

**Universidad:** Universidad Nacional de la Plata

**Facultad/Centro/Instituto:** Facultad de ciencias exactas, Dpto de Química, CINDECA

**Título del Trabajo:** **COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE PROPANO Y NAFTALENO DE EMISIONES GASEOSAS.**

**Autor/es:** María Silvia Leguizamón Aparicio

**Nivel de formación del investigador principal:** Graduado

**Orientador (si lo hubiere):** Ileana D. Lick, Esther N. Ponzi

**Núcleo Disciplinario/Comité Académico/Otros Temas:** Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Medio Ambiente.

**Correo electrónico del autor principal:** marysylvhia@hotmail.com

**Palabras Clave:** (propano, naftaleno, catalizadores/propano, naftalina, catalisadores)

**RESUMEN:** Los hidrocarburos livianos (C2-C10) se encuentran en muy baja concentración en las fuentes de emisión y resultan muy nocivos para el medio ambiente.

En este trabajo fue estudiada la combustión catalítica de propano y naftaleno en presencia de catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. Para ello se prepararon catalizadores con concentración variable de cobalto (1, 5 10 y 15%), los cuales fueron caracterizados con las técnicas de DRX y de TPR.

La actividad para la combustión de propano y naftaleno depende de la concentración de cobalto, siendo los catalizadores con mayor carga metálica los más activos (10 y 15%). Se logró disminuir la temperatura de combustión de los contaminantes. La combustión total de propano en ausencia de catalizador ocurre a 598°C. Al utilizar los materiales catalíticos más activos la temperatura disminuye (440°C). Además, son activos en presencia de NOx.

Estos mismos catalizadores son muy activos para la combustión de naftaleno.

## INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos saturados, livianos (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) y en muy baja concentración, forman parte de los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera y reciben el nombre de NMHCs (non-methane hydrocarbons). Si bien la cantidad de estos contaminantes emitidos de forma natural es mayor que la de origen antropogénica, en zonas urbanas dominan los contaminantes originados por el hombre en fuentes fijas y móviles. Se considera que más del 50% de los NMHCs provienen de fuentes móviles en zonas urbanas y sub-urbanas [1]. Resulta atrayente la idea de eliminar estos contaminantes en los convertidores catalíticos.

La combustión catalítica de hidrocarburos es un método de control que consiste en la oxidación de los hidrocarburos en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a baja temperatura. Entre las fases activas para la combustión de hidrocarburos se encuentran los metales preciosos tales como Pt y Pd [2-5], los cuales son muy activos pero cuentan con la desventaja de sufrir fenómenos de desactivación y envenenamiento. Una alternativa más económica es la utilización de óxidos de metales de transición [6-7].

Las propiedades fisicoquímicas de la alúmina y las características de superficie determinan su aplicación en catálisis. Sobre la superficie de la alúmina se encuentran especies con coordinaciones inferiores a los existentes en el "bulk". Estos sitios superficiales vacantes se encuentran ocupados a temperatura ambiente tanto por iones oxidrilos como por moléculas de agua coordinadas. Esta situación conduce a una coordinación octaédrica o tetraédrica de los iones aluminio (estructura de espinela con vacancias). Los procesos de deshidratación y de deshidroxilación de la superficie conducen a la generación de oxígenos coordinativamente no-saturados (sitios básicos de Lewis) así como iones Al(III) sitios ácidos de Lewis.

La amplia superficie específica de algunas alúminas conjuntamente con las propiedades ácido-base llevan a que puedan utilizarse como soportes catalíticos y contribuya a la dispersión de metales activos. El rol de este soporte consiste así en la estabilización y distribución adecuada de especies activas sobre la superficie evitando la formación de "clusters" y el sinterizado.

En este trabajo se estudia la combustión catalítica de propano y naftaleno utilizando catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. Además se estudia la influencia del agregado de óxido nítrico (NO) en la conversión de propano a CO<sub>2</sub>. La elección de propano como molécula modelo se basa en que es un alcano gaseoso, de bajo peso molecular, que en una reacción homogénea se oxida a muy alta temperatura. Por otro lado es una molécula que se encuentra en alta concentración en la corriente de emisión de los automóviles que utilizan gas licuado (propano y butano) como combustible.

La elección de naftaleno como molécula modelo para la eliminación de hidrocarburos poliaromáticos se basa en su menor toxicidad relativa con respecto a otros compuestos de esta familia.

## **OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo es la obtención de materiales catalíticos activos para reacciones de oxidación de hidrocarburos remanentes presentes en emisiones gaseosas.

## **MATERIALES Y MÉTODOS.**

En el presente trabajo se ha procedido a impregnar un soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Air Products) de área superficial elevada ( $252\text{ m}^2/\text{g}$ ) con solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio amoniacal completando la preparación con un tratamiento térmico en medio oxidante de aire.

El contenido de cobalto en los catalizadores varía entre 1 y 15 % en peso de cobalto (gramos de cobalto por 100 g de catalizador).

El soporte se impregnó con exceso de solución acuosa de la sal de cobalto en medio amoniacal. Se adicionó la cantidad de solución amoniacal necesaria para obtener una relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  constante del orden de 0,1. 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 precipitado se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 18 h y se colocó en un desecador para evitar la adsorción de agua.

En todos los casos, el agregado de la solución amoniacal a la solución que contiene la sal de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  produce inmediatamente un cambio de color de la solución. El color que inicialmente es rosado y atribuido a la especie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  pasa a color azul debido a la presencia de un hidroxocomplejo tetraédrico ( $\text{pH}=10$ ). Durante el proceso de agitación con el soporte el color de la solución se va modificando y se torna verdoso. Dicha coloración es característica de los hidróxidos y óxidos de cobalto (II y III). En algunos casos, dependiendo de la concentración de cobalto, se llega a la formación de flóculos de color pardo. El agregado de amoníaco cumple el rol de estabilizar a los iones cobalto en solución evitando la formación prematura de clusters.

Los precursores obtenidos se calcinaron a  $600^\circ\text{C}$  en mufla en atmósfera estanca de aire durante dos horas. Los catalizadores así obtenidos se denominan: Co1Al, Co5Al, Co10Al y Co15Al.

Para calcular la superficie del soporte por el método de BET se realizaron las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 E.

La estructura cristalina de los catalizadores fue evaluada mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo Rigaku, modelo D-Max III C, lámpara de cobre  $K\alpha$ , filtro de Níquel 30 Kv y 20 mA.

La interacción metal soporte, así como la naturaleza de las fases de cobalto fueron analizados mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) empleando una mezcla gaseosa  $H_2/N_2=10/90$ . En los ensayos se utilizaron 20 g de catalizador y 20 ml/min de reductor.

Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo calefaccionado eléctricamente. Para la combustión de propano, se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de  $C_3H_8$ , 1000 ppm de NO, 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El caudal total utilizado fue de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa de catalizador utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testado fue de  $250^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ . Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (TCD), provisto con una columna concéntrica de Porapak Q y Tamiz molecular 5A (CTR I, Alltech)).

La conversión de  $C_3H_8$  en  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos de  $CO_2$  y  $C_3H_8$  obtenidos cromatográficamente. La conversión de propano en  $CO_2$  fue calculada como  $X_{CO_2} = 1/3 [CO_2]/[C_3H_8]$ , donde  $[CO_2]$  es la concentración en la fase gaseosa después de la reacción y  $[C_3H_8]$  es la concentración en la corriente de alimentación.

Para la oxidación de naftaleno se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 150 ppm de  $C_8H_{10}$ , una mezcla gaseosa de 90% de He y 10% de  $O_2$  e inerte (He) para balance. El caudal utilizado fue de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y la masa utilizada en cada ensayo fue de 100 mg. El rango de temperatura testado fue de  $150$  a  $450^\circ\text{C}$ . Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con el cromatógrafo descrito anteriormente.

La conversión de  $C_8H_{10}$  en  $CO_2$  se determinó a partir del área de los picos  $CO_2$  obtenidos cromatográficamente. La conversión de naftaleno en  $CO_2$  fue calculada como:  $X_{CO_2}=1/3 [CO_2]/ [C_8H_{10}]$ , donde  $[CO_2]$  es la concentración de la fase gaseosa después de la reacción y  $[C_8H_{10}]$  es la concentración en la corriente de alimentación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El soporte, gamma alúmina, calcinado a  $600^\circ\text{C}$  presenta un diagrama de difracción por rayos X caracterizado por la ausencia de líneas de difracción de buena resolución. Se observa la presencia de líneas de difracción pertenecientes a las alúminas de transición que presentan la línea de mayor intensidad en la zona de  $2\theta = 66-67^\circ$ .

Los diagramas de DRX de los catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina muestran las líneas de difracción típicas del  $Co_3O_4$ , especie oxídica de cobalto (estructura cristalina de

espinela completa) cuyas principales líneas de difracción se ubican a 2-theta= 36.8; 65.35; 31.2 and 59.35°.

El tamaño de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fue calculado con la fórmula de Scherrer utilizando la señal de mayor intensidad del óxido de cobalto y los resultados obtenidos se informan en la **Tabla I**. A medida que aumenta la concentración de cobalto soportada las líneas de difracción son más delgadas e intensas, lo que indica un aumento en la cristalinidad de las fases oxidicas segregadas. Sobre el soporte se han obtenido nanopartículas de óxidos de cobalto cuyo tamaño oscila entre 7 y 17 nm. Resultados similares han sido reportados en bibliografía sobre catalizadores preparados sobre alúmina mesoporosa [7].

El diagrama de DRX de la sílice utilizada no presenta líneas de difracción definidas en el rango de 2theta 20-70°. En el diagrama del catalizador de cobalto soportado sobre Sílice no se observan claramente líneas de difracción atribuibles a la presencia de fases oxídicas de cobalto. Si existen cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , estos tienen un tamaño de cristal menor al necesario para ser observados por DRX. Resultados similares han sido reportados en bibliografía [8].

**Tabla I:** Tamaños de los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos a partir la línea de difracción ubicada a 2-theta =35,8°.

Catalizadores	Diámetro del cristal (nm)
CO1AI	7
CO5AI	9
CO10AI	12
CO15AL	17

Existe abundante información bibliográfica respecto a la reducibilidad de las especies de cobalto soportadas. En general, los iones de cobalto interaccionados con el soporte resultan más difíciles de reducir mediante el empleo de  $\text{H}_2$  como gas reductor que los óxidos másicos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  [9-10]. El perfil de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  muestra dos señales con máximos a 350 y 450°C, debidas a la reducción de  $\text{Co(III)}$  a  $\text{Co(II)}$  y la posterior reducción de este último a  $\text{Co}^0$ , mientras que el perfil de reducción del  $\text{CoO}$  muestra una única señal a los 450°C debida a la reducción de  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Co}^0$ .

De acuerdo al grado de interacción de los iones cobalto con el soporte, en los diagramas de TPR se pueden visualizar cuatro regiones de reducción bien definidas:

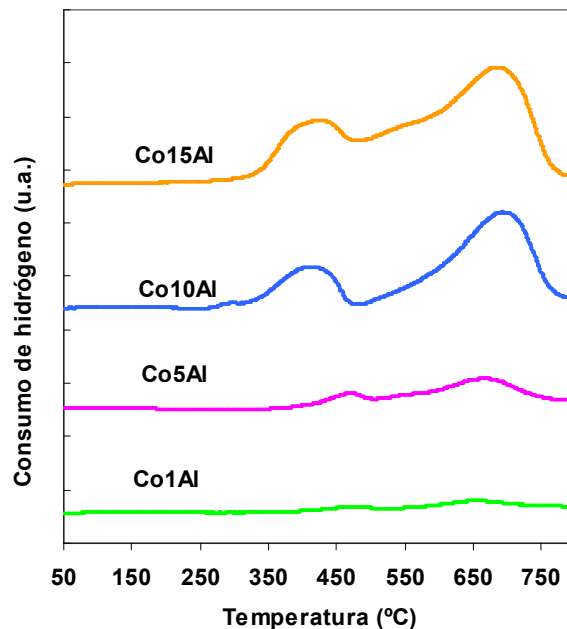
-Región I (300-450°): Es la región donde se da la reducción de estructuras cristalinas simples de  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  segregadas. Las señales en esta región involucran las transiciones  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  y  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co}^0$ . Si bien en los materiales másicos pueden observarse separadamente, en los materiales de cobalto soportado sobre alúmina suelen observarse como señal única.

-Región II (450-600°C): Corresponde a la zona donde se reducen las fases oxídicas de los iones Co(III) que se encuentran formando estructuras del tipo Co-Al-óxido o Co-Si-óxido. Existen evidencias de que la mencionada distribución estructural puede relacionarse con la observada en una espinela aunque no corresponde exactamente al bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Existe en esta zona una subfase oxídica que se asigna a iones Co(III) superficialmente unidos a la matriz del soporte que se reducirían a Co(II) de interacción (12).

-Región III (aproximadamente 650°C): Según la bibliografía esta región estaría relacionada a la reducción de iones Co(II) superficialmente unidos al soporte.

-Región IV (temperaturas mayores de 650°C): Se postula a esta región como la zona de reducción de los iones Co(II) formando parte de estructuras del tipo aluminato de cobalto o de silicato de cobalto. El aumento de la temperatura de calcinación aumenta la posibilidad de la difusión de los iones Co(II) en la matriz oxídica, aumentando su interacción con el soporte y disminuyendo su reducibilidad.

En la **Figura 1** se muestran los diagramas de TPR de los catalizadores estudiados en este trabajo. Los resultados obtenidos indican que a medida que aumenta la concentración nominal de cobalto se incrementa la reducibilidad de los catalizadores, las señales de reducción comienzan a menor temperatura, y éstas señales presentan mayor área debajo de la curva. Todos los catalizadores, presentan señales de reducción en la zona de reducción de las especies segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (350-450°C).



**Figura 1:** Diagramas de TPR de los catalizadores.

Con el aumento de la carga metálica también se intensifican las señales de reducción, entre los 450 y 800°C de especies cobalto interaccionadas con el soporte con estados de oxidación II y III. En todas las muestras el cobalto se ha estabilizado en su estado de oxidación más bajo (II), hecho que se evidencia por la intensa señal de reducción ubicada en la zona de los 650°C.

A continuación mostraremos resultados obtenidos en los ensayos catalíticos: El gas propano en ausencia de catalizador se oxida a muy alta temperatura, alcanzando su conversión total a CO<sub>2</sub> a los 598°C cuando la atmósfera oxidante es O<sub>2</sub>/He. Al utilizar los catalizadores preparados para este trabajo esta temperatura disminuye, indicando actividad catalítica. En la Tabla II se resumen los resultados obtenidos en presencia y ausencia de catalizadores. Se indican los valores de temperatura a los cuales se alcanzó la conversión total (T100) y los valores de temperatura a la cual se alcanzó el 50% de conversión (T50).

**Tabla I.** Temperaturas de las T50 y T100 obtenidas con los catalizadores.

Catalizador	T50 (°C)		T100 (°C)	
	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He	O <sub>2</sub> /He	NO/O <sub>2</sub> /He
Co1Al	520	500	570	567
Co5Al	440	360	535	507
Co10Al	376	324	440	430
Co15Al	355	330	450	420

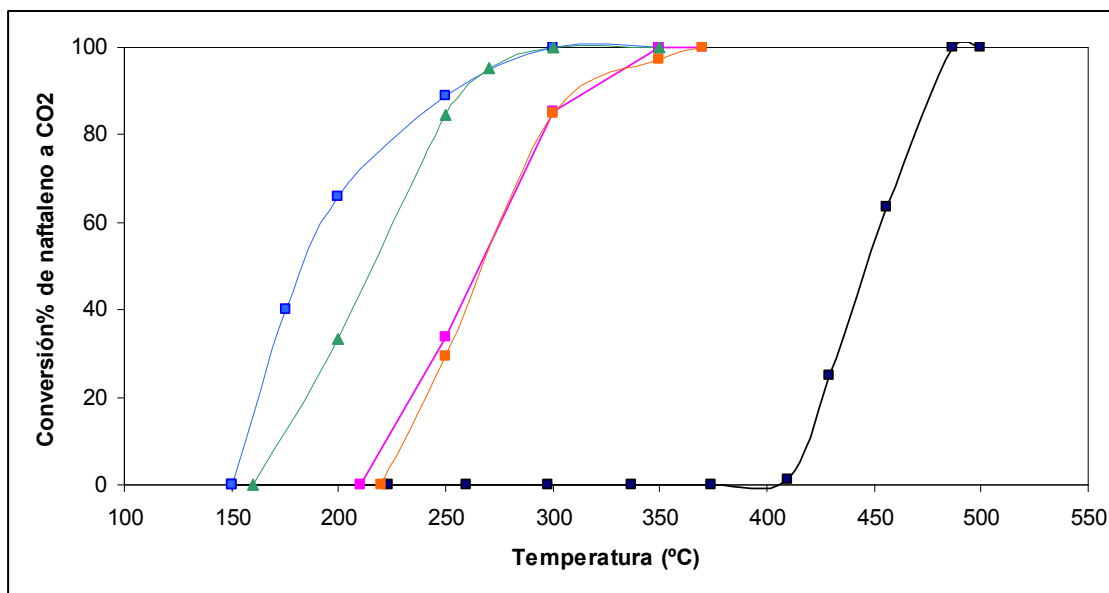
Los resultados obtenidos indican que la actividad depende de la carga metálica, los catalizadores que presentan más conversión son los que contienen 10 y 15% de cobalto en su formulación. Estos catalizadores contienen cristales de espinela de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que comienzan a reducir a muy baja temperatura (280°C) según ha sido observado por TPR. En la bibliografía se ha reportado a estas fases como las responsables de la actividad [7].

En la tabla I también están indicados los valores de T50 y T100 obtenidos para la oxidación de propano en presencia de NO<sub>x</sub>. Se analiza su influencia en la combustión dado que es un componente que habitualmente se encuentra en gases de emisión de procesos de combustión.

Puede observarse que el agregado de NO a la corriente de alimentación genera un ligero aumento de la combustión del propano. Las T50 y T100 curvas de conversión en presencia de NO/O<sub>2</sub> se encuentran corridas hacia menor temperatura con respecto a las obtenidas utilizando O<sub>2</sub>/He como agente oxidante. Estos resultados podrían atribuirse a la presencia de iones Co(II). Sobre estas especies los óxidos de nitrógeno presentes en la corriente de entrada pueden adsorberse y dar la especie NO<sub>2</sub> la cual es un oxidante más fuerte que el oxígeno. Cabe recordar que a temperaturas mayores de 350°C la especie mayoritaria del equilibrio NO/NO<sub>2</sub> es el NO, el cual es menos activo.

Si se tiene en cuenta que el caño de escape de un automotor opera entre los 150 y los 450°C en estado estacionario este catalizador podría ser una alternativa viable como tecnología de control.

En la Figura 2 se muestran las curvas de combustión de naftaleno en función de la temperatura. En esta gráfica se muestra la curva de oxidación de naftaleno en ausencia de catalizador. La máxima conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> se alcanza a los 487°C. Al utilizar los catalizadores esta temperatura disminuye considerablemente. Los catalizadores más activos son los que contienen 10 y 15% de cobalto en su composición y alcanzan el 100% de conversión de naftaleno a los 300 °C. El catalizador Co15Al es el más activo y presenta altas conversiones (mayores del 70%) a temperaturas menores a los 200°C. Los resultados obtenidos son buenos y comparables con resultados reportados para catalizadores de óxidos másicos [11] y para catalizadores de metales preciosos soportados [12].



**Figura 2.** Curvas de conversión de naftaleno a CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. (■) Combustión de naftaleno en ausencia de catalizador, (■) Co1Al, (●) Co5Al, (▲) Co10Al y (■) Co15Al.

## CONCLUSIONES

Podemos establecer las siguientes conclusiones:

Los catalizadores presentados en este trabajo presentan actividad para la combustión de moléculas modelos de hidrocarburos alifáticos saturados (propano) y de hidrocarburos poliaromáticos (naftaleno) las cuales pueden encontrarse como gases remanentes en las emisiones gaseosas.



Los catalizadores que presentan mayor actividad son los que contienen mayor carga del metal de transición (10 y 15% de cobalto).

Según los resultados de las técnicas de caracterización se observan que los catalizadores contienen nanopartículas segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de alta reducibilidad, las cuales podrían ser responsables de la actividad.

El agregado de NO a la corriente de alimentación genera un incremento en la actividad de los catalizadores en la reacción de combustión de propano.

Con los catalizadores de alta carga de cobalto soportado se alcanzan buenas conversiones de los hidrocarburos elegidos como moléculas modelo (propano y naftaleno) a bajas temperaturas lo que supone una tecnología de control de emisiones viable, dado que estas temperaturas se encuentran en el rango de temperaturas a la que opera el caño de escape de los automotores (150-400°C).

La ventaja de la utilización de los materiales propuestos se basa en la actividad catalítica y el bajo costo de los reactivos utilizados en su preparación.

## REFERENCIAS

- [1] A. Kansal, J. Haz. Mat. 166, (2009)17–26.
- [2] H. Yoshida, Y. Yazawa, T. Hattori, Catal. Today 87, (2003).19-28
- [3] O. Demoulin, B. Le Clef, M. Navez, P. Ruiz, Appl. Catal. A 344, (2008) 1-9
- [4] T.F. Garetto, E. Rincón and C.R. Apesteguía, Appl. Catal. B: Environ., 73 (2007) 65.
- [5] M.S. Avila, C. R. Apesteguía, T.F Garetto, en las actas del XXII Congreso Iberoamericano de catálisis, Chile, (2010) MA-O-19.
- [6] M. Baldi, V. Sanchez Escribano, J. M. Gallardo Amores, F. Milella, G. Busca, Appl. Catal B, 17, (1998)L175-L182
- [7] B. Solsona, T. Davies, T. García, I. Vazquez, A. Dejoz, S. Taylor, Appl. Catal B 84 ( 2008) 176-184.
- [8] D. Bazin, I. Kovacs, L. Guzzi, P. Parent, C. Laffon, F. De Groot, O. Ducereux, J. Lynch, J. Catal. 189 (2000) 456-462.
- [9] A. Jones, B. Mc Nicol, Temperature programmed reduction for solid material characterization, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1986) 104.
- [10] P. Arnoldy and J. A. Moulijn, J. Catal. 93 (1985) 38.
- [11] T. García, B. Solsona, S. H. Taylor, Appl. Catal. B 66 (2006) 92–99.
- [12] X-W. Zhang, S. Shen, L. E. Yu, S. Kawi, K. Hidajat, K.Y. Simon Ng, Appl. Catal. A 250 (2003) 341-352.