

CATALIZADORES A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE Y SU DESEMPEÑO EN LA REDUCCIÓN DE NO_x CON H₂ Y DESCOMPOSICIÓN DE NO.

Esteban Gioria, Antonella Giorello, Laura Gutierrez

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. INCAPE-UNL-CONICET.
Email: egioria@fiq.unl.edu.ar*

Área: Ingeniería

Sub-Área: Materiales

Grupo: Y

Palabras clave: Nanopartículas de Cobre, Eliminación de NO_x, Química Verde.

INTRODUCCIÓN

En la utilización de nanopartículas (Npts) como centros activos en catalizadores, el tamaño y la dispersión de las mismas sobre un soporte adecuado son características fundamentales que definen su comportamiento catalítico [1]. Un punto clave es el empleo de estabilizantes que permitan lograr una suspensión de Npts estables en el tiempo, obteniendo así un reservorio de Npts con tamaño controlado y homogéneo. Además, las ventajas de los materiales catalíticos nanoparticulados están bien documentadas y la síntesis de un catalizador a partir de una suspensión del material activo con tamaño nanométrico podría resultar ventajoso frente a los métodos convencionales de preparación [3]. Por otro lado, existe un interés creciente en el empleo de catalizadores sintetizados a partir de reactivos inocuos para el medioambiente con la generación de residuos no contaminantes, en pos de cumplir con las premisas enmarcadas en los principios de la "Química Verde" [4].

OBJETIVOS

Sintetizar Npts de cobre (CuNpts) mediante un protocolo no agresivo al medioambiente, soportando las mismas en sílice para luego evaluar su actividad y selectividad frente a la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de NO con H₂ (RCS-H₂) y descomposición directa de NO. Evaluar las ventajas de la preparación de catalizadores mediante impregnación de las Npts frente al método convencional de la mezcla mecánica.

METODOLOGIA

Síntesis de nanopartículas de cobre (CuNpts)

Desarrolladas en función del protocolo reportado por Xiong et al. [5] utilizando como precursor metálico una solución acuosa de cloruro de cobre (II) dihidratado 0,2 M, y como agente tanto estabilizante como reductor una de ácido ascórbico 0,4 M. Se mezclaron 25 ml de ambas soluciones en un balón agitado magnéticamente y termostatzado a 80°C durante 20 hs. El agua utilizada fue una de grado MiliQ.

Preparación de los catalizadores

Impregnación húmeda de las CuNpts suspendidas sobre sílice (aerosil 300), estimando una carga metálica del 1% p/p. Por otro lado, se preparó un segundo catalizador

Proyecto: PIP 2014: "Síntesis verde de catalizadores nanoparticulados sobre soportes estructurados para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos".

Director del proyecto: Gutierrez, Laura B.

Director del becario/tesista: Gutierrez, Laura B.

mediante la mezcla mecánica del soporte con óxido de cobre (II) (CuO, Cicarelli) para comparar los resultados respecto al catalizador preparado por impregnación de CuNpts. El material impregnado se secó en estufa a 100°C por 24 hs (overnight) y luego fue calcinado durante 8 hs a 500°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min, en corriente de He + O₂ al 50% v/v. Los catalizadores analizados se detallan en la Tabla 1.

Caracterización

El tamaño de partículas en suspensión se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un Microscopio Modelo FEI Tecnai T-200 operado a 200 keV. Para la caracterización de la corriente gaseosa del reactor, se empleó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Thermo-Mattson modelo Genesis II) para el caso de las especies NO, NO₂, N₂O y NH₃; y cromatografía gaseosa (GC, SRI modelo 9300B) para el N₂. Los materiales catalíticos, frescos y usados, se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX, Shimadzu modelo XD-D1 con una fuente de tubo de rayos X con ánodo de cobre, radiación K α), espectroscopia láser Raman (Horiba LabRAM HR) y ciclos de reducción por temperatura programada (TPR).

Un ciclo de TPR consistió en una primera etapa de reducción de la muestra en corriente de He + H₂ y en una segunda etapa de reoxidación de los catalizadores a 500°C, para realizar un segundo TPR. De esta manera se cuantificó la cantidad de cobre metálico y oxidado en el catalizador fresco y en el usado en reacción. El contenido metálico de las muestras se determinó por Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma (ICP).

Ensayo Catalítico

Evaluación en reactor de lecho fijo, con GHSV de 2250 h⁻¹. La corriente de gases de ingreso fue controlada mediante controladores de flujo másico, y consistió en una mezcla de He, NO (2000 ppm) e H₂ (3%). Para evaluar el efecto de la temperatura y de la presencia de H₂ en la reacción de reducción de NO, las muestras se redujeron a 400°C previo a cada ensayo y se evaluaron durante 30 min a 300, 400 y 500 °C. Para estudiar el efecto del gas reductor, la corriente de ingreso de H₂ fue interrumpida a los 30 minutos de reacción, y el monitoreo de las especies se realizó cada 2 minutos.

Resultados y Discusión

A partir de la síntesis de las CuNpts se evaluaron los tamaños de partículas, resultando alrededor de 3,16 ± 0,62 nm, mayor al obtenido por Xiong et al. (\approx 1,87 nm) [5]. La diferencia puede deberse a la falta de detalles de las síntesis, como por ejemplo velocidad de agitación y modo de incorporación de reactivos, entre otros.

Muestra	Tamaño de partícula en suspensión (nm)	Soporte	Nombre del Catalizador	% p/p Cu
CuO comercial	-	Sílice Aerosil 300 m ² /g	CuO/SiO ₂ -B	0,73
CuAsc	3.16 ± 0.62		CuO/SiO ₂ -Asc	1,16

Tabla 1. Tamaño de CuNpts, área específica del soporte y carga de Cu en los catalizadores.

CuO/SiO₂-B

Caracterización

La muestra calcinada presentó las bandas correspondientes a CuO características de la estructura monoclinica de tenorita (2θ : $35,6^\circ - 38,7^\circ$; JCPDS 5-0661), tanto por DRX (Figura 1.a-A) como por Raman (se omite figura). El análisis de TPR permite obtener información sobre la dispersión y la naturaleza de un óxido soportado, teniendo en cuenta que la reducibilidad del metal depende fuertemente del tamaño de partícula, el estado de oxidación y su interacción con el soporte. En el perfil de TPR (Figura 1.b-A) se observa un único pico a 311°C , encontrándose todo el Cu en forma reducida por encima de los 400°C . Por DRX la muestra usada presentó la señal correspondiente a partículas metálicas (Cu^0) (Figura 1.a-B), indicando que las partículas soportadas se mantienen metálicas aun luego del contacto con NO a 300°C . El perfil de TPR (Figura 1.b-B1) muestra que el consumo de H_2 decrece notablemente, sugiriendo que luego de la reacción una parte del cobre se mantiene oxidado y gran porcentaje del metal permanece como Cu^0 . La muestra usada fue reoxidada y sometida a un nuevo TPR (Figura 1.b-B2). En el mismo aparecen dos picos, el mayor a 260°C y el otro a 320°C . Este resultado confirma que luego de la descomposición de NO las partículas de cobre no se oxidan completamente y probablemente la dispersión de las mismas cambia.

Actividad catalítica

A 500°C la reducción de NO con H_2 conduce a la formación tanto de N_2 y NO_2 ; mientras que a 400°C se generó N_2 como único producto. Luego de 30 minutos de reacción se suspendió la corriente de H_2 y se analizó la descomposición de NO . A 400 y 500°C el catalizador fue activo pero no estable, ya que a los 30 minutos se recuperó la concentración inicial de NO . Sin embargo, a 300°C este material resultó inactivo tanto para la reacción de reducción de NO_x con H_2 como para la descomposición directa.

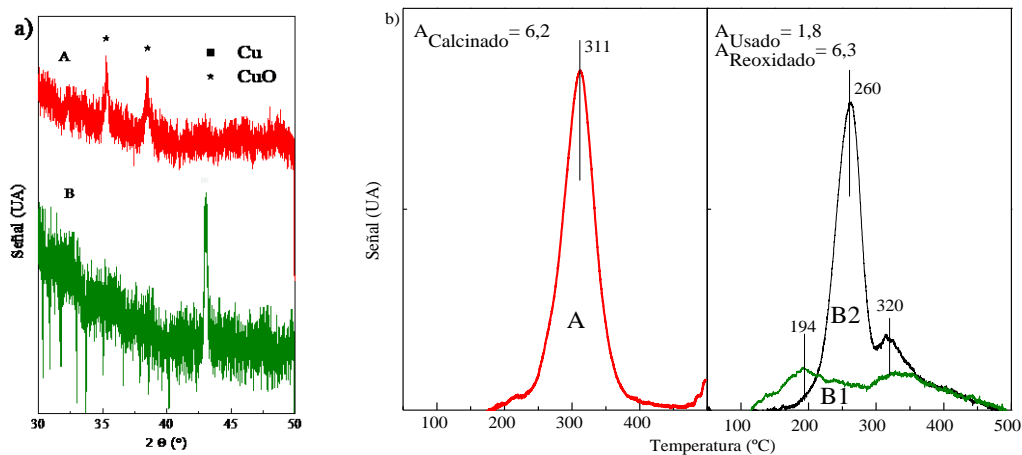


Figura 1. Caracterización de $\text{CuO/SiO}_2\text{-B}$. a) Patrones de DRX del catalizador calcinado (A) y del catalizador evaluado (B). 2θ : Cu^0 : $43, 50, 74$; Cu_2O $36, 61$; CuO $39, 58$. b) Perfil de TPR del catalizador calcinado (A) y del catalizador usado (B1) y reoxidado (B2). $A_{\text{calcinado}}$, A_{usado} y $A_{\text{reoxidado}}$ corresponden a las áreas bajo la curva de las muestras de catalizadores.

$\text{CuO/SiO}_2\text{-Asc}$

Caracterización

El catalizador calcinado presentó las bandas correspondientes a CuO características de la estructura monoclinica de tenorita (2θ : $35,6^\circ - 38,7^\circ$; JCPDS 5-0661) (Figura 2.a-A). El perfil de TPR (Figura 2.b-A) mostró un pico a 286°C con un hombro a 331°C , los cuales sugieren la reducción de partículas de CuO con distintos tamaños, donde se observa que a 400°C todas las especies se encuentran reducidas. Cabe resaltar que el inusual pico a baja temperatura (93°C) puede corresponderse a partículas muy

pequeñas de CuO. En el caso de la muestra usada en reacción, tanto por DRX (Figura 2.a-B) como por espectroscopia Laser Raman (se omite figura) se observan las bandas típicas de CuO. Por DRX no aparecen las bandas características de Cu⁰, indicando que en el caso de que existiese, el mismo estaría en un tamaño por debajo del límite de detección del equipo (~ 4nm). Por medio de TPR se observa un perfil similar al de la muestra calcinada (Figura 2.b-B1), pero el consumo de H₂ es menor, verificándose de esta manera que luego de la reacción parte del cobre se encuentra reducido y de tamaño nanométrico. El perfil de la muestra usada y reoxidada (Figura 2.b-B2) presenta dos picos definidos (218 y 327°C) y el consumo de H₂ concuerda con el contenido de cobre total. La diferencia entre ambos perfiles sugiere que el tratamiento de oxidación conduce a la reorganización de las partículas presentes, y por ende una pobre interacción metal-soporte.

Actividad catalítica

Para 500 °C la reducción de NO genera N₂ y NO₂, mientras que a 400 °C el producto fue N₂. Cabe resaltar que el catalizador resultó activo aún a los 300°C en la reducción de NO generando N₂ y NO₂ (se omite figura por espacio). Luego de suspender el ingreso de H₂, se observó que para las tres temperaturas se alcanzó la composición inicial de NO a los 30 minutos, siendo activo pero no estable a la reacción de descomposición directa.

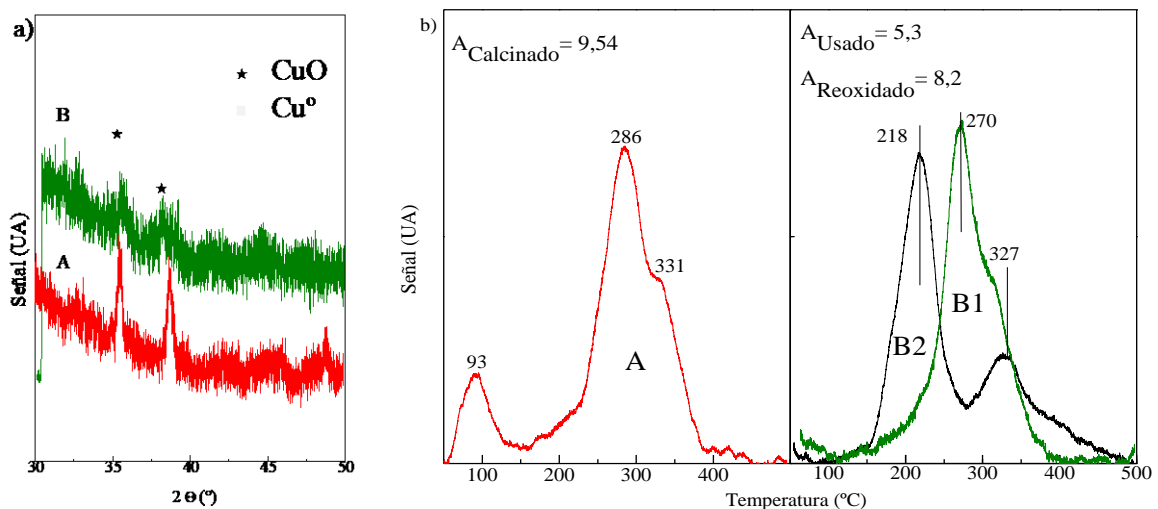


Figura 2. Caracterización de CuO/SiO₂-Asc. a) Patrones de DRX del catalizador calcinado (A) y del catalizador evaluado (B). b) Perfil de TPR del catalizador calcinado (A) y del catalizador usado (B1) y reoxidado (B2). A_{calcinado}, A_{usado} y A_{reoxidado} corresponden a las áreas bajo la curva de las muestras de catalizadores.

CONCLUSIONES

Es factible la síntesis de partículas estables de Cu de tamaño nanométrico y su incorporación en un sólido de elevada superficie para la confección de materiales catalíticos. El hecho de que sea activo a la reducción de NO_x aun a baja temperatura, frente a la inactividad del preparado por la técnica convencional, evidencia la ventaja de la técnica de preparación propuesta. La dispersión de las especies y el tamaño de partícula sobre el soporte afectan la actividad; por lo que en el caso del preparado por mezcla mecánica el rol del tamaño de partícula es el que limitaría la actividad del catalizador. Por otro lado, las CuNpts preparadas a partir de ácido ascórbico presentan la ventaja de ser una síntesis “verde” simple que presenta potenciales aplicaciones catalíticas. Se emplea un mismo reactivo como reductor y estabilizante, inocuo con el medio ambiente, así como agua y no solventes tóxicos como medio de suspensión.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] **Y. Zhang**, N. Zheng, K. Wang, S. Zhang, Wu; in *J. Nanom.* 2013 (2013) 6-9.
- [2] **K. Tokarek**, J. Hueso, P. Kuśtrowski, G. Stochel, A. Kyzioł; in *Eur. J. Inorg.Chem.* 2013 (2013) 4940-4947.
- [3] **J. Yang**, X. Shen, Z. Zhenyuan, H. Zhou, G. Zhu, K. Chen; in *Ceram. Int.* 41 (2015) 4056-4063.
- [4] **P. Anastas**, L. Barlett, T. Williamson. *Catalysis Today.* (2000) 11-22.
- [5] **J. Xiong**, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu; in *Green Chem.* 13 (2011) 900-904.