

Catalizadores de Rh-Co soportado sobre zeolita clinoptilolita natural para la oxidación de hidrocarburos alifáticos.

Ocsachoque, Marco A.^{1*}, Canafoglia, María E.², Leguizamón-Aparicio, María S.¹, Casella, Mónica L.¹, Botto, Irma L.², Lick, Ileana D.¹

¹ CINDECA (CCT- La Plata- CONICET-CIC-UNLP), Departamento de Química, UNLP, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 N°257, C.P.1900, La plata, Buenos Aires, Argentina.

² CEQUINOR (CCT- La Plata- CONICET-CIC-UNLP), Departamento de Química, UNLP, Facultad de Ciencias Exactas, Boulevard 120 N°1465, C.P. 1900, La plata, Buenos Aires, Argentina.

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

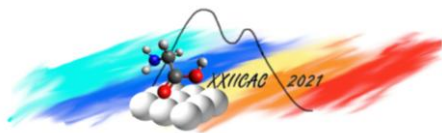
Palabras Claves: Oxidación, Catalizadores, Zeolitas naturales, Rodio, Cobalto.

Resumen

Una serie de catalizadores Co/clinoptilolita (Co(x)-Cli, donde x representa el contenido de cobalto) modificados con Rh, fue preparada y caracterizada mediante diversas técnicas tales como Adsorción física de nitrógeno, DRX, TPR, FTIR y SEM-EDS. Estos catalizadores fueron ensayados en la reacción de oxidación catalítica de propano en presencia y ausencia de NO y en la reacción de oxidación de propeno. La técnica de FTIR revela la presencia de la especie espinela de cobalto en las muestras en estudio. El catalizador RhCo(2)-Cli se presenta como el más activo de la serie estudiada para la oxidación de propano. Este resultado se atribuye a un efecto sinérgico entre el Rh y el Co. Por otro lado el efecto del NO en el medio de reacción conduce a una disminución de la conversión de propano, la cual es más evidente en las muestras RhCo(1)-Cli y RhCo(2)-Cli. Este resultado se podría asignar a una adsorción competitiva del NO en los sitios de interacción de los reactantes (propano u O₂). En la oxidación de propeno el catalizador RhCo(5)-Cli resultó levemente más activo que el resto de las muestras bimetalicas, lo cual se debería a un mayor contenido de cobalto superficial en esta muestra.

Abstract

A series of Rh-modified Co(x)-clinoptilolite (Co-Cli, where x represents the proportion of cobalt) catalysts was prepared and characterized by various techniques, such as nitrogen adsorption, XRD, TPR, FTIR and SEM-EDS. These catalysts were tested in the propane catalytic oxidation reaction in the presence and absence of NO, and also in the propene oxidation reaction. The FTIR technique reveals the presence of cobalt spinel species in the samples under study. The RhCo(2)-Cli catalyst resulted the most active of the studied series for the propane oxidation. This result could be associated with a synergistic effect between Rh and Co. On the other hand, the effect of NO in the reaction medium leads to a decrease in propane conversion, which is more evident in the samples RhCo(1)-Cli and RhCo(2)-Cli. This result could be associated with a competitive adsorption of NO in the interaction sites of the reactants (propane or O₂). In propene oxidation, the RhCo(5)-Cli catalyst is slightly more active than the rest of the bimetallic samples. This could be associated with a higher surface cobalt content in this sample. In propene oxidation, the RhCo(5)-Cli catalyst is slightly more active than the rest of the bimetallic samples, which could be also associated with a higher surface cobalt content in this sample.



Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son importantes precursores de ozono y material particulado, y esto conlleva un impacto negativo en el medio ambiente como así también en la salud humana provocando problemas respiratorios, cáncer, etc. [1]. Esto hace que sea de vital importancia desarrollar metodologías para controlar las emisiones de los COVs. Para abordar esta problemática se ha encontrado que la oxidación catalítica es una de las tecnologías más eficientes para controlar estas emisiones. Entre los catalizadores típicos para este proceso podemos citar a los basados en metales preciosos tales como Pt y Pd [2,3] y a los basados en óxidos de metales de transición [4]. En cuanto al soporte se han empleado exitosamente óxidos y zeolitas sintéticas, así como geomateriales modificados como arcillas y zeolitas naturales. En este contexto, la zeolita clinoptilolita natural presenta ciertas ventajas tales como bajo costo, alta disponibilidad, alta estabilidad y buena resistencia térmica. Otro aspecto importante para destacar en la zeolita es la presencia de diversos cationes en su composición, lo cual conduce a la posibilidad de generar nuevas fases mediante reacciones de intercambio catiónico. Además, sobre la superficie de las zeolitas se podrían soportar fases oxídicas activas para reacciones de combustión. Entre los óxidos, el Co_3O_4 con estructura de espinela es uno de los más eficientes para este proceso [5,6]. A su vez la actividad de estos catalizadores de fases de cobalto soportadas puede ser incrementada por la adición de pequeñas cantidades de metales preciosos (Rh, Pd, Au, etc.) [7,8]. En un trabajo previo [9] hemos mostrado que un sistema catalítico que contiene muy baja carga de cobalto intercambiado en una zeolita clinoptilolita y promovido con rodio (0,25 % p/p) resultó activo para la combustión de propano. En este trabajo se propone ampliar el conocimiento de este sistema catalítico analizando el efecto de la concentración de cobalto soportado en la actividad y, además, se propone estudiar el comportamiento de estos catalizadores para la combustión de propeno. Sobre esta base, en este trabajo se estudian catalizadores de cobalto con carga variable (0,5; 1; 2 y 5% p/p) promovidos con rodio, soportados sobre clinoptilolita, para la combustión catalítica de dos hidrocarburos remanentes considerados modelos tales como propano y propeno.

Experimental

Para la preparación de la zeolita modificada se emplearon 5g de clinoptilolita los cuales fueron tratados con una solución de NH_4Cl 0,5M en exceso y a temperatura ambiente por 8h, con una agitación inicial de 2h. El objetivo de este primer tratamiento fue propiciar el intercambio iónico. Luego esta zeolita en su forma amoniacal fue calcinada a 400°C por 24h obteniendo de esta manera la zeolita ácida. Posteriormente los precursores catalíticos monometálicos fueron preparados por tratamiento de la zeolita ácida con distintos volúmenes de acetato de cobalto 0,2M para lograr concentraciones de Co de 0,5; 1; 2 y 5%. Por otro lado, la preparación de los precursores catalíticos bimetalicos se realizó por tratamiento de la muestra $\text{Co}(x)\text{-Cli}$ con una solución de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ de 300 ppm para lograr una concentración de Rh 0,25%. Finalmente, los catalizadores monometálicos y bimetalicos fueron obtenidos por calcinación de los precursores monometálicos y los precursores bimetalicos durante 2h a 600°C . A fines comparativos se preparó el catalizador monometálico de Rh(0,25%). Bajo esta metodología se obtuvieron los catalizadores $\text{Co}(x)\text{-Cli}$; $\text{Rh}(0,25)\text{Co}(x)\text{-Cli}$ y $\text{Rh}(0,25)\text{-Cli}$, donde $x=0,5 ; 1 ; 2$ y 5 representa la concentración p/p% de cobalto.

Las muestras fueron estudiadas por adsorción física (método BET), DRX, TPR, SEM-EDS y FTIR con el objetivo de obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con dos moléculas modelo: propano y propeno y 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 C_3H_8 , 8% de oxígeno e inerte (He) para balance. Para el estudio del efecto del NO a la corriente gaseosa se le adicionaron 1000ppm de NO.

Para la combustión de propeno (C_3H_6) se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 1000 ppm de C_3H_6 , 6 % de oxígeno e inerte (He) para balance.

En ambos procesos el caudal total utilizado fue de 50 mL/min, el rango de temperatura testeado fue de 150°C a 600°C y la masa de catalizador empleada fue de 0,100 g.

Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (TCD). La conversión de C_3H_8 y C_3H_6 en CO_2 se determinó a partir del área de los picos de CO_2 obtenidos cromatográficamente.

Resultados y discusión

El análisis químico semicuantitativo obtenido por la técnica SEM-EDS para algunos de los catalizadores estudiados en este trabajo (tabla 1) revela que la relación Si/Al es cercana a 5 para todas las muestras en estudio y, por otro lado, el contenido de cobalto en los catalizadores monometálicos y bimetálicos es muy próximo al contenido nominal de cada catalizador. Lo mismo ocurre en cuanto al contenido de rodio para los catalizadores de RhCo(1)-Cli, y RhCo(5)-Cli. Es importante destacar que para los catalizadores RhCo(0,5)-Cli y RhCo(2)-Cli el contenido de rodio observado por esta técnica es un poco mayor que el contenido nominal de rodio en estas muestras, indicando que en estos sistemas bimetálicos hay una distribución no homogénea del metal noble.

Tabla 1: Análisis elemental (%p/p), volumen de poro y superficie específica de los catalizadores.

Catalizador	Co	Rh	Si/Al	Vp(cm ³ /g)	Sg(m ² /g)
Cli	---	---	5,00	0,043	11
Rh-Cli	----	----	4,97	0,034	11
Co(2)-Cli	2,27	----	4,65	0,038	10
Co(5)-Cli	5,91	----	4,96	0,044	14
RhCo(2)-Cli	2,12	0,46	4,59	0,036	9
RhCo(5)-Cli	4,89	0,26	4,94	0,044	12

De los resultados obtenidos por adsorción física puede indicarse que el soporte de clinoptilolita presenta un área BET de 11m²/g. La adición de una pequeña cantidad de rodio o de un 2% de cobalto no produce cambios significativos ni en la superficie específica ni en el volumen de poro de los catalizadores. Por otro lado, los catalizadores que contienen un 5% p/p de cobalto presentan un ligero incremento de la superficie específica respecto a la exhibida por el soporte, probablemente debido a la formación de especies oxídicas soportadas y segregadas, Este aumento de área también se acompaña por un leve incremento del volumen de poro para las muestras Co(5)-Cli y RhCo(5)-Cli.

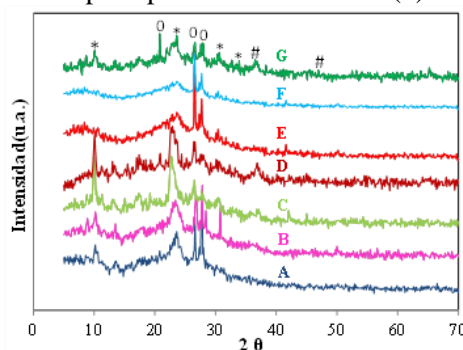


Figura 1: difractogramas de rayos X de los catalizadores. A)Co(0,5)-Cli; B)Co(1)-Cli; C) Co(2)-Cli; D)Co(5)-Cli; E)RhCo(0,5)-Cli; F)RhCo(2)-Cli; G)RhCo(5)-Cli . Referencias: 0 Cuarzo ; * Cli ; #Co₃O₄

En la figura 1 se observan los difractogramas de las muestras en estudio. Todos los catalizadores presentan las señales típicas de la clinoptilolita con líneas de difracción ubicadas a 2θ : 9,9°; 22,8°; 30,0° y 32,8° (JCPDS N°: 39-1383). Además, debido a la procedencia geoquímica de la zeolita se observan señales de difracción ubicadas a 2θ : 21,1°, 26,6° y 27,5° asociadas a cuarzo (JCPDS N°: 44-

1394). Por otra parte, en los difractogramas de los catalizadores Co(2)-Cli, Co(5)-Cli y RhCo(5)-Cli (curvas C, D y G) se observan líneas de difracción a 2θ : $31,1^\circ$; $36,8^\circ$; $44,8^\circ$ y $59,3^\circ$ (JCPDS N°: 42-1467) las cuales están asociadas a la espinela Co_3O_4 . Para las muestras conteniendo rodio no se observan señales correspondientes al Rh_2O_3 , probablemente debido a su baja concentración. Es de remarcar que el agregado de rodio podría aumentar la segregación del cobalto en la muestra RhCo(2)-Cli, dado que la misma no presenta señales de la fase espinela.

Con el objetivo de analizar la presencia de fases reducibles en los catalizadores se realizaron ensayos de reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ a temperatura programada y en la figura 2 presentan los perfiles de reducción de las muestras en estudio. Los catalizadores monometálicos de cobalto (curvas B-E) presentan señales de reducción a 355 , 550 y 755°C . La primera señal estaría asociada a la reducción de la espinela de Co_3O_4 segregada, las otras dos señales se corresponden a la reducción de Co^{2+} con distinto grado de interacción con el soporte. Como se esperaba, un incremento en la concentración de Co conduce a un mayor consumo de hidrógeno, lo cual se refleja en el aumento del área de las señales de reducción siendo este incremento más notorio para los catalizadores de mayor carga (curvas D-E). En un trabajo previo [10] se ha mostrado que el diagrama de TPR de la muestra Rh-Cli presenta una señal de reducción de RhOx a los 125°C , asociada a la reducción del metal. Los diagramas obtenidos con los catalizadores bimetalicos muestran en líneas generales las mismas señales de reducción que las obtenidas con los catalizadores monometálicos, aunque estas señales se desplazan hacia temperaturas menores. Estos desplazamientos indicarían que la presencia de especies de rodio reducidas, las cuales se generan por reducción de especies RhOx a baja temperatura ($\sim 130^\circ\text{C}$), favorecen la reducibilidad de los compuestos de cobalto probablemente mediante un mecanismo de spill-over.

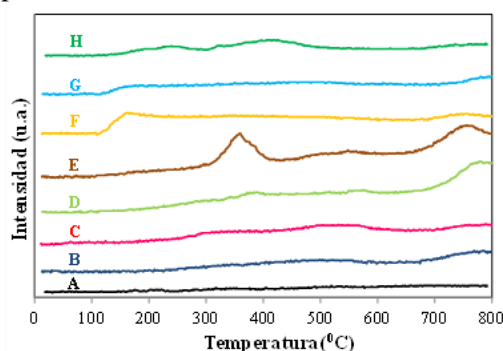


Figura 2: diagramas de TPR de los catalizadores. A) Cli; B) Co(0,5)-Cli; C) Co(1)-Cli; D) Co(2)-Cli; E) Co(5)-Cli; F) RhCo(1)-Cli; G) RhCo(2)-Cli; H) RhCo(5)-Cli

La presencia de fases oxídicas de cobalto, particularmente Co_3O_4 , también fue corroborada a partir de los espectros FTIR de los catalizadores mono y bimetalicos (no mostrados) debido a la presencia de señales a 570 y 665cm^{-1} , las cuales son asignadas a la vibración del enlace Co-O.

En la figura 3 se presentan los resultados catalíticos para la oxidación de propano, las curvas de combustión en presencia de todos los catalizadores ensayados se corren hacia menor temperatura, indicando que los materiales presentan actividad. Es de destacar que la actividad de los catalizadores monometálicos de cobalto aumenta a medida que aumenta su concentración. La muestra Rh-Cli (curva A) resulta más activa que las muestras Co(x)-Cli con un contenido de cobalto menor o igual al 2% p/p (curvas B-D). Los catalizadores bimetalicos RhCo(0,5)-Cli, RhCo(1)-Cli y RhCo(2)-Cli (curvas E-G) presentan conversiones similares a las halladas con el sistema Rh-Cli. Contrariamente, los sistemas catalíticos RhCo(2)-Cli y RhCo(5)-Cli (curvas H-I) resultan más activos que los monometálicos, mostrando un efecto sinérgico entre las especies rodio y las especies de cobalto. Este efecto sinérgico se maximiza con el catalizador RhCo(2)-Cli. Resulta evidente que en esta muestra co-existen factores que aportan a la actividad del sistema, entre ellas podemos mencionar la alta reducibilidad así como la formación de nuevas fases oxídicas Rh-CoOx que generan desorden superficial, tal como ha sido mostrado a partir de los análisis por DRX y que ha sido observado con otros catalizadores de Rh-Co estudiados en nuestro grupo de trabajo, soportados en aluminato de zinc [10].

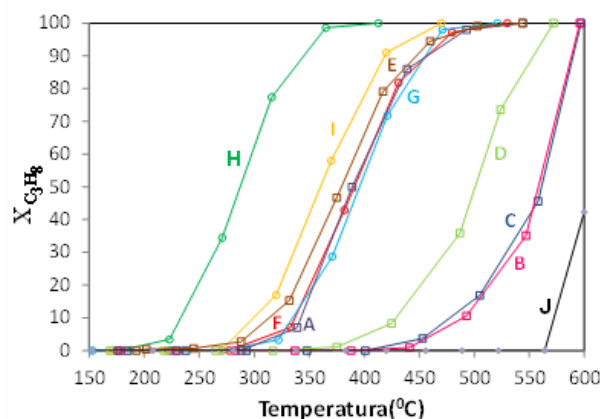


Figura 3: conversión de propano en función de la temperatura. A) Rh-Cli; B) Co(0,5)-Cli; C) Co(1)-Cli; D) Co(2)-Cli; E) Co(5)-Cli; F) RhCo(0,5)-Cli; G) RhCo(1)-Cli; H) RhCo(2)-Cli; I) RhCo(5)-Cli; J) Sin catalizador

El óxido nítrico es un compuesto presente en las emisiones gaseosas y que interviene en distintos equilibrios químicos que pueden favorecer la reacción de combustión, mediante la formación de la especie altamente oxidante $\text{NO}_2(\text{g})$ o desfavorecer la combustión debido a una fuerte adsorción sobre los sitios activos. En la tabla 2 se muestran los resultados comparativos de la T_{50} (temperatura a la que se obtiene un 50% de la conversión de propano) para los ensayos realizados en presencia y ausencia de NO en la corriente de alimentación. En líneas generales, la presencia de NO en el medio de reacción produce una disminución de la conversión de propano. Este efecto negativo es mucho más evidente en las muestras bimetálicas RhCo(1)-Cli y RhCo(2)-Cli. Resulta evidente que durante el ciclo catalítico, el NO estaría ocupando competitivamente los sitios activos para la adsorción de los otros reactantes: hidrocarburo u oxígeno molecular.

Tabla 2: Actividad para los catalizadores en presencia y ausencia de NO.

Catalizador	$T_{50}(\text{sin NO})$	$T_{50}(\text{con NO})$
Rh-Cli	390	380
Co(0,5)-Cli	548	559
Co(1)-Cli	551	570
Co(2)-Cli	500	522
Co(5)-Cli	370	385
RhCo(0,5)-Cli	392	425
RhCo(1)-Cli	395	445
RhCo(2)-Cli	288	482
RhCo(5)-Cli	360	340

A continuación, en la figura 4 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores para la oxidación de propeno. En cuanto a los catalizadores monometálicos, la muestra Rh-Cli (curva A) es más activa que todos los catalizadores monometálicos de cobalto, Co(x)-Cli (curvas B-E), indicando que la especie rodio es muy activa para la oxidación de este hidrocarburo alifático insaturado. A su vez, los catalizadores bimetálicos (curvas F-I) se presentan más activos que los monometálicos de Co, en particular respecto al monometálico de rodio. El efecto sinérgico Co-Rh se muestra más marcado para el catalizador RhCo(5)-Cli,

Según los resultados hallados a partir de las técnicas de caracterización los catalizadores contienen fases oxídicas de cobalto y/o rodio simples o mixtas probablemente no estequiométricas y baja cristalinidad, las cuales se reportan como activas para la combustión de propano y propeno. Las muestras RhCo(2)-Cli y RhCo(5)-Cli, que presentan alta reducibilidad a baja temperatura y mayor cantidad de fases reducibles, son las más activas para ambas reacciones de combustión.

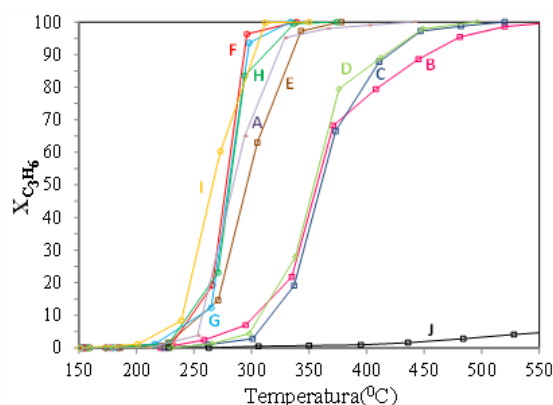


Figura 4: conversión de propeno en función de la temperatura. A) Rh-Cl; B) Co(0,5)-Cl; C) Co(1)-Cl; D) Co(2)-Cl; E) Co(5)-Cl; F) RhCo(0,5)-Cl; G) RhCo(1)-Cl; H) RhCo(2)-Cl; I) RhCo(5)-Cl; J) Sin catalizador

Conclusiones

Los catalizadores empleados son activos tanto para la oxidación de propano como de propeno. En ambos procesos el catalizador Rh-Cl se presenta más activo que los catalizadores monometálicos que contienen una concentración de cobalto menor o igual al 2%. Los catalizadores bimetalicos (%p/p Co \leq 2%) se presentan más activos que sus pares monometálicos. La muestra más activa en la oxidación de propano es la muestra RhCo(2)-Cl. El agregado de Rh favorece la actividad del catalizador RhCo(2)-Cl, lo cual estaría relacionado con el desorden superficial y un aumento de la reducibilidad de las especies activas de cobalto, generando un claro efecto sinérgico entre los metales.

El agregado de NO genera un leve efecto de inhibición de los sitios activos del sistema catalítico para la combustión de propano, principalmente en los catalizadores RhCo(1)-Cl y RhCo(2)-Cl.

En la oxidación de propeno la muestra RhCo(5)-Cl es levemente más activa que RhCo(2)-Cl, este incremento de actividad podría estar asociado a un mayor contenido superficial de cobalto, de mayor accesibilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNLP, ANPCyT y al CONICET por la asistencia económica para la realización de este trabajo. Se agradece al Lic. Pablo Fetsis por las medidas BET.

Referencias

- [1] X. Weng, Q. Meng, J. Liu, W. Jiang, S. Patisson, Z. Wu; *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019)884–893.
- [2] W. Tang, W. Xiao, S. Wang, Z. Ren, J. Ding, P.X. Gao; *Appl. Catal. B: Environ.* 226 (2018) 585-595.
- [3] M. Li, D. Weng, X. Wu, J. Wang, B. Wang; *Catal. Today* 201(2013) 19-24.
- [4] B. Bai, J. Li, J. Hao; *Appl. Catal. B: Environ.* 164 (2014) 241–250.
- [5] X. Li, X. Li, X. Zeng, T. Zhu; *Appl. Catal. A: Gen.* 572 (2019) 61-70.
- [6] L. Ma, Y. Geng, X. Chen, N. Yan, J. Li, J.W. Schwank; *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 125911.
- [7] Y. Liu, H. Dai, J. Deng, S. Xie, H. Yang, W. Tan, W. Han, Y. Jiang, G. Guo; *J. Catal.* 309 (2014) 408-418.
- [8] S. Naito, H. Tanaka, S. Kado, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori; *J. Catal.* 259 (2008) 138–146.
- [9] M.S. Leguizamón Aparicio, M.E. Canafoglia, M.A. Ocsachoque, I.D. Lick, I.L. Botto; *Open Chem.*14 (2016) 335–342.
- [10] M.S. Leguizamón Aparicio, M.A. Ocsachoque, E. Rodríguez-Castellón, D. Gazzoli, M.L. Casella, I.D. Lick; *Catal. Today* 372 (2021) 2-10.