

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EMPLEANDO PARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ORO-PALADIO SOPORTADAS.

Baldó Alina

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET
Facultad de Ingeniería y Cs. Hídricas, UNL*

Área: Ingeniería

Sub-Área: Ambiental

Grupo: X

Palabras clave: Compuestos orgánicos volátiles (VOCs), Combustión catalítica, nanopartículas metálicas de Au-Pd.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (conocidos genéricamente como COVs o VOCs, por sus siglas en inglés) consisten en una amplia gama de sustancias químicas de peso molecular relativamente bajo que son emitidos en una gran variedad de procesos industriales. Desde el punto de vista ambiental, los VOCs están vinculados al smog fotoquímico y al agotamiento del ozono estratosférico; además, pueden tener toxicidad inherente o carcinogenicidad. Una de las mayores fuentes de emisión de VOC es el uso de solventes que contienen, genéricamente, compuestos aromáticos, alifáticos, alcoholes, glicoles y ésteres. Los procesos que usualmente se utilizan para mitigar las emisiones de estos compuestos son la adsorción, la oxidación térmica, la eliminación fotocatalítica, y la combustión catalítica. Entre las ventajas más significativas de la combustión catalítica frente a la combustión térmica se encuentra que la temperatura de funcionamiento es mucho más baja, lo cual ayuda a reducir los costos auxiliares de combustible, y se evita, además, la producción de óxidos de nitrógeno (NOx).

Los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportado sobre óxidos reducibles han despertado un extraordinario interés en la bibliografía reciente debido a la posibilidad de eliminar VOCs a muy bajas temperaturas. Particularmente, las formulaciones de nanopartículas de oro soportadas en óxido de cerio (CeO₂) han mostrado alta actividad para la combustión completa de hidrocarburos alifáticos livianos, tolueno y otros aromáticos, alcoholes, ésteres, como acetato de etilo y compuestos clorados.

No obstante, uno de los problemas principales que presentan los catalizadores de oro es la pérdida de actividad durante la reacción, la cual se atribuye a la pérdida de dispersión (sinterización de las nanopartículas de oro). Una estrategia para mejorar este aspecto es la incorporación de un segundo metal.

En este trabajo se adicionó paladio para disminuir la movilidad superficial del oro y aumentar la actividad de las partículas de oro (efecto sinérgico). Se empleó metanol (CH₃OH) como molécula modelo representativa de VOC; ya que la misma tiene importancia ambiental debido a que está presente en solventes como el 'thinner' y que también se utiliza actualmente en forma masiva en la industria de la síntesis de biodiesel (FAME).

METODOLOGÍA

Se investigó la actividad y estabilidad de un conjunto de catalizadores mono y bimetálicos de oro y paladio soportados sobre un óxido mixto de cerio-zirconio. Los catalizadores, soportados sobre ZrCeO_2 ($67 \text{ m}^2/\text{g}$, Sigma), monometálicos de Au y Pd, y bimetálicos, Au-Pd, fueron sintetizados y caracterizados en colaboración con el Grupo de Catálisis de la Universidad de Cádiz (España). Todos los catalizadores se prepararon por el método de depósito-precipitación utilizando carbonato de sodio como agente precipitante. La muestra fue filtrada y lavada varias veces con agua deionizada a temperatura ambiente hasta que no se detectaron iones cloruro con AgNO_3 . Los materiales preparados se caracterizaron mediante isoterma de sorción de N_2 (77 K), y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), y se determinaron las cargas de metales por espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Previamente a las medidas de actividad catalítica, cada catalizador se activó in situ mediante un tratamiento de reducción bajo H_2 puro ($1 \text{ ml}/\text{min}/\text{mg}_{\text{cat}}$) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (60 min), tratamiento denominado R300.

Se evaluó el desempeño catalítico frente a la reacción de oxidación de metanol (3000 ppm de metanol/20% O_2/He), empleando un microrreactor tubular de lecho fijo. La carga de catalizador fue de 50 mg, diluido con 100 mg de cuarzo molido (100/120/140 mesh en la siguiente proporción 33/33/33) y calcinado a 700°C ; el caudal total fue de 100 ml/min. La composición de los gases a la salida del reactor se monitoreó en forma continua empleando un espectrómetro de masas para así evaluar la oxidación de metanol.

Con el fin de realizar las medidas de actividad catalítica se puso a punto, para este trabajo, el sistema experimental que se describe a continuación (Figura 1):

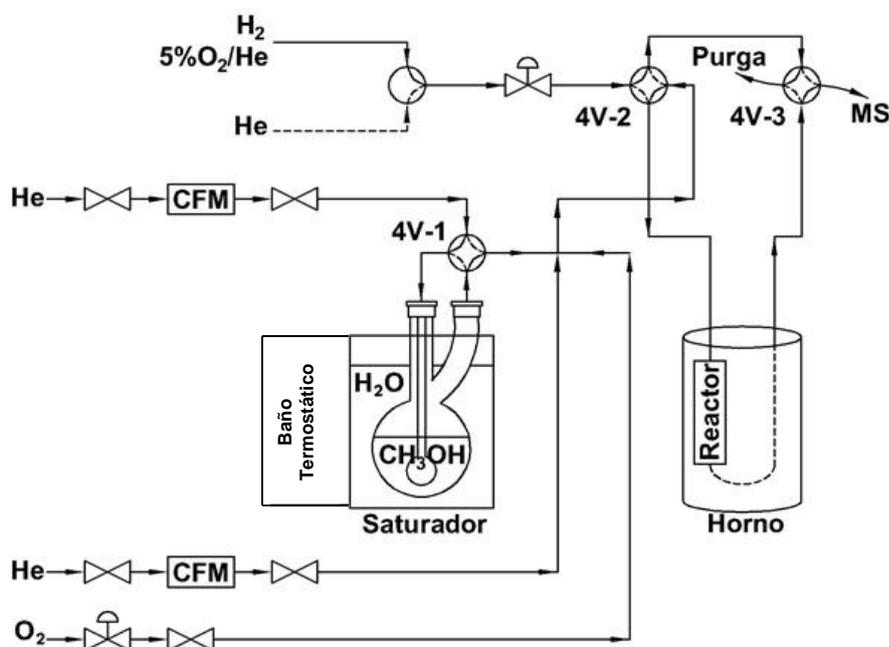


Figura 1: Sistema experimental para la evaluación catalítica de la reacción de oxidación total de metanol (VOC).

El sistema consiste en líneas de administración de gases que se conectan a un reactor tubular de lecho fijo en forma de U (diámetro interno = 6 mm), el cual se calentó mediante un horno conectado a un controlador de temperatura. La salida del reactor

conecta con un capilar de muestreo del espectrómetro de masas (Balzer QMG421) para la evaluación de la composición de los gases a la salida del reactor. El metanol es suministrado por un sistema de saturación a temperatura controlada (5°C) por un baño termoestático (Julabo F12, con una precisión de temperatura de $\pm 0.1^\circ\text{C}$) mediante el burbujeo y la condensación empleando helio como gas de arrastre. A la salida del mismo, la corriente es diluida con helio y mezclada con oxígeno antes de ingresar al reactor. Todas las líneas en contacto con metanol gaseoso se calefaccionaron mediante resistencias de Nicrom envainadas en espaguetis de teflón. Los flujos de gases se regulan con caudalímetros máxicos (Cole-Parmer).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

En la Tabla 1 se resumen las principales características de los catalizadores estudiados. Se observa que la incorporación de los metales no modificó significativamente el área expuesta del soporte. La carga metálica total nominal de oro se fijó en 2,5% p/p. Se observa una leve disminución en la carga de oro al incorporar el segundo metal. El tamaño de las partículas metálicas se determinó a partir de la medición del contraste en micrografías obtenidas por microcopia electrónica de transmisión en modo de barrido (STEM).

Tabla 1. Carga metálica, área superficial, tamaño medio de partícula metálica y temperatura de conversión al 50% (T_{50}) para la oxidación de CH_3OH sobre los catalizadores.

Catalizador	Relación Atómica Au/Pd (nominal)	S_{BET} (m^2/g)	Carga Metálica (%) ^a		Tamaño medio de partícula metálica (nm) ^b	T_{50} ($^\circ\text{C}$)
			Au	Pd		R300
Au/CeZrO ₂	-	64	2.54	-	1.7 ± 0.1	92.3
Pd/CeZrO ₂	-	66	-	1.18	3.2 ± 0.4	126.8
1:1 Au-Pd/CeZrO ₂	1:1	65	2.02	1.20	2.1 ± 0.1	72.6
3:1 Au-Pd/CeZrO ₂	3:1	64	2.20	0.34	2.6 ± 0.1	73.2
10:1 Au-Pd/ CeZrO ₂	10:1	64	2.24	0.12	2.3 ± 0.1	76.4

^a Determinado por ICP-AES .

^b Determinado por STEM.

Se evaluó la actividad catalítica del conjunto de catalizadores antes mencionados sometidos al tratamiento reductor (R300). Durante la exposición a la mezcla de reacción se registraron en forma continua las señales de masa/carga (m/e): 4 (He), 18 (H₂O), 28 (CO), 31 (CH₃OH), 32 (O₂) y 44 (CO₂). Solamente se detectó dióxido de carbono como producto carbonáceo de la combustión. Se realizaron medidas de curvas de encendido (light-off) entre 30 y 250°C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La Figura 1 presenta las curvas de conversión de metanol en función de la temperatura para los catalizadores mono- y bimetalicos de oro y paladio soportados sobre óxido de cerio-zirconio para los tratamientos de reducción. Previo al inicio de la rampa de temperatura, se dejó fluir la mezcla de reacción a 30°C hasta que se estabilizaron todas las señales. Durante esta etapa se registró el consumo de parte del metanol debido al proceso de adsorción superficial. Luego, al inicio de la rampa, se registró un aumento de la señal de metanol producto de la desorción parcial del mismo. Debido a esto, en las curvas de la Figura 1 se observa una leve señal negativa en la conversión de metanol al inicio de cada rampa.

En la Tabla 1 se resumen las temperaturas de 50% de conversión (T_{50}). Los resultados mostraron que las actividades de los catalizadores siguen el orden: Au-Pd/CeZrO₂ (1:1) \cong Au-Pd/CeZrO₂ (3:1) > Au-Pd/ CeZrO₂ (10:1) > Au/CeZrO₂ > Pd/CeZrO₂.

Se concluye de estos resultados preliminares que en los catalizadores bimetalicos se registra una sinergia entre los dos metales dando como resultado una mayor actividad respecto de los mono-metalicos.

En la continuidad de este trabajo de cientibeca, se evaluará la estabilidad de los catalizadores mediante ciclos de reacción

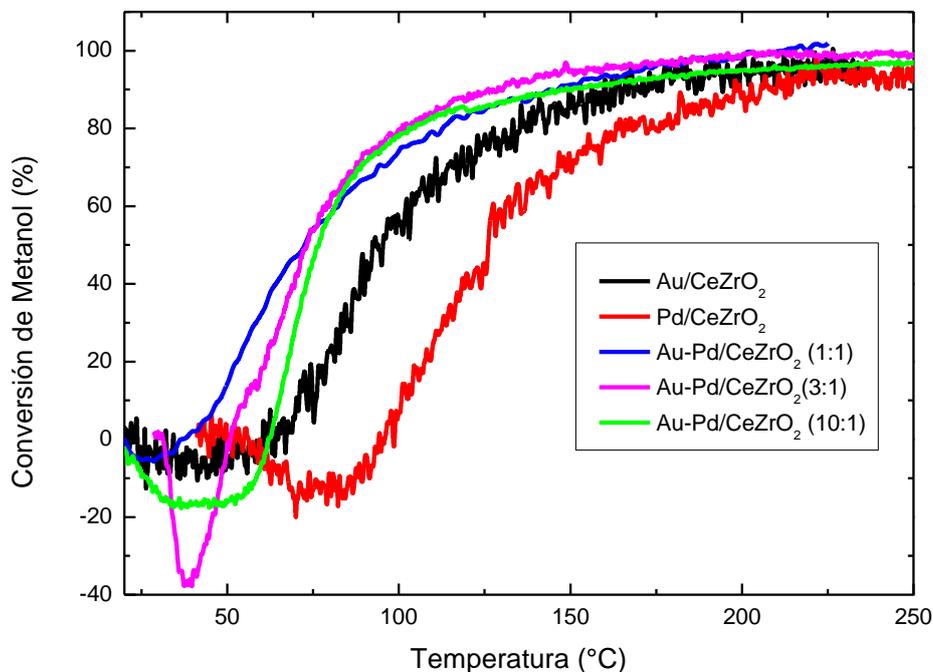


Figura 1. Evolución de la conversión con la temperatura de reacción para oxidación de metanol (3000 ppm+20%O₂/He) sobre los catalizadores investigados. R300: reducción bajo hidrógeno a 300°C. Conversión de metanol = $[1 - \frac{\text{salida}F_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{entrada}F_{\text{CH}_3\text{OH}}}] \times 100$. Donde F es el caudal molar.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA.

Scirè S., Liotta L. F. 2012. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 222– 246.

Olmos C. M., Chinchilla L. E., Delgado J. J., Hungría A. B., Blanco G., Calvino J. J., Chen X. 2016. CO Oxidation over Bimetallic Au–Pd Supported on Ceria–Zirconia Catalysts: Effects of Oxidation Temperature and Au:Pd Molar Ratio. Catalysis Letters, 146, 144–156.

Aguirre A., Barrios C. E., Aguilar-Tapia A., Zanella, R., Baltanas M. A., Collins S. E. 2016. In-Situ DRIFT Study of Au–Ir/Ceria Catalysts: Activity and Stability for CO Oxidation. Topics in Catalysis, 59, 347–356.