

## ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Au, Ag y Cu SOPORTADOS SOBRE CeO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN TOTAL DE TOLUENO

Rojas Santiago

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET

*Director: Fornero Esteban*

*Codirector: Collins Sebastián*

Área: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) consisten en una amplia gama de sustancias químicas de peso molecular relativamente bajo que son emitidos en una gran variedad de procesos industriales. Actualmente, más de 300 sustancias químicas son denominadas como compuestos orgánicos volátiles por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (EPA). Desde el punto de vista ambiental, los COVs están vinculados al smog fotoquímico, al agotamiento del ozono estratosférico, y además, pueden tener toxicidad inherente o carcinogenicidad.

Una de las mayores fuentes de emisión de COVs es el uso de solventes en procesos de pintado/lustrado de estructuras metálicas y muebles en pymes, que se encuentran generalmente en el ejido urbano. En una evaluación de la exposición a COVs en barnizadores de muebles en ambientes laborales, se detectaron hasta 17 compuestos en el aire alveolar de los trabajadores en concentraciones superiores a las dosis tóxicas (Caro Hidalgo y col., 2009).

Además, existen legislaciones ambientales, como la Ley Nacional 20.284 de prevención de situaciones críticas de contaminación atmosféricas, y una creciente presión social para mejorar la calidad del aire urbano. Esto, a su vez, exige al ámbito académico y social-productivo trabajar para abordar esta problemática, tal como se destaca en el Plan Argentina Innovadora 2020.

Uno de los métodos utilizables para controlar las emisiones de COVs es la oxidación catalítica. El platino y el paladio son los dos metales nobles que han sido más estudiados para la oxidación de COVs, aunque inician su actividad a temperaturas relativamente altas (e.g. >130°C) y su costo es elevado. Las aplicaciones catalíticas basadas en nanopartículas de oro aparecen como alternativa a los metales nobles debido a su capacidad de oxidar eficazmente diferentes compuestos perjudiciales a temperaturas cercanas al ambiente sin ningún suministro de energía (Han y col., 2010). Sin embargo, la principal desventaja que presentan es su baja estabilidad en el tiempo, debido fundamentalmente al incremento en el tamaño de las partículas de oro (sinterización). Para suplir tal defecto se vienen empleando varias estrategias como por ejemplo la adición de un segundo metal (partículas bi-metálicas que se sinterizan menos), empleo de soportes nano-estructurados, y modificación del soporte (dopado o adición de un promotor) para disminuir el envenenamiento (Fiorenza y col., 2015).

### OBJETIVOS

En este trabajo se tiene como objetivo evaluar la actividad catalítica de un conjunto de catalizadores modelos en forma de polvo basados en nanopartículas de Au-Ag y Au-Cu soportados en óxido de cerio, y sus respectivos catalizadores monometálicos, respecto a la oxidación total de tolueno, cuya molécula es representativa de COVs.

Título del proyecto: Catalizadores Nano-estructurados para la Eliminación de Solventes Contaminantes: Diseño Racional Empleando Técnicas Avanzadas de Espectroscopia Molecular. Instrumento: PICT-2014-0497 (2015-2018) Año convocatoria: 2014 Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica Director: Sebastián Collins
--

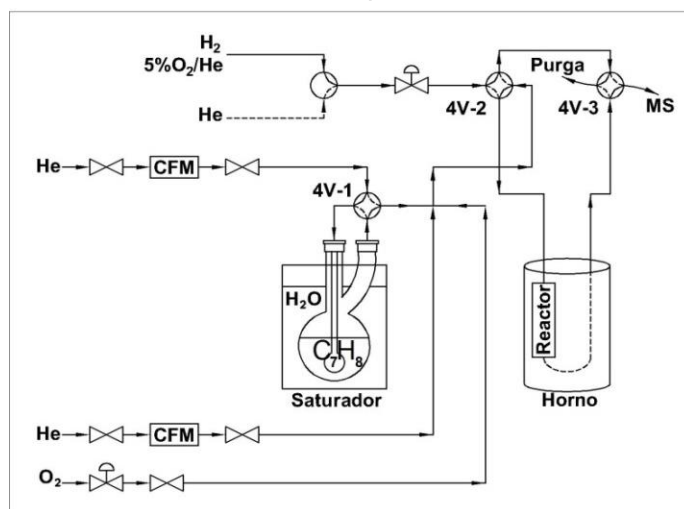
### Catalizadores estudiados

Se investigó la actividad de un conjunto de catalizadores mono y bimetalicos de oro, cobre y plata soportados sobre óxido de cerio preparados por deposito-precipitación utilizando urea como agente precipitante. Los catalizadores, soportados sobre  $\text{CeO}_2$  (preparado en el INTEC de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mono-metálicos de Au, Cu y Ag, y bimetalicos de Au-Cu y Au-Ag, fueron sintetizados mediante el metodo de deposito-precipitacion con urea, en forma secuencial por el Grupo de Catálisis de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Se determinó la superficie específica de los materiales preparados mediante isoterma de sorción de  $\text{N}_2$  (77 K).

### Evaluación del desempeño catalítico frente a la oxidación total de tolueno

Se utilizó el sistema experimental que se describe a continuación para realizar las medidas de actividad catalítica (Ver Fig.1).

El sistema consiste en líneas de administración de gases que se conectan a un reactor tubular de lecho fijo y flujo pasante en forma de U ( $\Phi_{\text{int}} = 6 \text{ mm}$ ), el cual se calentó mediante un horno conectado a un controlador de temperatura. La salida del reactor conecta con un capilar de muestreo de un espectrómetro de masas (MS, PrismaPlus® QMG 220, PfeifferVacuum) para la evaluación de la composición de los gases a la salida del reactor. El tolueno es suministrado por un sistema de saturación a temperatura controlada



**Figura 1:** Set-up experimental.

( $20^\circ\text{C}$ ) por un baño termostático (Julabo F12, precisión 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 tolueno gaseoso se calentaron mediante resistencias de Nicrom envainadas en espaguetis de teflón. Los flujos de gases se regularon con caudalímetros máxicos (Cole-Parmer).

Previamente a las medidas de actividad catalítica, cada catalizador se activó in situ mediante un tratamiento de reducción bajo  $\text{H}_2$  puro ( $1 \text{ ml}/\text{min}/\text{mg}_{\text{cat}}$ ) a  $400^\circ\text{C}$  (120 min). Se evaluó el desempeño catalítico utilizando un caudal total de  $100 \text{ ml}/\text{min}$  compuesto por 2800 ppm de  $\text{C}_7\text{H}_8/20\% \text{ O}_2/\text{He}$ . La carga de catalizador fue de 50 mg, diluido con 200 mg de cuarzo molido (calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , 80 mesh).

La composición de los gases a la salida del reactor se monitoreó en forma continua empleando el MS, registrándose las siguientes señales de masa/carga (m/e): 4 (He), 16, 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 (CO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 40 (Ar), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 77 (principal señal de  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) y 92 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Se realizaron medidas de actividad catalítica mediante escalones entre 25 y  $400^\circ\text{C}$ , con incrementos de temperatura entre 25 y  $50^\circ\text{C}$ . Se determinó la conversión para cada valor de temperatura y se determinó la temperatura correspondiente al 50 % de conversión de tolueno ( $T_{50}$ ). Se efectuaron medidas de calibración diarias de reactivos y productos mediante flujo por bypass de la mezcla de reacción ( $\text{C}_7\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$ ) y de una mezcla gaseosa patrón de  $1\% \text{ CO}_2/\text{He}$ . Además, se llevó a cabo un blanco de reacción con cuarzo molido.

### Modelado de la oxidación total de tolueno

Con el objeto de comparar el desempeño de los catalizadores mencionados anteriormente con el desempeño teórico obtenible con otros catalizadores reportados en la literatura, se realizó el modelado de la reacción bajo estudio mediante el programa computacional Matlab. El cálculo se basó en la resolución, mediante el método Gear, del balance de materia de  $C_7H_8$  en un reactor pseudo-homogéneo 1D:

$$d(F \cdot y) = -r \cdot dW \quad (1)$$

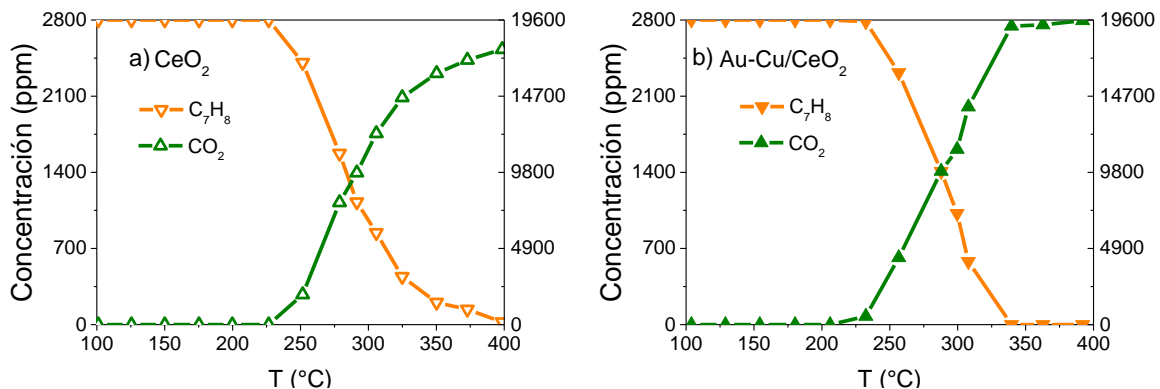
$$dW = \rho_B \cdot A \cdot dz \quad (2)$$

donde  $F$  representa el flujo molar total ( $\text{mol}_{\text{tot}}/\text{s}$ ), y la fracción molar de tolueno ( $\text{mol}_{\text{tol}}/\text{mol}_{\text{tot}}$ ),  $r$  la velocidad específica de reacción ( $\text{mol}_{\text{tol}}/\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ ),  $W$  la masa de catalizador ( $\text{g}_{\text{cat}}$ ),  $\rho_B$  la densidad aparente del lecho ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $A$  el área transversal del reactor ( $\text{cm}^2$ ) y  $z$  la coordenada axial del reactor (cm). El criterio de convergencia empleado fue obtener un valor de la diferencia relativa de la composición del tolueno a la salida del reactor entre iteraciones menor a 1%.

Se utilizaron las expresiones cinéticas reportadas por Hu (2011) para un catalizador compuesto por cobre y cerio ( $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}$ ) y por Wu y col. (2005) para un catalizador compuesto por oro y cobalto ( $\text{Au-Co/SBA-15}$ ).

## RESULTADOS/CONCLUSIONES

Se determinó la actividad de los catalizadores mencionados anteriormente, incluyendo el soporte ( $\text{CeO}_2$ ) y un blanco de reacción (cuarzo molido utilizado para diluir), utilizando las condiciones experimentales ya descritas. En la Fig. 2 se observa, a modo de ejemplo, la concentración de  $C_7H_8$  y  $\text{CO}_2$  a la salida del reactor para  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Au-Cu/CeO}_2$ , a cada una de las temperaturas evaluadas. Para el soporte puro,  $\text{CeO}_2$ , se observa que la combustión no es completa de acuerdo a la reacción de oxidación total de tolueno ( $C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$ ). Esto se debe a que se produce monóxido de carbono (CO), además de  $\text{CO}_2$ , registrándose un 85% de selectividad a  $\text{CO}_2$  bajo condiciones de 100% de conversión de tolueno. En cambio, para todos los catalizadores el único producto de reacción fue  $\text{CO}_2$ , es decir que no se detectaron compuestos carbonáceos intermedios. Se destaca además, que no se detectó actividad catalítica alguna durante el blanco de reacción.



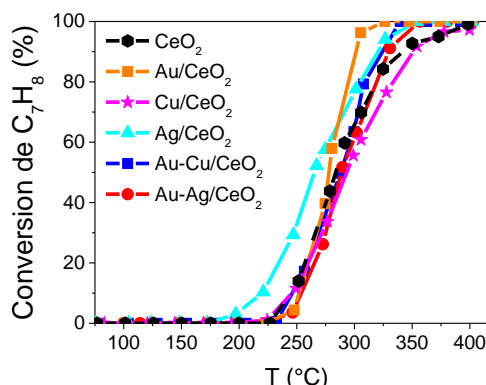
**Figura 2:** Concentración de  $C_7H_8$  y  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas para la reacción de oxidación de tolueno sobre  $\text{CeO}_2$  (a) y  $\text{Au-Cu/CeO}_2$  (b).

En la Fig. 3 se comparan las curvas de conversión vs. temperatura para todos los catalizadores evaluados y el soporte puro. En la Tabla 1 se resumen los valores de  $T_{50}$ , donde se observa que los mismos son comparables con los reportados en la literatura para

sistemas similares basados en oro y óxido de cerio (Fiorenza y col., 2015; Scirè y col., 2012). Más aún, los modelos cinéticos empleados a partir de los datos publicados para los catalizadores,  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}$  y Au-Co/SBA-15, mostraron  $T_{50}$  de 275 y 325 °C, respectivamente (figura no mostrada por brevedad). Es decir, en el mismo rango que las medidas experimentales aquí reportadas.

En la Fig. 3 se observa además que el catalizador mono-metálico basado en plata es el más activo a menores temperaturas. Sin embargo, para mayor conversión de tolueno (> 50%) el catalizador mono-metálico basado en oro resulta ser más activo. Mientras que los catalizadores bimetalicos mostraron una actividad similar a la del Au/CeO<sub>2</sub>, pero levemente menos activos a conversiones altas.

En este trabajo se concluye que, en primer lugar, la ceria es un componente importante del catalizador debido a que activa la ruptura del anillo aromático de tolueno aún en ausencia de un componente metálico. Los catalizadores mono metálicos basados en Au y Ag mostraron las mejores actividades, mientras que no se registró una clara ventaja en el empleo de formulación conteniendo Au-Cu u Au-Ag, al menos bajas las condiciones aquí empleadas. Se continúa con la caracterización y pruebas de actividad y estabilidad de estos catalizadores respecto a la oxidación de COVs.



**Figura 3:** Conversión de  $\text{C}_7\text{H}_8$  (%) en función de la temperatura.

**Tabla 1:** Carga metálica (nominal) de los materiales y  $T_{50}$  para la conversión de tolueno.

Catalizador	Carga metálica (%p/p)		$T_{50}$ (°C)
	Au	M (Ag o Cu)	
CeO <sub>2</sub>	-	-	288
Au/CeO <sub>2</sub>	2	-	278
Ag/CeO <sub>2</sub>	-	1,6	270
Cu/CeO <sub>2</sub>	-	1,0	296
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	1,5	0,8	292
Au-Cu/CeO <sub>2</sub>	1,5	0,5	288

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

1. **Caro Hidalgo J., Gallego Fernández M., Montero Simo R.**, 2009. Diferentes metodologías para la evaluación de riesgos originados por compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en ambientes laborales. MAPFRE, 113, 20-36.
2. **Han M., Wang X., Shen Y., Tang C., Li G., Smith R.**, 2010. Preparation of Highly Active, Low Au-Loaded, Au/CeO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalysts That Promote CO Oxidation at Ambient Temperatures. J. Phys. Chem. C, 114, 793–798.
3. **Fiorenza R., Crisafulli C., Condorelli G., Lupo F., Scire S.**, 2015. Au–Ag/CeO<sub>2</sub> and Au–Cu/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Volatile Organic Compounds Oxidation and CO Preferential Oxidation. Catal. Lett., 145, 1691–1702.
4. **Hu C.**, 2011. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}_y$  catalyst. Chem. Eng. J. 168, 1185–1192.
5. **Wu Z., Zhang L., Guan Q., Fu M., Ye D. Wua T.**, 2005. Catalytic oxidation of toluene over Au–Co supported on SBA-15. Mat. Res. Bulletin 70, 567–572.
6. **Scirè S., Liotta L.**, 2012. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 222–246.