\text{Co}(10)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, D) $\text{Rh}(0,25)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, E) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, F) $\text{Rh}(0,75)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, G) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(10)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

La técnica de DRS revela la presencia de fases oxídicas de cobalto (Co_3O_4) debido a la presencia de dos bandas de absorción en $370\text{-}390$ y $625\text{-}680\text{cm}^{-1}$ tanto para el catalizador monometálico de Co como para los bimetalicos.

La figura 2 muestra los difractogramas para las muestras en estudio.

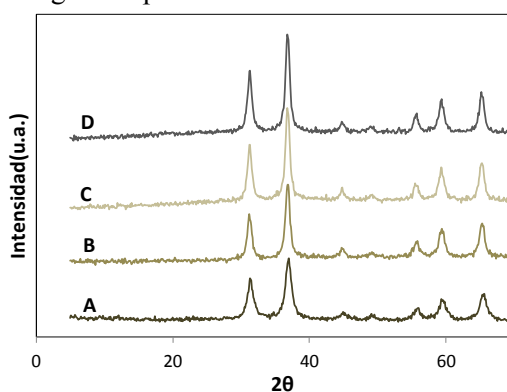


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores. A) $\text{Rh}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, B) $\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, C) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, D) $\text{Rh}(0,75)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Todos los catalizadores presentan las señales típicas de ZnAl_2O_4 con picos a 2θ : $31,2^\circ$, $36,8^\circ$, $59,3^\circ$ y $65,2^\circ$ [9]. En los catalizadores que contienen rodio no se observan las señales de difracción correspondientes al Rh_2O_3 ni al Rh^0 probablemente debido a su baja concentración. Las señales de difracción a 2θ : $30,8^\circ$, $36,2^\circ$, $44,5^\circ$, $58,8^\circ$ y $64,6^\circ$ se asocian a la espinela Co_3O_4 . En los diagramas de los catalizadores que contienen cobalto las líneas más intensas del Co_3O_4 se superponen con las del aluminato de zinc, que también tiene una estructura del tipo espinela, salvo la señal que aparece a

44,5°, la cual se puede apreciar muy débilmente en los diagramas de los catalizadores que contienen cobalto. Cabe destacar que no se observa la señal de difracción de CoO, lo cual es muy importante debido a que este óxido es una fase menos activa para este proceso.

Las relaciones atómicas superficiales Co/Al y Rh/Al obtenidas mediante análisis semicuantitativo SEM-EDAX se muestran en la Tabla 2. Los resultados obtenidos indican que la concentración de Rh superficial es mayor en el caso de Rh(0,5)Co(5)/ZnAl₂O₄(1s) comparado con los otros catalizadores en estudio. En cuanto a la relación atómica Co/Al se puede observar que esta relación es similar en todos los catalizadores, aun para el catalizador Rh(0,5)Co(10)/ZnAl₂O₄(1s), esto se debería a que en el mismo parte del cobalto interacciona fuertemente con el soporte lo cual se visualiza en los termogramas de reducción. Estos resultados en cuanto a diferencias de disponibilidad de sitios activos de Co y Rh podrían producir comportamientos catalíticos diferentes para las muestras en estudio.

Tabla 2. Relaciones atómicas superficiales por SEM-EDAX.

Catalizador	Co/Al	Rh/Al
Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	0.039	----
Rh(0,5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	----	0.0068
Rh(0,5)Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	0.030	0.098
Rh(0,5)Co(10)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	0.033	0.0067

Ensayos catalíticos preliminares en la combustión de propano de catalizadores monometálicos de Co empleando los soportes preparados con distintos tiempos de agitación arrojaron como resultado que el catalizador preparado sobre el soporte con mayor tiempo de agitación se presenta mas activo (Tabla 3), esto estaría relacionado con la superficie específica del soporte y la naturaleza de la espinela de cobalto. Solzona et al [5] ha reportado que para el caso de catalizadores de cobalto una superficie específica menor del soporte conduce a un mayor tamaño de partícula Co₃O₄ lo cual favorecería la actividad oxidativa del catalizador. Razón por la cual se seleccionó el soporte con un tiempo de agitación de 1 semana (1s) para la preparación de los catalizadores modificados con rodio.

En la Tabla 3 se muestra además la influencia de la concentración de cobalto en los resultados catalíticos de los catalizadores monometálicos de cobalto presentados en este trabajo. La adición de cobalto al soporte, ZnAl₂O₄, favorece la actividad oxidativa dado que el soporte prácticamente no presenta actividad.

Tabla 3. Actividad para los catalizadores monometálicos de Co.

Catalizador	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
ZnAl ₂ O ₄ (1s)	519	590
Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1d)	430	590
Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	351	490
Co(10)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	346	456

El catalizador Co(10)/ZnAl₂O₄ presenta una actividad ligeramente mayor a la hallada con el catalizador Co(5)/ZnAl₂O₄ lo cual se puede relacionar con una mayor concentración de fases segregadas de Co₃O₄, lo que se puede inferir del diagrama de reducción a temperatura programada. Varios autores han reportado que en los catalizadores de cobalto soportados, las partículas oxídicas de mayor tamaño son más fáciles de reducir que las partículas pequeñas y que un incremento en el contenido de cobalto produce mayores tamaños de partícula por aglomeración [11-13].

En la figura 3 se presentan los resultados de los ensayos catalíticos para los catalizadores en estudio. Para el caso de los catalizadores monometálicos se puede observar que los catalizadores Co(5)/ZnAl₂O₄ y Co(10)/ZnAl₂O₄ se presentan mucho más activos que el catalizador Rh(0,5)/ZnAl₂O₄. Por otro lado se puede observar que el catalizador bimetalico se presenta más activo que los catalizadores monometálicos, este comportamiento estaría asociado a un efecto sinérgico entre los metales. Cabe destacar que el catalizador bimetalico que contiene 5% p/p de Co es más activo que el que contiene 10% p/p de Co. Este resultado estaría asociado a la facilidad de reducción de la fase oxídica de Co₃O₄. De acuerdo a los termogramas de reducción (figuras 1, curvas E y G) se puede

observar que la fase oxídica de Co_3O_4 presenta una mayor facilidad de reducción en el catalizador $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ que en el catalizador $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(10)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, este hecho explicaría la mayor actividad oxidativa de esta muestra. Por otro lado los resultados por EDAX muestran que la relación atómica Rh/Al es mayor para el catalizador bimetalico con %5 de Co que para el que contiene 10% de Co, lo cual explicaría el mejor comportamiento catalítico de la muestra $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

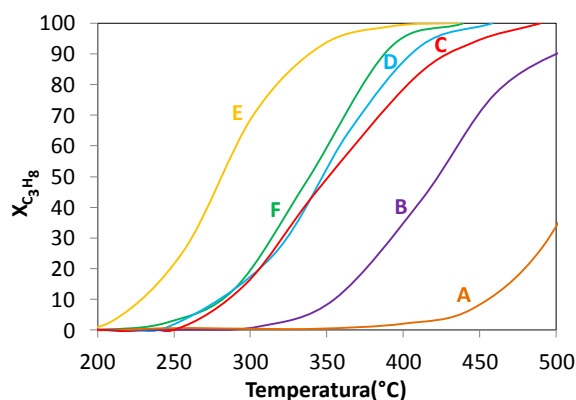


Figura 3. Conversión de propano en función de la temperatura para los catalizadores basados en $\text{ZnAl}_2\text{O}_4(1\text{s})$: A) ZnAl_2O_4 , B) $\text{Rh}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, C) $\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, D) $\text{Co}(10)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, E) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, F) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(10)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

Con el objetivo de seleccionar la concentración de Rh más adecuada para los catalizadores bimetalicos conteniendo un 5% p/p de Co. Se ensayaron tres concentraciones de Rh los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.

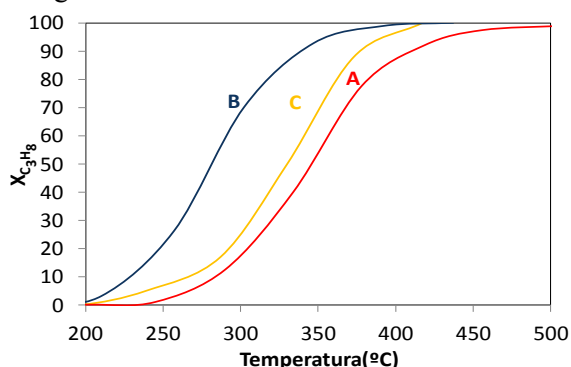


Figura 4. Conversión de propano en función de la temperatura. A) $\text{Rh}(0,25)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4(1\text{s})$, B) $\text{Rh}(0,5)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4(1\text{s})$, C) $\text{Rh}(0,75)\text{Co}(5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4(1\text{s})$

Para la serie de catalizadores bimetalicos estudiados se observa que el catalizador bimetalico conteniendo un 0,5% p/p de Rh es el más activo, o sea que para esta serie existe un máximo de concentración de Rh adecuada. Los termogramas de reducción para estos tres catalizadores bimetalicos indican que para el caso del catalizador conteniendo 0,5% de Rh la fase oxídica de Co_3O_4 presenta una mayor facilidad de reducción que las otras dos muestras bimetalicas, lo cual incrementa la actividad oxidativa de este catalizador, a pesar de que podría aumentar la relación Rh/Al . Se puede sugerir que prevalece el efecto del incremento de la facilidad de reducción.

Por otro lado se analizó el efecto de NO en la alimentación dado que este óxido de nitrógeno se encuentra en las emisiones de fuentes móviles, y es sabido que en algunos casos puede promover la actividad mediante una oxidación previa del NO a NO_2 y en otros casos puede generar una disminución de la actividad debido a una adsorción competitiva del NO en los sitios de adsorción del hidrocarburo. Los resultados se muestran en la Tabla 4. En líneas generales se puede observar que la presencia de NO en el medio de reacción produce una disminución de la conversión de propano, este hecho estaría asociado a que el NO estaría cubriendo los sitios activos para la oxidación del propano conduciendo a una caída en la conversión de propano. Por otro lado los catalizadores que presentan mayor corrimiento de la T100 hacia mayor temperatura son los que presentan cobalto en su composición.

Tabla 4. Actividad para los catalizadores en estudio.

Catalizador	T ₅₀ (°C)		T ₁₀₀ (°C)	
	sin NO	con NO	sin NO	con NO
ZnAl ₂ O ₄ (1s)	519	480	590	600
Rh(0,5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	422	438	557	543
Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	351	341	500	510
Rh(0,5)Co(5)/ZnAl ₂ O ₄ (1s)	281	317	420	442

Conclusiones

Los catalizadores presentados en este trabajo son activos para la reacción de combustión de propano a CO₂. Los catalizadores de Co/ZnAl₂O₄ se presentan más activos que los de Rh/ZnAl₂O₄. Los catalizadores bimetalicos se presentan más activos que los monometalicos para este proceso. El agregado de Rh favorece la actividad, lo cual estaría relacionado con el aumento de la reducibilidad de las especies activas de cobalto (Co₃O₄). La formulación más activa encontrada en este trabajo es el Rh(0,5%)-Co(5%)/ZnAl₂O₄(1s).

Si bien los catalizadores presentan actividad en presencia de óxidos de nitrógeno, el NO genera un leve efecto de inhibición de los sitios activos del sistema catalítico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNLP, ANPCyT y al CONICET, la asistencia económica para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] Y. Li, J.N. Armor; Appl. Catal. B 3 (1994) 275.
- [2] B. Solsona, T. Garcia, C. Jones, S. Taylor, A. Carley, G. Hutchings; Appl. Catal. A: Gen. 312 (2006) 67.
- [3] J. Lojewska, A. Kolodziej, P. Dynarowicz-Latka, A. Weselucha-Birczynska; Catal. Today 101(2005) 81–91.
- [4] J. Haber, W. Turvk; J. Catal. 190 (2000) 320–326.
- [5] B. Solsona, T. Davies, T. Garcia, I. Vazquez, A. Dejoz, S. Taylor; Appl. Catal. B: Environ. 84 (2008) 176.
- [6] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin; Catal Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 319.
- [7] L. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. Venezia, G. Deganello; Appl. Catal. B: Environ. 66 (2006) 217.
- [8] F. Trigueiro, C. Ferreira, J. Volta, W. Gonzalez, P. Pries de Oliveria; Catal. Today 118 (2006) 425.
- [9] W. Walerczyk, M. Zawadzki, J. Okal; Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2394–2400.
- [10] M. Zawadzki, W. Mis'ta, L. Ke pin' ski; Vacuum 63 (2001) 291–296.
- [11] J.S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov; J. Catal. 230 (2005) 339.
- [12] L.R. Bechara, D. Balloy, J.Y. Dauphin, J. Grimblot; Chem. Mater. 11 (1999) 1703.
- [13] D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan; J. Phys. Chem. 94 (1990) 819.