

Catalizatori de tip spineli pentru combustia catalitică a toluenului

DANIELA POPOVICI, ION BOLOCAN, VASILE MATEI, DORINA MATEI, DORIN BOMBO^a, CRISTINA DU^aESCU

Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești, Bdul. București, Nr. 39, Ploiești, 100680, Ploiești, România

Three spinels catalysts with copper were synthesized: Cr_2CuO_4 , Fe_2CuO_4 and $(Fe,Cr)_2CuO_4$ using the coprecipitation method, with a tartrate precursor type. The catalysts were characterized by atomic absorption spectrometry, X-ray diffraction spectrometry and IR and UV-Vis spectroscopy. The three catalysts were tested in toluene oxidation reaction and their performances were assessed by carbon dioxide amounts resulted from reactions.

Keywords: spinels, oxidation, hydrocarbons

Emisiile de oxizi de azot (NO_x), hidrocarburi nese, CO și funingine ridică serioase probleme de poluare, cu grave consecințe asupra sănătății omului. De aceea, s-a acționat intens asupra punerii la punct a unor metode care să permită diminuarea ponderii acestor compuși în efluenții gazoși industriali, precum și asupra proceselor de tratare a gazelor de eșapament, principalii producători de asemenea compuși. În acest sens, s-au preparat și testat un număr foarte mare de catalizatori pentru conversia hidrocarburilor nese la dioxid de carbon. Catalizatorii pot astfel realiza oxidarea hidrocarburilor la CO_2 atunci când concentrația hidrocarburilor în fluxurile gazoase este mică, sub limita de inflamabilitate. Dintre acestea, până nu de mult, catalizatorii pe baza de Pt erau considerați cei mai activi - practic de neîndoielnic [1]. Totuși costul lor ridicat și rezistența relativ scăzută la otrăvire cu SO_2 au determinat intensificarea cercetărilor pentru înlocuirea acestora cu noi catalizatori. Performanțele catalitice remarcabile s-au obținut folosind catalizatori de tip oxidic. Literatura de specialitate [2-8] indică folosirea cu succes în procesele de depoluare a gazelor, a unei game foarte variate de oxizi cu structură spinelică, perovskitică sau de granat.

Lucrarea prezintă sinteza și caracterizarea a trei sisteme catalitice de tip spinelic, dintre care două fac parte din clasa feritelor: Fe_2CuO_4 (UPG1), Cr_2CuO_4 (UPG2), și $(Fe,Cr)_2CuO_4$ (UPG3). De asemenea, sunt prezentate rezultatele testării acestor catalizatori în reacția de oxidarea a toluenului la dioxid de carbon.

Partea experimentală

Prepararea catalizatorilor

S-a folosit metoda coprecipitării, care permite realizarea unor condiții mai bune de reacție între faze, datorită unui amestec intim și diviziunii avansate a particulelor respective, a unei temperaturi de calcinare mai scăzute și a unui timp de menținere la aceste temperaturi mai redus. Ca o consecință, datorită formării lor la temperaturi mai joase, oxizii mici sunt mult mai reactivi.

Pentru structurile spinelice sintetizate au fost folosiți ca precursori tartrații metalelor prezente în oxizii mici. Principalele etape parcurse în scopul obținerii structurilor

feritice sau derivate de la acestea prin coprecipitare sunt: solubilizarea sărurilor la cald, coprecipitarea cu soluție de acid tartric la cald, ajustarea pH-ului cu o soluție de NH_4OH : $C_2H_5OH = 1:1$, filtrarea, uscarea la temperatura camerei și calcinarea timp de 6 ore la $800^\circ C$.

Sărurile metalice de la care s-a plecat sunt $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ și $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (tip Merck). Sărurile, în diferite proporții corespunzătoare fiecărui catalizator în parte, au fost solubilizate în cantitatea minimă de apă (sau alcool). Soluțiile obținute au fost amestecate cu soluții de acid tartric în raport de $2Fe(III) : 4C_4O_6H_4^{2-}$, respectiv $2Cr(III) : 4C_4O_6H_4^{2-}$, în funcție de compoziția catalizatorului. Pentru precipitarea completă, amestecurile au fost lăsate 24 h, timp în care pH-ul a fost ajustat periodic. Produsele separate au fost filtrate, uscate la temperatura camerei și apoi la etuvă la $105 - 110^\circ C$. Produsele uscate au fost mojarate și supuse calcinării la $800^\circ C$, timp de 6 h.

Caracterizarea catalizatorilor

Pentru catalizatorii sintetizați au fost efectuate următoarele analize în scopul determinării compoziției și structurii: analiză elementară, spectrometrie de absorbție atomică, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie IR, difracție de raze X.

Determinarea compoziției precursorilor combinații complexe tip tartrat

Compoziția precursorilor celor trei catalizatori a fost determinată prin analiză elementară și spectrometrie de absorbție atomică. Determinarea conținutului în metale prin spectrometrie de absorbție atomică a fost realizată pe un spectrofotometru SpectrAA 240 (Varian). Rezultatele acestor analize sunt redată în tabelul 1.

Determinarea structurii precursorilor combinații complexe de tip tartrat

Pentru determinarea structurii precursorilor s-a folosit spectroscopia IR și UV-Vis. Determinările în UV-Vis au fost realizate pe un spectrofotometru Jasco 550 (rezoluție 0,1 nm) iar cele în IR s-au realizat pe spectrofotometrul FTIR Avatar 360 Nicolet. Spectrul în UV-Vis al precursorului

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRECURSORILOR COMBINAȚII COMPLEXE TIP TARTRAT

Precursor catalizator	% Fe	% Cu	% Cr	% C	% H	% N
UPG1	12,06	7,11	-	21,31	3,58	3,06
UPG2	-	6,74	10,89	20,54	4,09	2,86
UPG3	8,77	6,71	2,84	20,29	3,99	2,95

* email: dana_p@upg-ploiesti.ro; Tel.: 0244-573171

catalizatorului UPG1 a evidențiat, pe lângă benzile datorate ionului Fe(III) (d^5) într-o înconjurare octaedrică, spin înalt, și benzile datorate prezenței Cu(II) (d^9). În domeniul 680 - 800 nm apare o bandă largă care poate fi atribuită tranziției ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ a ionului Cu(II) (d^9), într-o înconjurare octaedrică. Spectrul IR al acestui precursor sugerează faptul că anionii tartrat sunt coordinați la ionii metalici prin intermediul grupelor COO și C-OH. S-a constatat că banda de la 1730 - 1750 cm^{-1} caracteristică grupării carboxil libere, atribuit benzii $\nu_{C=O}$ este înlocuită în spectrul acestui precursor de două benzi $\nu_{(COO)asim} \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{(COO)sim} \sim 1380 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Analiza acestui spectru pe domeniul 1000 - 1100 cm^{-1} arată diferențe semnificative între spectrul acidului tartric liber și spectrele acestor compuși. În spectrul acidului tartric, peak-ul care apare la $\sim 1100 - 1097 \text{ cm}^{-1}$ este atribuit vibrației de alungire a legăturii C-OH alcoolice. În spectrul precursorului, are loc o scindare a acestei benzi precum și o deplasare către frecvențe mai joase (1080 - 1040 cm^{-1}). Aceasta poate fi atribuită unei legări diferite a grupărilor OH prezente în molecula anionului tartrat cu ionii metalici. Astfel, se poate formula ipoteza că grupele OH din anionul tartrat coordonează doi ioni metalici diferiți. Benzile care apar în intervalul 550 - 500 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de alungire ale legăturilor Me - O.

În scopul stabilirii condițiilor optime de descompunere termică a precursorului catalizatorului UPG1 cu formarea finală a fazei spinelice s-a efectuat o analiză termogravimetrică. Intervalul de temperatură a fost cuprins între 50 - 400 °C. Din datele furnizate de această analiză s-a constatat că domeniul de temperatură în care are loc formarea spinelului este cuprinsă între 290 - 350 °C. Totuși, pentru obținerea unei structuri cu cristalinitate avansată este necesară calcinarea până la cca. 800 °C.

Spectrul UV-Vis realizat pentru precursorul catalizatorului UPG3 a pus în evidență în afara benzilor caracteristice ionului Fe(III) (d^5) și Cu(II) (d^9) (observate și pentru precursorul catalizatorului UPG1) și benzile caracteristice ionului Cr(III), la

$\sim 580 \text{ nm}$ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) și la $\sim 746 \text{ nm}$ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}, {}^3E_g$).

Primele două metode de analiză au evidențiat că precursorii oxizilor mici au conținut în elemente foarte apropiat de cel calculat. Structura acestor precursori a fost confirmată atât de analiza elementară și spectrometria de absorbție atomică cât și de investigațiile spectroscopice. Compoziția celor trei precursori corespunde următoarelor formule:

- $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pentru oxidul mixt Fe_2CuO_4);
 - $(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pentru oxidul mixt Cr_2CuO_4);
 - $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pentru oxidul mixt $(\text{Fe,Cr})_2\text{CuO}_4$).

Determinarea structurii catalizatorilor

Structura celor trei catalizatori spinelici a fost determinată prin difracție de raze X. Analiza s-a realizat prin metoda de difracție Bragg-Brentano, cuplaj $\theta - 2\theta$, pe probe plane, din pulbere compactată. Studiul difractometric s-a efectuat cu ajutorul unui difractometru DRON 2,0 utilizând radiația caracteristică $\text{CuK}\alpha 1\&2$. Pentru înlăturarea componentei $\text{CuK}\beta$ a fost utilizat un monocromator de grafit plasat în fascicolul difractat. Datele experimentale au fost colectate sub formă digitală, prin metoda step by step scanning, în intervalul unghiular 2 θ

de 14 ÷ 84°. Analiza calitativă de fază a fost efectuată în conformitate cu metoda Hanawalt.

Difractograma de raze X pentru catalizatorului UPG1 (figura 1) obținut prin calcinarea precursorului $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la 800 °C arată formarea feritei cu structură tetragonală Fe_2CuO_4 . Pentru catalizatorul UPG2 obținut prin calcinarea precursorului $(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la 800 °C difractograma de raze X arată că înlocuirea totală a ionilor de Fe(III) prin ionii Cr(III), în combinația complexă precursor are drept rezultat obținerea ca produs final al descompunerii termice a CuCr_2O_4 cu structură tetragonală. Difractograma de raze X pentru catalizatorul UPG3 arată că înlocuirea în combinația complexă precursor a 0,5 ioni Fe^{3+} cu 0,5 ioni Cr^{3+} are drept rezultat rearanjarea distribuției cationice atât a ionilor Cu(II), cât și a celor de Fe(III). În produsul final [5-9] ionii Cr^{3+} au tendința de a ocupa atât pozițiile octaedrice ocupate parțial de Cu^{2+} , cât și cele ocupate de Fe^{3+} . Diagrama de raze X evidențiază formarea unui oxid mixt $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, cu structură cubică. Explicația stabilizării structurii cubice poate fi pusă pe seama faptului că distorsiunea tetragonală este rezultatul concentrației crescute a ionilor de Cu^{2+} în pozițiile octaedrice ale rețelei. Prin adăugarea a 0,5 ioni Cr^{3+} se realizează micșorarea fracției ionilor de Cu^{2+} din rețeaua octaedrică care produc distorsiunea și astfel se stabilizează forma cubică.

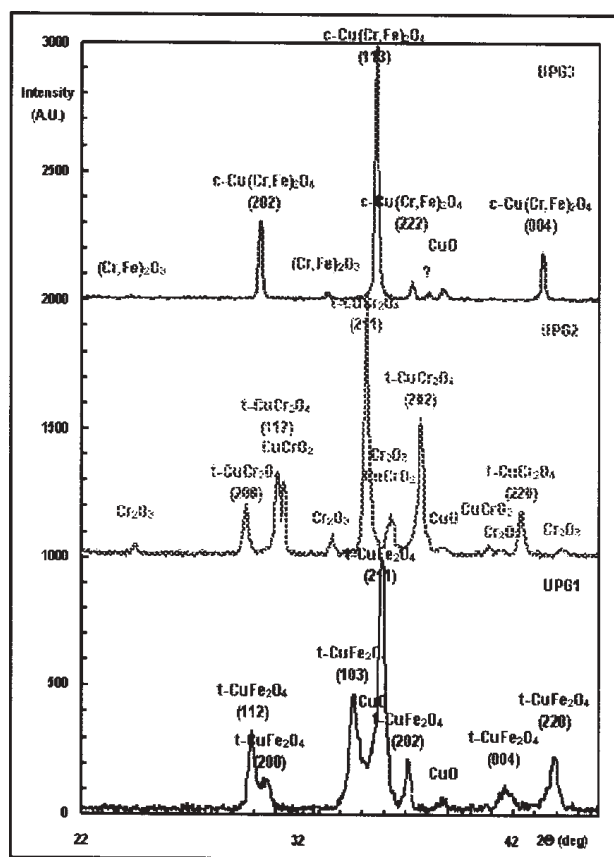


Fig. 1. Porțiuni reprezentativă a difractogramelor utilizate pentru aprecierea efectului compoziției chimice asupra compoziției fizice a catalizatorilor

Testarea catalizatorilor

Testarea celor trei catalizatori a fost realizată în reacția de oxidare a toluenului. Instalația micropilot de laborator utilizată în testele catalitice este formată din: reactor de cuarț sistem de încălzire electrică a reactorului, sistem de control și înregistrare automată a temperaturii, sistem de alimentare și dozare a hidrocarburii lichide, sistem de

Tabelul 2
PARAMETRII DE LUCRU ^oI RANDAMENTELE ÎN DIOXID
DE CARBON LA OXIDAREA TOLUENULUI

Exp	Alimentare reactor	*t _i , °C	t _r , °C	Durata reacției, min	Debit, ml/min		η _{CO₂} , %
					Toluen lichid	Aer	
Catalizatorul UPG1							
1	toluen +aer	350	655	21	0,138	480	17,25
2	toluen +aer	430	678	23	0,189	480	38,97
3	toluen +aer	458	676	7,29	0,233	480	62,41
4	toluen +aer	488	676	6,20	0,2097	480	44,75
Catalizatorul UPG2							
5	toluen +aer	304	430	16	0,062	800	5,43
6	toluen +aer	360	510	17	0,141	800	29,27
7	toluen +aer	380	490	10	0,160	800	42,27
8	toluen +aer	410	538	15	0,084	800	24,55
Catalizatorul UPG3							
9	toluen +aer	270	400	17	0,065	618	27,42
10	toluen +aer	300	402	15	0,063	618	33,09
11	toluen +aer	330	420	18	0,05	618	26,12
12	toluen +aer	344	454	21	0,105	618	18,62

* t_i – temperatura de începere a reacției de oxidare a toluenului

condensare și răcire pentru produșii de reacție, sistem de captare și dozare a dioxidului de carbon. Microreactorul de cuarț are diametrul interior de 10 mm, lungimea de 500 mm și este prevăzut cu o teacă termocuplu cu diametrul exterior de 6 mm. În reactor, catalizatorul se găsește dispus între două straturi de α-alumină sinterizată. Microreactorul este prevăzut cu sistem de încălzire electrică reglabilă, cu ajutorul unui autotransformator. Temperatura din reactor este înregistrată și reglată continuu, cu ajutorul unui potențiomtru înregistrator-regulator. Sistemul de alimentare și dozare de gaze este constituit dintr-un compresor pentru aer, biuretă pentru determinarea debitelor de gaze, robineți de reglare a debitelor pe fluxurile de gaze. Sistemul de dozare a toluenului în fază lichidă este alcătuit dintr-o biuretă de control și o micropompă dozatoare pentru lichide. Sistemul de condensare și răcire a produșilor de reacție este format dintr-un refrigerent din sticlă răcit cu apă și o trapă de sticlă răcită cu apă și gheață pentru colectarea produșilor de reacție lichizi. Produsele gazoase care ies din această trapă, intră în sistemul de captare și dozare a dioxidului de carbon care conține o soluție saturată de Ba(OH)₂. Pentru fiecare experiență s-a efectuat bilanșul material privind cantitățile de materii prime introduse și cantitățile de produs lichid colectat. Pe baza bilanșului material s-au calculat randamentele în dioxid de carbon. Masa de catalizator din reactor este de 0,5 g. Pentru fiecare test în parte a fost calculat randamentul în dioxid de carbon. În cazul testelor care au avut ca rezultat formarea de dioxid de carbon, s-au trasat curbele de variație a temperaturii în funcție de durata reacției. În tabelul 2 sunt prezentați parametrii de lucru și randamentele în dioxid de carbon, la oxidarea toluenului pe cei trei catalizatori, fiind considerate numai testele care au decurs cu degajare de dioxid de carbon.

Curbele de variație a temperaturii de începere a reacției cu durata reacției de oxidare a toluenului pentru cei trei catalizatori sunt date în figurile 2 și 3. S-a determinat temperatura de începere a reacției de oxidare ca temperatură la care începe să apară precipitat de BaCO₃, la barbotarea efluentului gazos rezultat din reacție prin

vasul barbotor cu soluție de Ba(OH)₂: pentru catalizatorul UPG1 t_{in} = 350°C, pentru UPG2 t_{in} = 310°C, iar pentru UPG3 t_{in} = 270°C.

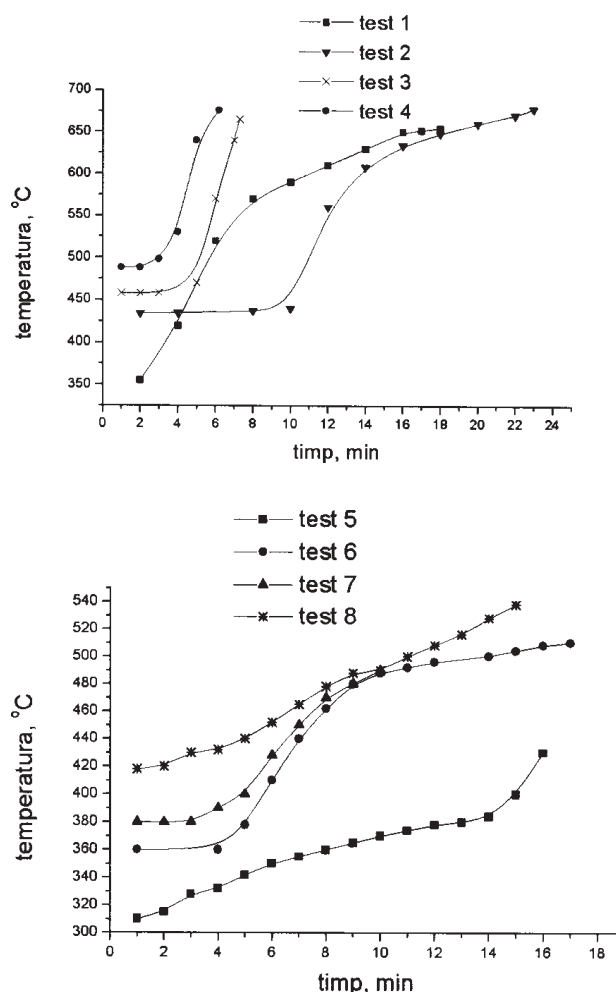


Fig. 2. Variația temperaturii cu durata reacției de oxidare a toluenului pe catalizatorii UPG1 și UPG2

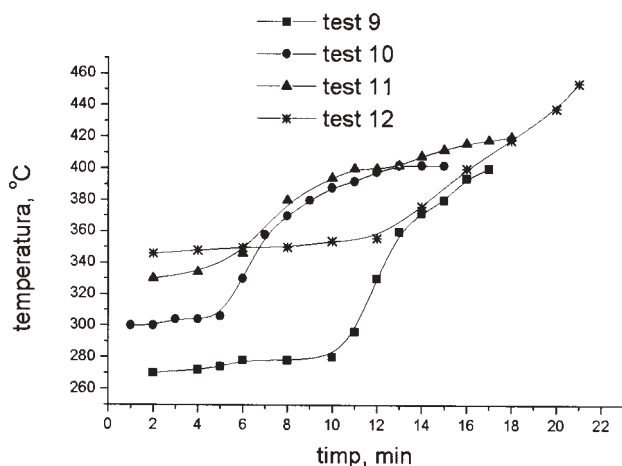


Fig. 3. Variația temperaturii cu durata reacției de oxidare a toluenului pe catalizatorul UPG3

Din panta de variație a temperaturii cu durata experienței se constată: catalizatorul UPG1 prezintă pante abrupte ale variațiilor temperaturii cu timpul de reacție. Valorile temperaturilor atinse pentru timpul de referință de 5 minute sunt cele mai mari comparativ cu ceilalți doi catalizatori, pentru toate seturile experimentale: $t_{max} = 474 - 627^{\circ}\text{C}$ pentru catalizatorul UPG1, $342 - 440^{\circ}\text{C}$ pentru catalizatorul UPG2 și $274 - 349^{\circ}\text{C}$ pentru UPG3. Dacă se admite acest criteriu, atunci ordinea activității catalitice pentru cele trei sisteme este: $\text{UPG1} > \text{UPG2} > \text{UPG3}$.

Pentru cele trei sisteme oxidice preparate, randamentele cele mai bune la oxidarea toluenului se obțin pe catalizatorul UPG1 - 62,41%. Cu creșterea temperaturii de reacție, randamentul atinge o valoare maximă, după care scade. Prezența simultană a fierului și cromului în sistemul oxidic are ca efect reducerea temperaturii la care se obține randamentul maxim în dioxid de carbon dar în același timp are loc și o diminuare severă a acestuia. Rezultatele cele mai bune în ceea ce privește oxidarea catalitică a toluenului se obțin pe catalizatorul

pe bază de fier și cupru. Înlocuirea totală a fierului cu crom are ca efect diminuarea activității catalitice în această reacție, în timp ce prezența simultană a celor două metale - fier și crom - alături de cupru în oxidul mixt de tip spinelic, duce la reducerea aproape la jumătate a randamentului în dioxid de carbon în reacția de oxidare a toluenului.

Concluzii

În procesul de oxidare a toluenului pe cei trei catalizatori de tip spinel, activitatea catalitică cea mai bună o prezintă catalizatorul UPG1, Fe_2CuO_4 pe care se obține și cel mai mare randament - 62,41%. Utilizarea de crom, ca metal trivalent în locul fierului în structura spinelică, are ca efect diminuarea activității catalitice, fenomen observat și în cazul catalizatorului în care sunt prezente ambele metale trivalente - fierul și cromul. Singura îmbunătățire pe care o aduce acest din urmă catalizator, $(\text{Fe,Cr})_2\text{CuO}_4$, este legată de reducerea temperaturii la care se obține randamentul maxim în dioxid de carbon.

Bibliografie

1. LOJEWSKA, J., KOŁODZIEJ, A., DYNAROWICZ-LATKA, P., WESELUCHA-BIRCZYNSKA, A., *Catal. Today*, **101**, nr. 2, 2005, p.81
2. KOVANDA, F., ROJKA, T., DOBESOVA, J., MACHOVICH, V., BEZDICKA, P., OBALOVA, L., JIRATOVA, K., GRYPAR, T., *J. Solid State Chem.*, **179**, 2006, p.812
3. ALIFANTI, M., FLOREA, M., PÂRVULESCU, V.I., *Appl. Catal., B*, **70**, nr. 1-4, 2007, p.400
4. DULA, R., JANIK, R., MACHEJ, T., STOCH, J., GRABOWSKI, R., SERWICKA, E.M., *Catal. Today*, **119**, nr. 1-4, 2007, p.327
5. LOJEWSKA, J., KOŁODZIEJ, A., ZAK, J., STOCH, J., *Catal. Today*, **105**, nr. 3-4, 2005, p. 655
6. IAMARINO, M., CHIRONE, R., LUSI, L., PIRONE, R., SALATINO, P., RUSSO, G., *Catal. Today*, **75**, nr. 1-4, 2002, p.317
7. ALIFANTI, M., FLOREA, M., CORBERAN-CORTES, V., ENDRUSCHAT, U., DELMON, B., PÂRVULESCU, V.I., *Catal. Today*, **112**, nr. 1-4, 2006, p.169
8. MERINO, N.A., BARBERO, B.P., GRANGE, P., CADUS, L.E., *J. Catal.*, **231**, nr. 1., 2005, p.232

Intrat în redacție: 24.10.2007