



XX CAC 2017

**CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS**

**DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA**

Combustión catalítica de hidrocarburos en catalizadores de Cobalto soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Leguizamón Aparicio María Silvia ^{1*}, Ocsachoque Marco A. ¹, Barbelli M. Laura ¹, Gazzoli Delia ², Lick Heana D. ¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr Jorge J. Ronco". (CONICET, CCT La Plata) / Departamento de Química, Facultad de Cs Exactas, UNLP, 47 N° 257 CP 1900, La Plata, Argentina.

²Departamento de Química, Universidad de Roma, La Sapienza, P.le Aldo Moro 5, Roma, 00185, Italia.

* mariasilvialap@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: catalizadores, cobalto, propano, propeno, naftaleno

Resumen

Las reacciones de combustión de propano, propeno y naftaleno fueron estudiadas en presencia de catalizadores conteniendo distintos contenidos de cobalto sobre los soportes de alúmina y alúmina zirconia. Los catalizadores fueron caracterizados por BET, DRX, SEM-EDAX, TPR y Espectroscopia Raman. Las mediciones de actividad catalítica fueron realizadas en un micro reactor de lecho fijo. Todos los catalizadores conteniendo especies de cobalto (Co_3O_4) exhiben buena actividad para la reacción de combustión de propano. La actividad catalítica depende del contenido de metal, los catalizadores con mayor contenido de cobalto (10 y 15% p/p) son los más activos y sus partículas de Co_3O_4 son más fáciles de reducir. Los catalizadores soportados sobre la alúmina modificada presentan la más alta actividad. Además, la presencia de NO incrementa ligeramente la actividad de los catalizadores Co(m)AlZ , lo cual es un hecho muy importante debido a que este contaminante está presente en emisiones gaseosas. Además, se muestra que estas formulaciones son muy activas para la combustión de propeno y naftaleno.

Abstract

Propane, propene and naphthalene combustion reactions were studied in presence of catalysts containing cobalt species both on Alumina-Zirconia (AlZ) and Alumina (Al) supports. Catalysts were characterized by BET, XRD, SEM-EDAX, TPR and Raman spectroscopy. Measurements of catalytic activity were performed in fixed bed micro-reactors. All catalysts containing cobalt species (Co_3O_4) exhibit a good activity for propane combustion reaction. The catalytic activity depends on the metal loading, the catalysts with higher cobalt loading (10 and 15 wt.%) and easily reducible Co_3O_4 particles being the most active. The catalysts supported on the modified alumina present highest activity. In addition, the presence of NO increases slightly the activity of the Co(m)AlZ catalysts, which is a very important fact because this contaminant is present in gaseous emissions. In addition, it is shown that these formulations are very active for the combustion of propene and naphthalene.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

La presencia de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en la atmósfera produce un importante daño al medio ambiente. Estos compuestos pueden interactuar con los óxidos de nitrógeno formando ozono a nivel troposférico. Consecuentemente, se produce un incremento de la concentración de ozono produciendo efectos nocivos sobre la salud humana principalmente en las vías respiratorias y en el sistema nervioso central [1,2]. A su vez tienen efecto nocivo sobre el medio ambiente en torno a la alteración de la función fotosintética de las plantas y participan activamente en numerosas reacciones contribuyendo a la formación de smog fotoquímico y al efecto invernadero. En relación a abordar esta problemática la oxidación catalítica es una de las tecnología más eficientes para controlar las emisiones de estos contaminantes generando dióxido de carbono y agua.

Entre las fases activas típicas para este proceso podemos citar los metales preciosos tales como Pt, Rh y Pd [3-5] dispersados sobre soportes de alta superficie específica. Sin embargo los inconvenientes que presentan estos catalizadores de metales nobles se deben a consideraciones económicas y a la poca disponibilidad de los mismos, lo cual implica la búsqueda de nuevos materiales. Una alternativa es el empleo de óxidos de metales de transición tales como el Co_3O_4 con estructura de espinela. Varios autores han demostrado que esta espinela de cobalto es una de las más eficientes para este proceso [6,7]. Este comportamiento es atribuido a las características redox en cuanto a la reducibilidad del Co_3O_4 , lo cual es un factor importante que depende del tamaño del cristal de óxido de cobalto. Una de las desventajas del empleo de la espinela de cobalto, es la baja estabilidad térmica a altas temperaturas, dado que la misma sufre una transformación alrededor de 700°C hacia la forma CoO la cual es menos activa para la combustión catalítica de hidrocarburos [8].

En cuanto al soporte los más empleados para este proceso son Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 [9,10]. Una alternativa, en cuanto al soporte, es el empleo de ZrO_2 . Este óxido presenta buenas propiedades redox, propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica. De acuerdo a estas propiedades este óxido podría ser usado en la generación de un soporte mixto.

Sobre esta base se estudiará el efecto de la concentración de cobalto en catalizadores basados en el soporte mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AlZ) para la combustión catalítica de tres hidrocarburos remanentes considerados “modelos”: propano, propeno y naftaleno.

Experimental

Los catalizadores se prepararon por impregnación de los soportes, un óxido de alúmina y un óxido mixto alúmina-zirconia, con solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un medio amoniacal. El soporte mixto (15% en peso de ZrO_2 -85% en peso de Al_2O_3) se preparó por hidrólisis de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) a $\text{pH} = 10$ en una suspensión acuosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Air Products).

Para la preparación de los precursores, que contienen concentración variable de cobalto, se partió de soluciones de concentración adecuada de nitrato de cobalto hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (May & Baker). La impregnación de los soportes se lleva a cabo en medio amoniacal ($\text{pH}=10$). 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 . Los sólidos se secaron y se calcinaron a 600°C durante 2 h. Los catalizadores con contenido de cobalto variable (1, 5, 10 y 15% en peso) se denominan Co (m) Al y Co (m) AlZ, donde m es la concentración nominal de cobalto.

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



Los test catalíticos se llevaron a cabo con tres moléculas modelo: propano, propeno y naftaleno. Para las medidas de actividad se utilizaron 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.

Para la combustión de propeno (C_3H_6), se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de propeno (C_3H_6), 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. El caudal total utilizado fue de 50 mL min^{-1} tanto para propano como para propeno.

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 total fue de 30 mL min^{-1} .

El rango de temperatura testeado para los tres hidrocarburos fue de 150 a 600°C y 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 , C_3H_6 y $C_{10}H_8$ en CO_2 se determinó a partir del área de los picos CO_2 obtenidos cromatográficamente.

Resultados y discusión

Los valores correspondientes al área BET se presentan en la Tabla 1. Los materiales preparados a partir del óxido mixto presentan áreas superficiales ligeramente superiores a las que presentan los materiales soportados sobre alúmina.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores.

Catalizadores	BET m^2/g	SEM-EDAX Co/Al	SEM-EDAX Co/Z	SEM-EDAX Z/Al	TPR T ini ($^\circ\text{C}$)
Co1AlZ	181	0.017	0.199	0.085	-
Co1Al	176	0.018	-	-	-
Co5AlZ	176	0.041	0.885	0.046	225
Co5Al	170	0.108	-	-	398
Co10AlZ	173	0.150	0.802	0.187	230
Co10Al	169	0.180	-	-	290
Co15AlZ	160	0.288	1.301	0.062	195
Co15 Al	132	0.322	-	-	306

Las relaciones atómicas superficiales obtenidas mediante análisis semicuantitativo SEM-EDAX se muestran en la Tabla 1. Los resultados obtenidos indican que a mayor carga metálica mayor es la concentración de Co superficial de los catalizadores en los distintos soportes estudiados. En cuanto a Co/Z esta misma tendencia se repite. El agregado de zirconia genera una ligera disminución de la concentración superficial de cobalto.

Para establecer la estructura cristalina del soporte y la presencia de especies cristalinas soportadas se analizaron los catalizadores mediante DRX. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 1. En el patrón DRX de la gamma - alúmina utilizada como soporte, no aparecen líneas de difracción bien definidas, lo que indica la naturaleza amorfa del soporte (no se muestra en este trabajo). En los patrones DRX de los catalizadores Co(m)AlZ no se observan líneas de difracción de ZrO_2 . Los diagramas DRX de los catalizadores con cargas iguales o mayores que 5% p/p muestran las líneas de difracción típicas de la espinela de Co_3O_4 , cuya línea de difracción principal está situada en $2\theta = 36,8^\circ$. A medida que aumenta la concentración de cobalto, estas líneas se vuelven más intensas y más estrechas, lo que indica un aumento en la cristalinidad de las fases oxídicas segregadas.

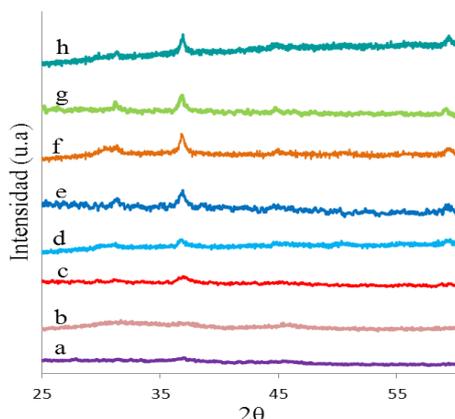


Figura 1. Diagramas de DRX de los catalizadores.

a) Co1Al, b)Co1AlZ, c)Co5Al, d)Co5AlZ, e)Co10Al, f)Co10AlZ, g)Co15Al, h)Co15AlZ.

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 para los catalizadores Co(m)Al y Co(m)AlZ se muestran en la Figura 2.

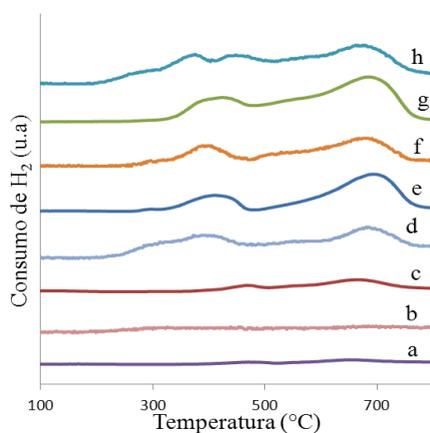


Figura 2. Diagramas de TPR de los catalizadores.

a) Co1Al, b)Co1AlZ, c)Co5Al, d)Co5AlZ, e)Co10Al, f)Co10AlZ, g)Co15Al, h)Co15AlZ.

La cantidad de fases reducibles sobre los catalizadores aumenta con el contenido de cobalto. Todos los catalizadores exhiben señales atribuidas a la reducción del óxido mixto de cobalto (rango 200-450 ° C) y señales asociadas con la reducción de iones Co(II) que interactúan con el soporte (rango 450-800 ° C). Al aumentar el contenido de cobalto, las señales atribuidas a las especies de baja interacción se desplazan hacia una temperatura más baja, que se puede asignar a la segregación de las fases de óxido soportadas. Los resultados obtenidos indican que para los catalizadores soportados sobre AlZ el proceso de reducción comienza a temperaturas inferiores a las de los correspondientes soportados sobre alúmina, en la Tabla 1 se incluye la temperatura a la cual comienza el proceso de reducción de las fases soportadas. Resulta evidente que el agregado de zirconia genera un aumento de las propiedades redox de los catalizadores.

A diferencia con el análisis de DRX, los estudios de Raman mostraron la presencia de la ZrO_2 tetragonal en todas las muestras de $Co(m)AlZ$, mostrando la sensibilidad de la espectroscopia de Raman. La presencia de la espinela Co_3O_4 también fue detectada por esta técnica en los catalizadores con bajo contenido de Co, aunque su banda más intensa ($\sim 690\text{ cm}^{-1}$) se superpone con la de ZrO_2 .

A continuación se muestran resultados de actividad catalítica de los materiales preparados en este trabajo. Los catalizadores resultaron activos en la combustión de propano, propeno y naftaleno. La reacción de combustión de propano en ausencia de catalizador presenta una T50 (Temperatura a la cual se alcanza un 50% de la conversión) de 600°C .

Los catalizadores $Co(m)AlZ$ y $Co(m)Al$ disminuyen la temperatura de combustión del propano (Figura 3, Tabla 2). Los catalizadores modificados con ZrO_2 presentan mayor actividad que los soportados sobre alúmina, el aumento de las propiedades redox y del área superficial podría generar un aumento de la actividad.

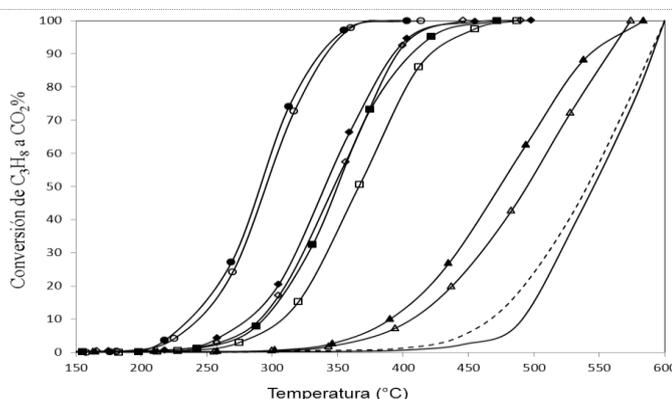


Figura 3. Combustión de propano. Con NO: \blacklozenge) $Co_{15}AlZ$, \bullet) $Co_{10}AlZ$, \blacksquare) Co_5AlZ , \blacktriangle) Co_1AlZ .
Sin NO: \diamond) $Co_{15}AlZ$, \circ) $Co_{10}AlZ$, \square) Co_5AlZ , Δ) Co_1AlZ .

La presencia de NO aumenta ligeramente la actividad de los catalizadores $Co(m)AlZ$. La actividad catalítica depende de la carga del metal, los catalizadores con mayor carga (10 y 15% en peso) y mayor cantidad de partículas de Co_3O_4 fácilmente reducibles son los más activos. Cabe destacar que existe una diferencia de reactividad entre $Co_{10}AlZ$ y $Co_{15}AlZ$, la cual estaría asociada a que $Co_{10}AlZ$ tiene mayor superficie específica que el de $Co_{15}AlZ$. Para cada concentración de cobalto, los catalizadores soportados sobre el soporte mixto presentan una menor temperatura de combustión.

Dado que los catalizadores presentan actividad para la eliminación de un hidrocarburo saturado, se estudió su actividad para la combustión de hidrocarburos insaturados, un alqueno y un poliaromático, y los resultados catalíticos obtenidos se muestran en la Tabla 2. En ausencia de catalizador el propeno se oxida a alta temperatura, presentando una T50 de 650°C . Los catalizadores más activos para la combustión de este contaminante son los que tienen mayor contenido de cobalto (Tabla 2) siguiendo, en líneas generales, el mismo comportamiento que el observado con el propano. La adición de ZrO_2 a las formulaciones del soporte de Al_2O_3 no produce cambios significativos con altas concentraciones del metal en la actividad de los catalizadores, marcando diferencia con el comportamiento observado con el propano.

Los catalizadores también se probaron en la reacción de combustión de naftaleno, como molécula poliaromática modelo. El naftaleno en ausencia de catalizadores presenta una T50 de 440°C . Las medidas de actividad se muestran en la Tabla 2. Los resultados indican que todas las formulaciones ensayadas son muy activas para la combustión de este hidrocarburo. Este proceso se ve favorecido por las altas cargas metálicas de Co (10 y 15%) en ambos soportes. Resultados que se condicen nuevamente, con la capacidad redox de los catalizadores. La adición de ZrO_2 al soporte de Al_2O_3 con



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

contenidos de Co (5,10 y 15%) produce un ligero incremento de T50 en la combustión de naftaleno, sugiriendo que el agregado no resulta efectivo en términos de actividad.

Tabla 2. Propiedades catalíticas de los materiales.

	Propano		Propeno		Naftaleno	
	T 50	T 100	T50	T100	T50	T100
Sin catalizador	600	-	650	-	430	-
Co1AlZ	496	574	328	455	260	320
Co1Al	520	570	328	496	270	370
Co5AlZ	366	484	310	422	275	320
Co5Al	440	535	318	452	265	340
Co10AlZ	296	374	300	387	220	275
Co10Al	376	440	315	400	210	300
Co15AlZ	348	442	300	380	210	275
Co15 Al	355	450	308	380	175	300

Conclusiones

Los catalizadores preparados son activos para la combustión de propano, propeno y naftaleno. Los catalizadores con alta carga metálica de Co (10 y 15%) son los más activos para la combustión de los hidrocarburos. El empleo del soporte mixto y una alta carga metálica favorece la actividad para la combustión de propano y propeno. La combustión de naftaleno se ve favorecida por las altas cargas metálicas de Co y sin la adición de zirconia. La presencia de NO en el medio de reacción favorece ligeramente la actividad de los catalizadores basados en el soporte mixto para la combustión de propano. El incremento de la concentración de cobalto y la modificación del soporte con zirconia favorecen la reducibilidad de las especies activas de cobalto de baja interacción con el soporte, y genera un aumento de la actividad para los hidrocarburos lineales (saturados e insaturados).

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts; Science 276 (1997) 1045–1051.
- [2] H. Rodhe; Science 248 (1990) 1217–1219.
- [3] M.Y. Kim, S.M. Park, G. Seo, K.-S. Song; Catal. Lett. 138 (2010) 205-214.
- [4] M. Kobayashi, A. Morita, M. Ikeda; Appl. Catal. B 71 (2007) 94-100.
- [5] T. Garcia, B. Solsona, S.H. Taylor; Catal. Lett. 97 (1-2)(2004) 99-103.
- [6] J.S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov; J. Catal. 230 (2005) 339-352.
- [7] B. Solsona, I. Vazquez, T. Garcia, T.E. Davies, S.H. Taylor; Catal. Lett. 116 (2007) 116-121.
- [8] L. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. Venezia, G. Deganello; Appl. Catal. B: Environ. 66 (2006) 217-227.
- [9] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.A. Lombardo; Catal. Lett. 65 (2000) 67–73.
- [10] D.I. Enache, M.R. Auberger, R. Revel; Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004)51–60.