

## CATALIZADORES DE ORO Y OXIDO DE COBALTO PARA LA OXIDACIÓN DE NAFTALENO Y MATERIAL PARTICULADO

M. Lucia Ruiz<sup>a</sup>, M. Silvia Leguizamón Aparicio<sup>b</sup>, Marta Ponzi<sup>a</sup>, Esther N. Ponzi<sup>b</sup> e Ileana Lick<sup>b</sup>

<sup>a</sup>INTEQUI-CONICET-UNSL. Villa Mercedes (San Luis), Argentina.

<sup>b</sup>CINDECA, La Plata (Buenos Aires), Argentina.

ilick@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de la combustión catalítica de naftaleno y material particulado, contaminantes provenientes de los motores de combustión interna, con catalizadores de óxido de cobalto y oro soportados en óxido de circonio y óxido de circonio hidratado. Se caracterizaron con técnicas fisicoquímicas (DRX, BET, FTIR). Los resultados obtenidos son promisorios, particularmente en lo referente a la aplicación de estos sistemas en la combustión de naftaleno donde se ha encontrado una alta conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> a baja temperatura (250°C).

### Introducción

Las emisiones de motores diesel son una mezcla de compuestos inorgánicos y orgánicos. Entre los contaminantes inorgánicos se pueden enumerar el carbono (material particulado) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Entre los contaminantes orgánicos con relevancia toxicológica se encuentran: los hidrocarburos de bajo peso molecular, los aldehídos, benceno, 1-3 butadieno, hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) y nitro-PAHs.

El naftaleno es un contaminante atmosférico y del tipo carcinogénico, además de ser una excelente molécula modelo para la clase de compuestos conocidos como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) [1]. El material particulado es quizás uno de los contaminantes más importantes, además de ser altamente complejo por su tamaño, composición química, transformaciones en la atmósfera e interacción con los demás contaminantes.

El esfuerzo para lograr emitir menos cantidad de contaminantes a la atmósfera reside en lograr un catalizador que sea capaz de oxidar completamente los hidrocarburos remanentes en el rango de temperatura de trabajo del caño de escape.

En la bibliografía se encuentran catalizadores para oxidar naftaleno basados en metales preciosos [2-3], la desventaja de algunos de ellos es que generan productos de oxidación parcial. El agregado de oro puede mejorar la selectividad de la reacción de combustión hacia la formación de CO<sub>2</sub> [4]. Por otro lado resulta atractiva la idea de utilizar fases activas de metales de transición por su bajo costo como son los óxidos de cobalto.

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades catalíticas en la combustión de naftaleno y material particulado de los catalizadores de óxido de cobalto impregnados en dos soportes diferentes (óxido de circonio y óxido de circonio hidratado), además es de interés estudiar el agregado de oro como promotor metálico.

### Experimental

*Preparación de Catalizadores.* Los soportes seleccionados para la preparación de los catalizadores, son óxido de circonio comercial provista por Anedra, y óxido de circonio hidratado preparado en el laboratorio.

La circonia hidratada,  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , utilizada como soporte, se obtuvo por hidrólisis de oxiclорuro de circonio,  $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka). A una solución (concentración 7%) de la sal se le adicionó agitando amoníaco acuoso (Tetrahedron 28%) hasta alcanzar un pH 10. El gel formado se dejó reposar 24 horas. El precipitado formado se filtró y lavó con agua tridestilada hasta ausencia de iones  $Cl^-$ , lo cual se verificó con  $AgNO_3$ . El sólido se secó durante 24 horas a  $80^\circ C$ , el cual luego se trituró en un mortero y se tamizó para obtener tamaño de partículas entre 0,150 y 0,090mm.

Para la preparación de los precursores que contienen cobalto, se partió de la sal nitrato de cobalto hexahidratado,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (May & Baker). En el caso de utilizar soporte comercial, la impregnación de la sal se lleva a cabo en medio amoniacal completando la preparación con un tratamiento térmico en medio oxidante de aire. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. Seguidamente se filtró y lavó el sólido con agua destilada. El sólido filtrado se secó en estufa durante 2 hs a  $80^\circ C$ . Cuando el soporte es circonia hidratada, la impregnación se realizó con la sal de cobalto, antes mencionada, en un equipo rota-vapor, operando a  $100^\circ C$ , velocidad 170 rpm y una presión de vacío de 500 mmHg. El soporte así impregnado se secó en estufa durante 2 hs a  $80^\circ C$ .

Para la obtención de los precursores que contienen cobalto y oro, los soportes se impregnaron con una solución acuosa de nitrato de cobalto hexahidratado,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  tal como se describió en el párrafo anterior. Luego se realizó el agregado de oro, partiendo de la sal  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  (Sigma-Aldrich), se realizaron impregnaciones sucesivas con secados intermedios. Los precursores así impregnados se llevaron a estufa durante 2 h a  $80^\circ C$ .

Los precursores se preparan con una concentración nominal del 10% en cobalto, y 1% en oro. Los catalizadores se obtienen por calcinación de los precursores durante 1h a  $600^\circ C$ . Con el objetivo de diferenciar los soportes, se utilizara Z y Zt para la circonia comercial y circonia hidratada. Los catalizadores son llamados CoZ, CoZt, AuCoZ, AuCoZt.

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) un equipo Rigaku, modelo D-Max III C, operando con radiación  $Cu K\alpha$ , filtro de Ni, 30 KV y 20 mA. Los estudios FTIR se realizaron en un Spectrum RX1 (Perkin-Elmer), y el área superficial fue determinada por absorción de nitrógeno en un equipo Gemini V2.00 (Micromeritics Instrument Corp).

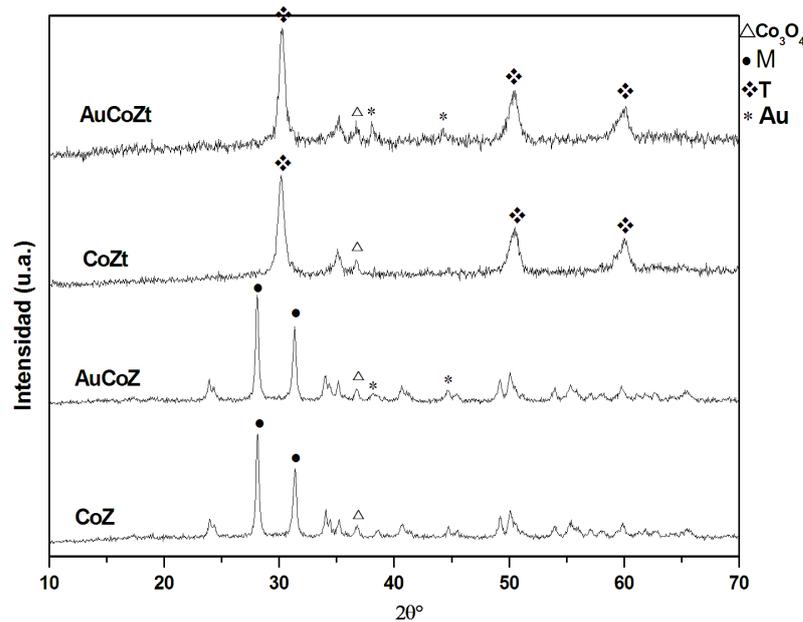
El test catalítico para estudiar la combustión de soot, se realizó en un equipo termogravimétrico (TGA) con un caudal total de  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , y una relación aire: $N_2$  de 2:1 con una velocidad de calentamiento  $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ . El catalizador (30 mg) y el material particulado (3 mg) se muelen en mortero de ágata durante 2 minutos para lograr un buen contacto, se toman 11 mg de la mezcla y se colocan en la celda de la termobalanza. La curva obtenida, pérdida de peso vs. tiempo (TGA), se deriva para obtener la velocidad de cambio de peso con el tiempo (DTGA) y se grafican en función de la temperatura.

Las medidas catalíticas para estudiar la combustión de naftaleno se realizaron entre  $150$  y  $500^\circ C$  en un reactor de lecho fijo alimentado con 100 ppm de naftaleno, 8% de oxígeno y helio para balance. El reactor fue calentado mediante un horno eléctrico. Las medidas de reactivos y productos se realizaron mediante cromatografía gaseosa on-line con un espectrómetro de masa.

## Resultados y Discusión

### Difracción de rayos-X

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina del soporte así como la presencia de especies cristalinas soportadas. En la **Figura 1** se presentan los difractogramas de los catalizadores estudiados en este trabajo. Aquellos catalizadores que utilizan circonia comercial como soporte presentan líneas de difracción ( $2\theta = 28.2; 31.5$  y  $34.5^\circ$ ) correspondientes a la fase monoclinica (M), y en el caso de aquellos que el soporte es circonia hidratada, las líneas de difracción ( $2\theta = 30; 50$  y  $60^\circ$ ) corresponden a la fase tetragonal metaestable (T). La especie oxidica de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (estructura cristalina de espinela completa), se hace presente en todos los catalizadores con las líneas de difracción características ( $2\theta = 36.8; 65.35; 31.2$  and  $59.35^\circ$ ). Los difractogramas de los catalizadores AuCoZ y AuCoZt presentan líneas de difracción correspondientes a la especie oro metálico ( $2\theta = 38.3; 44.5^\circ$ ).



**Figura 1:** Diagramas DRX de los catalizadores

El tamaño de los cristales correspondientes a la especie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fue calculado con la fórmula de Scherrer a partir de la línea de difracción ubicada a  $2\theta = 36,8^\circ$  y los resultados obtenidos se informan en la **Tabla 1**. Los catalizadores que han sido impregnados con oro presentan valores semejantes en el tamaño de cristal, no sucede lo mismo en aquellos que no tienen oro. Puede sugerirse que un menor tamaño de cristal está relacionado con una mayor dispersión de cobalto.

**Tabla 1:** Tamaños de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Catalizadores	Diámetro del cristal (nm)
CoZ	15
AuCoZ	18
CoZt	22
AuCoZt	19

### Área Superficial

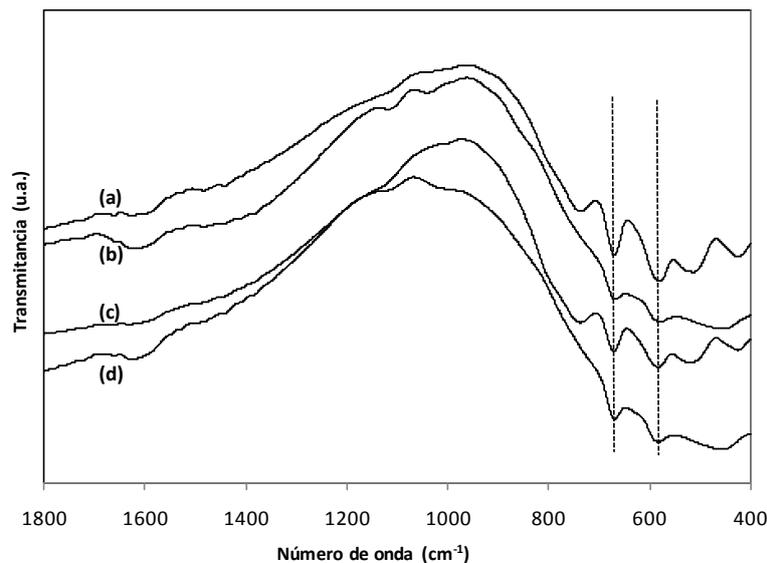
Los valores correspondientes al área BET se presentan en la **Tabla 2**, tanto para los soportes calcinados como para los catalizadores. La circonia que cristaliza con estructura tetragonal presenta una mayor área superficial, al igual que los catalizadores que utilizan este soporte. En todos los casos se observa una disminución en el valor del área superficial de los catalizadores con respecto a sus respectivos soportes, tanto en el caso en que se impregna con la sal de cobalto sola, como cuando se impregna con ambas sales (cobalto y oro). El detrimento en el valor del área superficial es mayor cuando los catalizadores contienen ambos metales.

**Tabla 2:** Área superficial de soportes y catalizadores

	Área (m <sup>2</sup> /g)
<b>Z comercial</b>	8
<b>Zt hidratada</b>	60
<b>CoZ</b>	7,79
<b>CoZt</b>	36,63
<b>AuCoZ</b>	7,02
<b>AuCoZt</b>	34,91

### Espectroscopia FTIR

La **Figura 2** muestra los espectros FTIR de los catalizadores estudiados en este trabajo. Las bandas ( $\nu_1$ ) a 579 cm<sup>-1</sup> y ( $\nu_2$ ) a 669 cm<sup>-1</sup> están asociadas a la especie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, revelando las vibraciones Co-O de los iones Co<sup>+3</sup> y Co<sup>+2</sup> en coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente [5]. Estas señales se evidencian claramente en todo el conjunto de catalizadores.



**Figura 2:** FTIR de los catalizadores: (a) CoZ; (b) CoZt; (c) AuCoZ; (d) AuCoZt.

### Medidas de actividad catalítica

Los resultados de los ensayos de actividad referente a la combustión de naftaleno se muestran en la **Figura 3**. La temperatura donde se alcanza el 100% de combustión de naftaleno en ausencia de catalizador es 487°C, todos los catalizadores estudiados en este trabajo logran disminuir considerablemente este valor de temperatura.

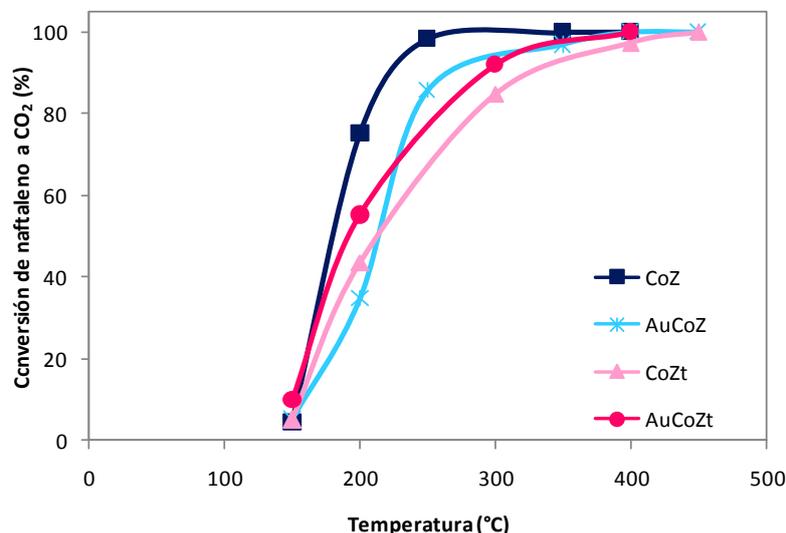
El mejor comportamiento catalítico lo presenta el conjunto de catalizadores soportados en circonia monoclinica, CoZ y AuCoZ, alcanzando la conversión máxima a 300 y 400°C respectivamente, a pesar de presentar muy baja superficie específica.

Según García [6] una combinación de alta área superficial con propiedades redox son importantes para la combustión de naftaleno. Además un enlace débil entre naftaleno y cobalto, permite que el segundo anillo aromático sea realmente oxidado una vez que el primero se haya destruido, lo cual favorece la formación de CO<sub>2</sub>.

Los catalizadores que utilizan como soporte circonia con estructura monoclinica parecerían tener una mayor dispersión de cobalto y menor tamaño de cristal de la espinela de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (DRX), esta mayor dispersión puede favorecer la conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub>. El agregado de oro en este soporte no logra un mejor comportamiento en la actividad de este catalizador.

En el caso de los catalizadores que utilizan como soporte circonia tetragonal, el agregado de oro favorece la actividad catalítica. Se pudo observar un menor valor en el tamaño de cristal de la especie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al agregarle oro (Tabla 1).

Los resultados obtenidos indican que los catalizadores monometálicos de cobalto presentan muy buena actividad y que el agregado de oro formando clusters metálicos no genera un efecto promotor en el caso del catalizador que utiliza circonia monoclinica.



**Figura 3:** Resultados de la actividad catalítica en la combustión de naftaleno

Por otro lado se midió la actividad de los catalizadores en la reacción de combustión de material particulado proveniente de motores Diesel. La **Tabla 3** muestra los valores de temperatura de inicio de la reacción de combustión (Ti) y la temperatura de máxima velocidad de combustión (Tmax), tanto para los catalizadores como para el soot sin catalizar. Los catalizadores presentados logran disminuir la temperatura de máxima velocidad de combustión del proceso de combustión con respecto al soot sin catalizar, entre 136 y 187°C. La especie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con propiedades redox, sería la

responsable de la actividad de los catalizadores en esta reacción de combustión. En este caso se vuelve a observar que el agregado de oro no genera un efecto promotor en la actividad de los catalizadores. Se propone como trabajo a futuro la preparación de nuevos catalizadores bimetalicos modificando la técnica de preparación con el fin de obtener cristales de oro nanométricos, los cuales según reportes bibliográficos [4,7] son los responsables de la actividad en catalizadores de oro soportado.

**Tabla 3:** Resultados de actividad catalítica para la combustión de soot

	Ti (°C)	Tmax (°C)
<b>Soot sin catalizador</b>	500	610
<b>CoZ</b>	370	474
<b>CoZt</b>	329	423
<b>AuCoZ</b>	375	459
<b>AuCoZt</b>	357	468

## Conclusiones

Todos los catalizadores presentados en este trabajo logran una alta conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub>. Siendo el catalizador CoZ quien alcanza un valor de conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> del 98,5 % a una temperatura de 250°C. Los resultados obtenidos para esta reacción sugieren que es una reacción sensible al tamaño de cristal de la fase activa.

Además cuando se realizaron los ensayos catalíticos para la combustión de material particulado, se encontró que logran disminuir las temperaturas de inicio y de máxima velocidad de combustión de material particulado proveniente de motores diesel.

La espinela de cobalto resulta activa para ambas reacciones de combustión obteniendo una muy buena actividad en la reacción de oxidación de naftaleno y una actividad aceptable en la reacción de combustión de material particulado. En cambio, el agregado del metal noble (oro) no aporta a la actividad probablemente porque los tamaños de cristal no son los adecuado lo que nos conduce a intentar preparar en el futuro catalizadores con nanopartículas de oro activas.

Palabras claves: naftaleno, material particulado, oro, óxidos de cobalto.

Agradecimientos: CONICET, UNSL, UNLP.

Referencias:

- [1] Ntainjua N., Garcia T., Solsona B., Taylor S. 2008. *The influence of cerium to urea preparation ratio of nanocrystalline ceria catalysts for the total oxidation of naphthalene*. Catal. Today 137, 373-378.
- [2] Zhang X.; Shen S., Yu L., Kawi S., Hidajat K., Ng K. 2003. *Oxidative decomposition of naphthalene by supported metal catalysts*. Appl. Catal. A 250, 341-352.
- [3] Shie J., Chang C., Chen J., Tsai W., Chen, Y., Chiou C., Chang C. 2005. *Catalytic oxidation of naphthalene using a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Appl. Catal. B 58, 289-297.
- [4] Solsona B., Garcia T., Jones C., Taylor S., Carley A., Hutchings G. 2006. *Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide*. Appl. Catal. A 312, 67-76.
- [5] Tang. C, Wang C., Chien S. 2008. *Characterización of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*. Thermochem. Acta 68-73.
- [6] García T., Solsona B., Taylor S. 2006. *Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts*. App. Catal. B 92-99.
- [7] Solsona B., García T., Hutchings G., Taylor S., Makkee M. 2009. *TAP reactor study of the deep oxidation of propane using cobalt oxide and gold-containing cobalt oxide catalysts*. Appl. Catal. A 365, 222-230.