

## Combustión Catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles sobre catalizadores de MnCu soportado sobre monolitos cerámicos.

**Fabiola N. Agüero\***, María R. Morales, Flavia Duran, Bibiana P. Barbero, Luis E. Cadús.

*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - CONICET, Chacabuco y Pedernera, 5700, San Luis, Argentina.*

*E-mail: naguero@fices.unsl.edu.ar*

### Resumen

Con el objetivo de reproducir la excelente performance catalítica en la combustión de COVs de un catalizador MnCu en polvo al depositar esta fase activa sobre soportes monolíticos se prepararon catalizadores sobre monolitos de cordierita utilizando el método de impregnación. La impregnación se realizó sobre monolitos previamente recubiertos con una capa de alúmina en una y dos etapas usando soluciones de acetato de cobre y de manganeso. El comportamiento catalítico fue evaluado en la combustión de n-hexano. Los catalizadores presentaron una muy buena adherencia, y alta homogeneidad. El monolito con mayor carga de fase activa presentó una excelente actividad catalítica. Por medio de este sencillo método fue posible reproducir e incluso mejorar las características del catalizador en polvo, logrando un catalizador monolítico con una excelente actividad catalítica y con una muy buena estabilidad.

Palabras claves: monolitos; cordierita; oxidación catalítica; COVs

### Abstract

In order to reproduce the excellent catalytic performance in VOCs combustion of a MnCu powder catalyst depositing this active phase on monolithic supports catalysts were prepared on cordierite monoliths using the impregnation method. The impregnation was performed on monoliths previously coated with a layer of alumina in a single and two stages using copper and manganese acetate solutions. The catalytic behavior was evaluated in the combustion of n-hexane. The catalysts showed very good adhesion, and high homogeneity. The monolith with the highest loading of active phase presented an excellent catalytic activity. Following this simple method, it was possible to reproduce and even improved the powder catalyst characteristics, obtaining a monolithic catalyst with an excellent catalytic activity and a good stability.

Keywords: monoliths ; cordierite; catalytic oxidation; VOCs .

## Combustión Catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles sobre catalizadores de MnCu soportado sobre monolitos cerámicos.

**Fabiola N. Agüero\*, María R. Morales, Flavia Duran, Bibiana P. Barbero, Luis E. Cadús.**

*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET).*

*Casilla de correo 290, 5700 San Luis, Argentina, e-mail: [naquero@fices.unsl.edu.ar](mailto:naquero@fices.unsl.edu.ar)*

### Resumen

Con el objetivo de reproducir la excelente performance catalítica en la combustión de COVs de un catalizador MnCu en polvo al depositar esta fase activa sobre soportes monolíticos se prepararon catalizadores sobre monolitos de cordierita utilizando el método de impregnación. La impregnación se realizó sobre monolitos previamente recubiertos con una capa de alúmina en una y dos etapas usando soluciones de acetato de cobre y de manganeso. El comportamiento catalítico fue evaluado en la combustión de n-hexano. Los catalizadores presentaron una muy buena adherencia, y alta homogeneidad. El monolito con mayor carga de fase activa presentó una excelente actividad catalítica. Por medio de este sencillo método fue posible reproducir e incluso mejorar las características del catalizador en polvo, logrando un catalizador monolítico con una excelente actividad catalítica y con una muy buena estabilidad.

Palabra claves: monolitos; cordierita; oxidación catalítica; COVs

### Introducción

Debido a la necesidad de disminuir los costos de fabricación y aumentar la resistencia a venenos de los catalizadores comerciales usados para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), se han desarrollado catalizadores basados en óxidos metálicos que puedan exhibir una actividad similar o mayor que los catalizadores de metales nobles [1]. Entre los óxidos que mas frecuentemente se utilizan para la oxidación total de

hidrocarburos se encuentran los de Co, Cu, Cr y Mn [2,3].

En trabajos previos se realizaron estudios sobre el sistema MnCu sintetizado por coprecipitación, analizando el efecto del tiempo de envejecimiento durante la síntesis del catalizador, [4] y la relación Mn/Cu [5] en la actividad catalítica en la combustión de COVs. Estos resultados mostraron que una pequeña cantidad de cobre en el catalizador mixto es suficiente para obtener una actividad catalítica más alta que la del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y lograr un notable incremento de la selectividad a combustión total (producción de CO<sub>2</sub>), siendo el catalizador Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> el que presentó la mejor

performance. Sin embargo, cuando deben tratarse grandes volúmenes de gas con bajas concentraciones de COVs surge la necesidad de depositar la fase activa sobre soportes estructurados, monolitos, de manera de asegurar el paso de los fluidos con baja pérdida de carga. Los soportes monolíticos suelen estar contruidos de materiales cerámicos o metálicos. Si bien los cerámicos, principalmente los de cordierita, se han utilizado para el desarrollo de catalizadores para automóviles [6,7], también se han desarrollado como sistemas de descontaminación ambiental para fuentes fijas. [8-10]

Existen diferentes métodos para depositar la fase activa sobre el soporte monolítico, uno de ellos es el washcoating, donde el monolito se sumerge en una suspensión de finas partículas del catalizador. La síntesis por washcoating implica la síntesis previa del catalizador. El catalizador Mn9Cu1 desarrollado en trabajos anteriores [4,5] fue sintetizado por el método de coprecipitación. Este método requiere del lavado del precipitado para la eliminación del sodio residual. Esto implica que para obtener una determinada cantidad de masa de catalizador se tiene una gran cantidad de agua a tratar y una gran cantidad de horas de trabajo. La obtención de un excelente catalizador y el conocimiento de los parámetros que controlan la actividad catalítica, plantean para su escalado la disminución de las etapas de síntesis como así también la minimización de los volúmenes de reactivos y solventes puestos en juego. Otro de los métodos más utilizados es el de impregnación donde el monolito se sumerge en una solución de las sales precursoras que contienen la fase activa. La naturaleza y características de la fase de óxido de manganeso soportado dependen fuertemente del precursor de manganeso utilizado. Con acetato de manganeso como precursor se obtienen especies de óxido de manganeso altamente dispersas sobre la superficie [11], en línea con lo buscado al agregar pequeñas cantidades de Cu.

En este trabajo se plantea reproducir la excelente performance catalítica en la combustión de COVs del catalizador Mn9Cu1 en polvo al depositar esta fase activa sobre monolitos cerámicos de cordierita. El principal objetivo es sintetizar un catalizador con una buena performance catalítica utilizando un método sencillo, que permita reducir al mínimo el número de etapas de síntesis y el volumen de reactivos y solventes usados de manera de favorecer un posterior escalado.

## **Experimental**

### *Síntesis del catalizador*

El monolito de cordierita fue provisto por Corning (Dimensiones: 5.91"x5.91"x12" y Densidad de celda: 400/6.5) y para los ensayos de laboratorio se utilizaron muestras de dimensiones 1cmx1cmx3cm. Los monolitos fueron soplados con

aire de manera de eliminar las partículas o suciedad proveniente del embalaje. Luego estos fueron recubiertos con una capa de alúmina mediante washcoating sumergiéndolos en una suspensión de alúmina coloidal (Nyacol<sup>®</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% en peso, tamaño de partícula 50nm, viscosidad 10cps) durante 10 s con una velocidad de extracción de 3cm/min. El excedente de suspensión se eliminó soplando durante 45 s con aire a presión. Luego los monolitos se secaron a 120°C durante 1h. El procedimiento se repitió de una a tres veces y finalmente las muestras se calcinaron a 500°C durante 2h. Estos monolitos se denominaron 1, 2, ó 3 según el número de inmersiones. Los monolitos recubiertos con Nyacol que resultaron con una mayor adherencia se impregnaron con soluciones acuosas de (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O y (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu.4H<sub>2</sub>O en una proporción 9:1 molar con una carga de precursor total calculada sobre la base del 50% del límite de solubilidad. La impregnación consistió en sumergir los monolitos en la solución y someterlos a agitación mediante ultrasonido durante una hora. El excedente de solución se eliminó por soplado con aire durante 45 seg. Finalmente se secaron a 80°C durante 24h y calcinaron a 500°C durante 2h. Se realizaron una, dos y tres impregnaciones con calcinación de por medio. Los monolitos se denominaron xMnCu siendo x= 1 ó 2 según el número de impregnaciones realizadas.

### *Caracterización*

La prueba de adherencia se realizó sumergiendo los monolitos en 25 ml de eter de petróleo en un recipiente tapado, sometiéndolos a ultrasonido durante 30min y determinando gravimétricamente la pérdida de peso después de secarlos a 120°C. Las micrografías SEM se obtuvieron con un microscopio LEO1450VP. Para el análisis de Difracción de rayos X (DRX) se usó un difractómetro Rigaku operado a 30kV y 20mA empleando radiación de Cu K $\alpha$  con filtro de Ni ( $\lambda$  = 0.15418nm). Para la reducción térmica programada (RTP) se usó un reactor tubular y un TCD como detector. Se emplearon 500 mg de muestra en polvo y una mezcla de 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a una velocidad de flujo total de 30 ml/min. La temperatura se incrementó desde 25 °C hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras fueron evaluadas en la combustión de n-hexano. La concentración de la alimentación fue de 2580 mgC/m<sup>3</sup>, con una velocidad de flujo total de 300 ml/min lo que implica una velocidad espacial de 6000 h<sup>-1</sup>. Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en línea usando un cromatógrafo Buck Scientific Mod 910 equipado con un detector FID, un metanizador y una columna Cabowax 20M/Chromosorb W. La estabilidad del catalizador monolítico se evaluó realizando un ensayo de envejecimiento, que consistió en someter el catalizador bajo condiciones

de reacción de combustión de n-hexano durante 52 h a una temperatura de 300°C. La misma se encuentra por encima de la temperatura de combustión total de n-hexano. Luego del ensayo de envejecimiento el catalizador fue evaluado en la combustión de n-hexano. El catalizador en polvo fue evaluado en las mismas condiciones que el monolítico. Para ello 0,200 g de catalizador con un tamaño de partícula de 0,3-0,5mm fue mezclado con vidrio del mismo tamaño, utilizando un volumen igual al ocupado por el monolito.

## Resultados y Discusión

El principal objetivo al depositar una fase activa sobre un soporte monolítico es lograr que el recubrimiento sea uniforme y que presente buena adherencia. Para favorecer la adhesión de la fase activa al soporte monolítico se realizó un pre-recubrimiento del monolito con un "primer". Éste además de mejorar la estabilidad del catalizador puede producir un aumento del área superficial [12]. El "primer" utilizado es alúmina. Se realizaron uno, dos y tres recubrimientos con alúmina (Nyacol) y se ensayó su estabilidad por medio del test de adherencia. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Carga de alúmina retenida y pérdida de masa.

Monolito	Cantidad de alúmina retenida(g)	Pérdida de masa (%)
1	99,5	1,25
2	191,0	0,20
3	254,5	2,70

Como se observa se obtiene una mayor carga de alúmina al realizar tres inmersiones sin embargo, se obtiene una mayor adherencia al realizar dos recubrimientos. Por lo tanto estos últimos monolitos fueron seleccionados para realizar la impregnación.

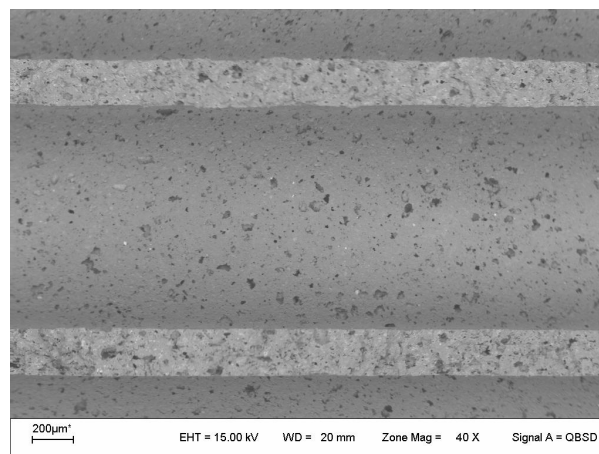
La impregnación con precursores de manganeso requiere de una distribución homogénea sobre la superficie evitando puntos de acumulación que favorezcan el crecimiento de  $Mn_2O_3$  cristalino. Para lograr este objetivo se realizó la inmersión del monolito previamente recubierto con alúmina en la solución de acetatos y la agitación se realizó en un baño de ultrasonido, permitiendo de esta manera, que el mojado de la superficie no dependa de eventuales canalizaciones del flujo. Además, este método de agitación por ultrasonido puede ser usado perfectamente para la impregnación de monolitos de mayor tamaño. Es importante destacar que la homogeneidad de la solución de los acetatos de manganeso y cobre no supuso un problema adicional. El control de la carga de fase activa debe hacerse teniendo en

cuenta que el recubrimiento de la superficie debe ser lo más completo posible sin generar acumulaciones. Debido a la porosidad del soporte y la dilución de la solución precursora (50% del límite de solubilidad) se realizaron una y dos impregnaciones sucesivas. Ha sido demostrado que un mayor número de impregnaciones da lugar a capas no homogéneas de catalizador y poco adherentes [13].

**Tabla 2.** Carga de fase activa retenida y pérdida de masa.

Monolito	Cantidad de fase activa (g)	Pérdida de masa (%)
1MnCu	39,5	1,5
2MnCu	46,5	1,4

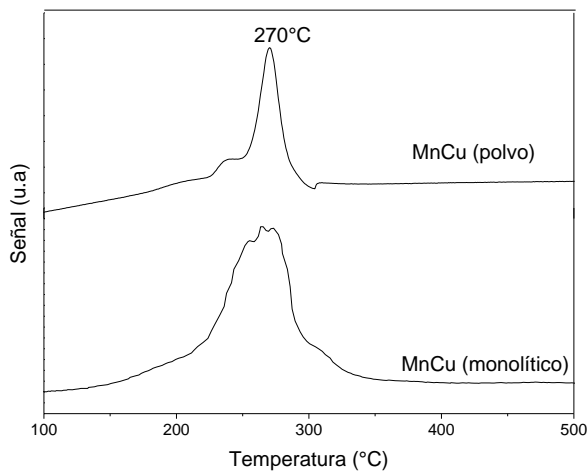
Como se observa en la Tabla 2, se obtuvo una mayor carga de fase activa al realizar la segunda impregnación, y la pérdida de carga fue similar y alrededor de 1,5% en todos los catalizadores preparados por este método, lo que indica una muy buena adherencia del manganeso y también del recubrimiento de alúmina. La homogeneidad del recubrimiento debe lograrse a lo largo de los canales y como lo demuestra la fotografía SEM de un corte longitudinal de un canal del monolito, (Figura 1) fue lograda.



**Figura 1.** Fotografía SEM de un canal de 2MnCu- Corte longitudinal

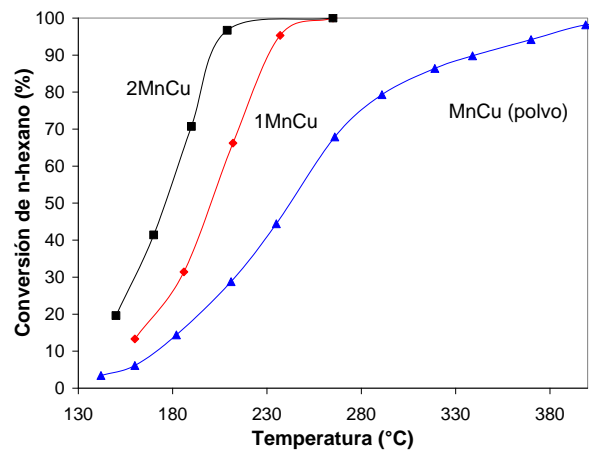
Como este método de síntesis no utiliza el catalizador formulado en trabajos anteriores, sino que utiliza los precursores de la fase activa, acetato de cobre y manganeso respetando las proporciones atómicas Mn/Cu ya optimizado, es necesario determinar si fue posible reproducir la fase activa en el catalizador monolítico. Para determinar la naturaleza de la fase activa se realizaron mediciones por difracción de rayos X pero los difractogramas no mostraron diferencias con respecto al difractograma del soporte, lo que podría

indicar ya sea que la cantidad de fase activa se encuentra por debajo de los límites de detección de esta técnica y/o que la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre el soporte monolítico. Una técnica muy útil para obtener información acerca de la disposición de la fase activa es la reducción térmica programada. En la Figura 2 se muestran los perfiles de reducción del catalizador en polvo y del catalizador monolítico. Ambos presentaron una señal principal de reducción con un máximo a 270°C, y pequeñas señales de reducción alrededor de los 200°C que serían atribuibles a especies de óxido de manganeso altamente dispersas. En trabajos anteriores se demostró que la muy buena actividad del catalizador en polvo se atribuía a que el Cu favorecía la formación de especies de óxido de manganeso altamente dispersas que serían fácilmente reducibles y por lo tanto catalíticamente muy activos [5].



**Figura 2.** Perfiles de Reducción térmica programada

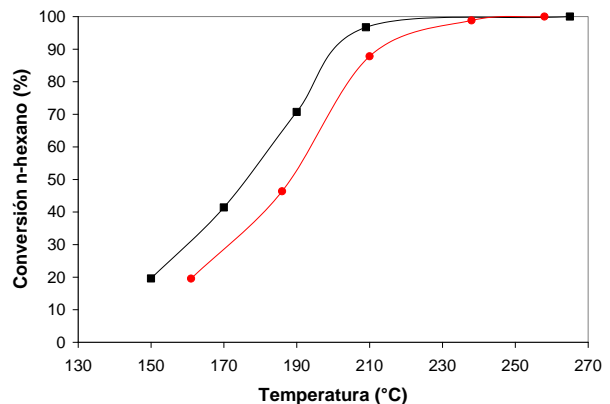
Debido a que este trabajo tiene una orientación tecnológica, la mejor caracterización la constituye la medida de su actividad catalítica. El comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos se evaluó en la combustión de n-hexano, ya que ésta molécula se encuentra en el extremo de dificultad de reactividad. En la Figura 3 se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores monolíticos y el catalizador en polvo. Al depositar la fase activa sobre el monolito mejora notablemente la actividad catalítica, evidenciándose el importante rol del soporte monolítico en el comportamiento del catalizador. Como era de esperar con una segunda impregnación del monolito se logró una mayor carga de fase activa (Tabla 2) y esto se ve reflejado en los resultados de actividad catalítica, observándose diferencias de hasta 25°C en los valores de  $T_{50}$  y  $T_{80}$ . El catalizador 2MnCu demostró un excelente comportamiento catalítico logrando la



**Figura 3.** Comportamiento catalítico del catalizador en polvo y de los catalizadores monolíticos.

combustión total del COV a 230°C. Es importante aclarar que esta temperatura fue obtenida utilizando una gran carga de COV (2580 mgC/m<sup>3</sup>), lo que implica que para condiciones reales de operación, donde las corrientes a tratar se encuentran más diluidas, la oxidación total de esta molécula de difícil combustión se lograría incluso a menor temperatura.

Para analizar la estabilidad del catalizador monolítico en condiciones de reacción, se realizó un test de envejecimiento y luego el monolito fue nuevamente evaluado en la combustión de n-hexano. Las curvas de ignición obtenidas antes y después del envejecimiento son presentadas en la Figura 4.



**Figura 4.** Comportamiento catalítico de 2MnCu ■ antes y ● después del test de envejecimiento

Como se observa luego de 52 hs de operación en condiciones extremas, 100°C por encima de la temperatura de operación normal, la actividad catalítica en la combustión de n-hexano se modifica levemente, observándose diferencias de solo 10°C.

## Conclusiones

El catalizador monolítico fue sintetizado siguiendo un número mínimo de etapas, sin involucrar la utilización de precursores tóxicos, minimizando la cantidad de residuos. El catalizador presentó una muy buena adherencia, y alta homogeneidad. Por medio de este sencillo método fue posible reproducir e incluso mejorar las características del catalizador en polvo, logrando un catalizador monolítico con una excelente actividad catalítica y con una muy buena estabilidad.

## Referencias

- [1] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. Verykios, J. Catal 178(1998)214.]
- [2] S.C. Kim, J. Hazard. Mater. B 91(2002)285.
- [3] J. Kirchnerova, D. Klvana, Catal. Lett. 67(2000)175.
- [4] M. Morales, B. Barbero, L. Cadús, Appl. Catal. B, 67(2006)229
- [5] M. Morales, B. Barbero, L. Cadús, Fuel, 87(2008)1177.
- [6] S.T. Gulati, in: A. Cybuski, J.A. Moulijn (Eds.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, p. 15.
- [7] M.V. Twigg, A.J.J. Wilkins, in: A. Cybuski, J.A. Moulijn (Eds.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, p. 91.
- [8] S. Irandoust, B. Andersson, Catal. Rev. Sci. Eng. 30 (3) (1988) 341.
- [9] G. Voecks, in: A. Cybuski, J.A. Moulijn (Eds.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, p. 179.
- [10] M. Lucas, P. Claus, Appl. Catal. A: Gen. 254 (1) (2003) 35.
- [11] F. N. Agüero, A. Scian, B. P. Barbero, L. E. Cadús. Catal. Today 133–135 (2008) 493–501
- [12] E. Tronconi. Chim. Ind. 81 (1999) 875.
- [13] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, J. Mater. Sci. 35 (2000) 951

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de CONICET, Universidad Nacional de San Luis y ANPCyT (Argentina).