

AVANCES EN EL DESARROLLO DE CATALIZADORES A BASE DE OXIDOS MIXTOS PARA REACCIONES DE CONTROL DE N₂O

García M.A.*, Pérez R.*, Gómez A. y Díaz G.

*ININ, Carretera México-Toluca, Km. 36.5, Salazar, Edo. de Mex.
Instituto de Física, UNAM; Apdo. Postal 20-364, México 01000 D.F.



RESUMEN

MX0100118

Los soportes catalíticos Al₂O₃, La₂O₃ y Al₂O₃-La₂O₃ fueron preparados por las técnicas de precipitación y coprecipitación. Se caracterizaron los soportes catalíticos Al₂O₃, La₂O₃ y Al₂O₃ por varias técnicas para determinar textura (BET), cristalinidad, (DRX), composición química (SEM), FTIR y se evaluó su acidez total por la reacción con 2-propanol (1).

Se continuó con la adición de Cobalto por Impregnación y Coprecipitación y se evaluó su actividad catalítica en la reacción de descomposición de N₂O. También se realizó la reducción de N₂O con Co utilizando estos catalizadores.

1) INTRODUCCION

El óxido nitroso N₂O, aunque presente en relativamente bajas concentraciones en la tropósfera (alrededor de 310 partes por billón), contribuye significativamente al calentamiento del planeta debido a su potencial de invernadero 270 veces mayor con respecto al bióxido de carbono. Además, en la estratósfera se descompone por fotólisis y oxidación, comenzando una reacción en cadena que destruye también la capa de ozono. Las emisiones a la atmósfera de N₂O se derivan de fuentes naturales y antropogénicas (2).

La descomposición catalítica de N₂O es la tecnología preferible para fuentes estacionarias, ya que este método evita la necesidad de agregar otras sustancias químicas. Se han reportado en la literatura varios catalizadores, pero pocos fueron probados en condiciones relevantes para aplicaciones prácticas o que

permitan una buena comparación con otros datos en la literatura, de aquí que se necesitan más estudios en el desarrollo de catalizadores para descomposición de N₂O, especialmente para seleccionar nuevas muestras activas, para entender los factores clave responsables de su actividad y estabilidad hacia posibles agentes desactivantes (O₂, NO, H₂O, SO₂).

Se ha reportado la utilización del óxido mixto Al₂O₃-La₂O₃ como soporte con algún metal para la reducción de NO (3) y buena actividad catalítica de Cobalto (4-7) para reducción de NO.

También se ha reportado el CO como agente reductor de NO con buenos resultados (6).

2) METODOLOGIA

2.1) Las Técnicas de preparación de los catalizadores han sido:

a) Precipitación y Coprecipitación.- Para la síntesis de los óxidos La₂O₃, Al₂O₃ y La₂O₃-Al₂O₃, en este método una solución acuosa de las sales de los metales involucrados se neutraliza agregando una cantidad adecuada de una solución básica. El precipitado es lavado y secado.

b) Impregnación.- En esta técnica, el soporte se pone en contacto con una solución para incorporar los precursores de Cobalto a los soportes catalíticos. Inicialmente se forma una suspensión, la cual se calienta bajo mezclado continuo para evaporar el solvente y dispersar el metal sobre el soporte.

c) **Tratamiento térmico.**- Los materiales preparados se han calcinado para obtener la fase oxidada desecada.

2.2) Los métodos para caracterizar los catalizadores han sido:

a) **Superficie Total del sólido por Adsorción Física de nitrógeno (método BET).**

La interpretación de la isoterma de fisisorción de un gas inerte se utiliza para determinar el área superficial del sólido y/o la distribución del tamaño de poros.

b) **Difracción de Rayos X.**- La mayoría de los catalizadores son sólidos cristalinos, tales como las zeolitas, muchos óxidos, metales soportados, sales, etc. Por lo que difracción de polvo por Rayos X se convierte en una técnica fundamental que permite evaluar:

i) Naturaleza de las fases cristalinas

ii) Su concentración en el sólido

iii) Tamaño del cristal

Las últimas dos características pueden determinarse solamente en el espectro simple.

La técnica de Difracción de Rayos X puede aplicarse sin limitaciones particulares.

c) **Microscopía Electrónica.**- La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM); son técnicas que permiten estudiar catalizadores y obtener datos acerca de.

i) Estructura (dispersión del metal activo)

ii) Forma del Cristal

iii) Tamaño de partícula metálica

d) **Espectroscopía Infrarroja,** para seguir la evolución de los materiales sintetizados después del Secado y Calcinación; se ha utilizado un espectrofotómetro Nicolet 5 SX del ININ siguiendo las bandas de vibración características asociadas a los diferentes enlaces en los sólidos estudiados.

2.3) La acidez total superficial de los soportes catalíticos se ha determinado con la reacción modelo de la deshidrogenación del 2-propanol.

2.4) Evaluación de Actividad Catalítica

La actividad catalítica se está evaluando utilizando un microreactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica, pudiéndose trabajar en régimen diferencial o integral. El reactor es un tubo de cuarzo con un volumen de 20 mililitros, ubicado en el centro de un horno acoplado a un controlador de temperatura. Los gases que salen del reactor se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer con detector de conductividad térmica. La Figura No. 1 presenta el Circuito experimental catalítico utilizado.

3) RESULTADOS

En la Tabla No. 1 se presenta un resumen de las condiciones de preparación de las muestras y su composición en la segunda etapa de esta investigación.

| CATALIZADOR | CONDICIONES DE PREPARACION | % en peso de Co |
|---|--|-----------------|
| Co/Al ₂ O ₃ | Coprecipitado, p.p. inversa, Calc. 3.5 Hr a 650 °C | 6.42 |
| Co/Al ₂ O ₃ | Oxido mixto coprecipitado, Calc. 400 °C, Co impregnado | 8.11 |
| Co/Al ₂ O ₃ | Precip. en frio, Calc. 400 °C, Co impregnado, Calc. 650 °C | 9.57 |
| Co/Al ₂ O ₃ | Precip. inversa, Calc. 400 °C, Co impregnado, Calc. 650 °C | 8.97 |
| Co/La ₂ O ₃ | Precip. inversa, Calc. 400 °C, Co impregnado, Calc. 650 °C | 8.55 |
| Gamma-Al ₂ O ₃ | Precip. inversa, Calc. 650 °C | ----- |
| Co/La ₂ O ₃ | Coprecipitado, p.p. inversa, Calc. 650 °C | 0.81 |
| Co/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ | Triple coprecipitado, p.p. inversa, Calc. 650 °C | 2.21 |
| La ₂ O ₃ | Precip. inversa, Calc. 650 °C | ----- |

Tabla 1 - Características de los catalizadores

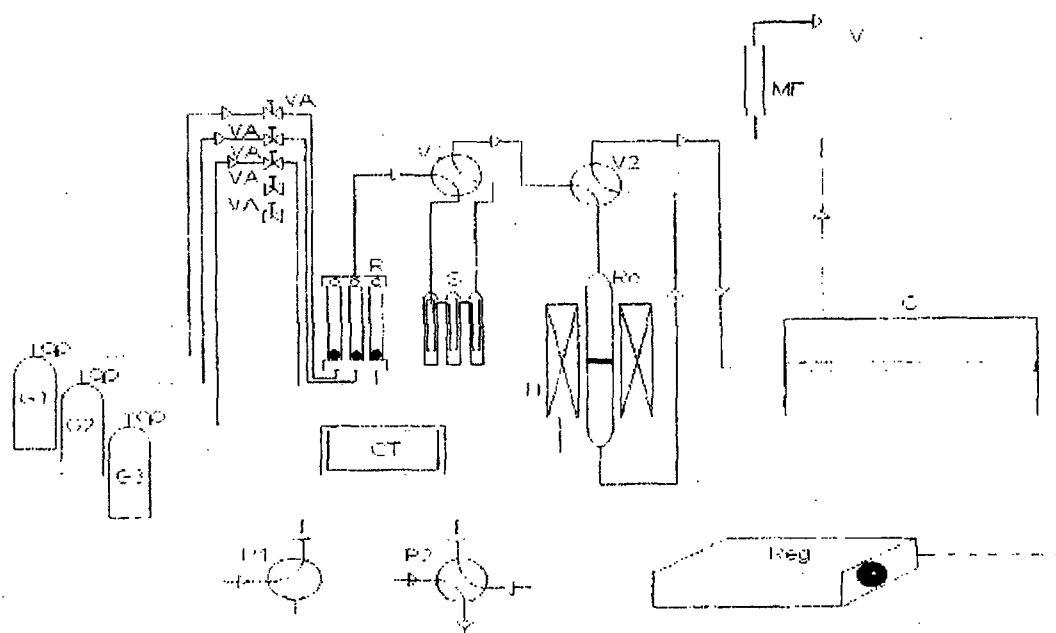


Figura 1.- Circuito Experimental Catalítico

En la Figura 2 se presenta la gráfica % de Conversión de N₂O contra la Temperatura.

ACTIVIDAD CATALITICA, REACCION DE DESCOMPOSICION DE N2O

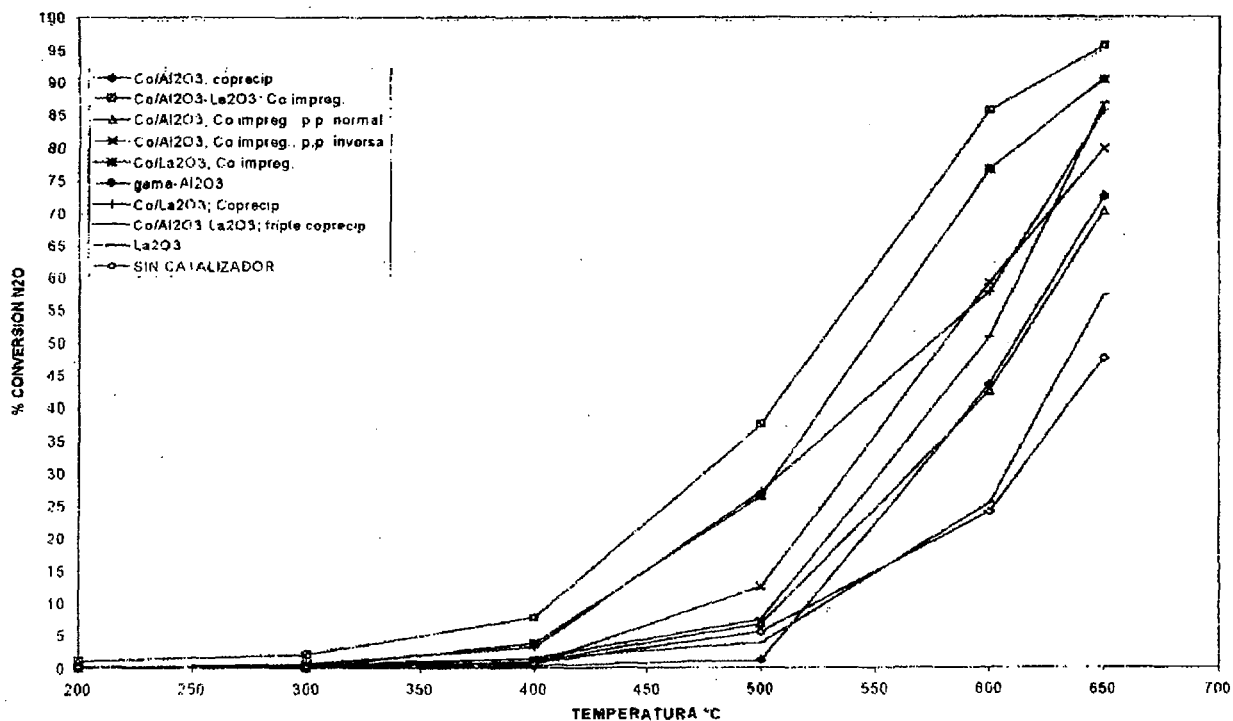


Figura 2

En la Tabla No. 2 se presentan Resultados de Actividad Catalítica para la reacción de N_2O y Co con y sin catalizador Co/Al_2O_3

| TEMPERATURA °C | % Conversión N_2O Con Catalizador | % Conversión N_2O Sin Catalizador | % Conversión CO Con Catalizador | % Conversión CO Sin Catalizador |
|-------------------|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 200 | 0.568 | 2.26 | 2.47 | 0 |
| 300 | 2.393 | 4.35 | 2.47 | 0 |
| 400 | 4.218 | 5.68 | 2.47 | 0 |
| 500 | 45.53 | 9.52 | 38.56 | 0.89 |
| 600 | 87.95 | 20.27 | 76.94 | 12.9 |
| 650 | 89.99 | 33.84 | 79.42 | 28.05 |

Tabla 2.- Reacción de N_2O y Co con y sin catalizador coprecipitado Co/Al_2O_3

4) DISCUSION

La tabla 1 resume la forma de preparar las diferentes muestras. Como puede observarse, se prepararon catalizadores bajo diversas condiciones, ya para preparar el soporte de un óxido simple como para un óxido mixto, así como un triple precipitado. Las condiciones de precipitación, tiempo y temperatura de calcinación fueron modificándose para obtener diferentes catalizadores para ser caracterizados y evaluar su actividad catalítica teniendo así mayor cobertura en la experimentación.

En la Figura 2 puede apreciarse la diferencia en Actividad Catalítica para los catalizadores preparados, incluyendo la reacción térmica de descomposición sin catalizador. Se observa efectivamente que la muestra con mayor actividad catalítica correspondió al óxido mixto con Cobalto impregnado apoyando la hipótesis que soporta esta investigación, aunque no hay una consistencia en los resultados, ya que la alúmina gama tiene la segunda mayor actividad. La Tabla 2 presenta los resultados para la reacción de reducción de N_2O utilizando el monóxido de carbono con catalizador coprecipitado Co/Al_2O_3 , cobalto impregnado. Se observa una buena conversión de los gases reactivos, principalmente a partir de $500^\circ C$.

5) CONCLUSIONES

En esta segunda etapa de la investigación se han tenido resultados que apoyan la continuidad de la misma, pues se observan características de interés en los catalizadores preparados, en lo que se refiere a su actividad en la reacción de descomposición de N_2O . Se requiere mayor experimentación para poder emitir conclusiones definitivas con respecto a la utilidad de los óxidos mixtos Alúmina-Lantana para control de las emisiones de Oxido Nitroso.

6) AGRADECIMIENTOS

Biól. Thelma Falcón B.: Difractometría de Rayos X.

Téc. Cristino Rodríguez F.: Area Superficial.
Téc. Carlos P. Salinas M. : Actividad catalítica.

7) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) García M.A. Pérez, R, Gómez A. y Díaz G.: "Caracterización de soportes catalíticos basados en óxidos mixtos para reacciones de control de NO y N_2O ". Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN 1999
- 2) Z. Zhao, X. Yang y Y. Wu: "Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO "; Applied Catalysis B, Vol. 8, pag. 281-297, 1996.
- 3) G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner y A. Vaccari, "Catalytic decomposition of N_2O over noble and transition metal containing oxides and zeolites. Role of some variables on reactivity"; Catalysis Today, Vol. 35, pag 113-120, 1997.
- 4) M. Ozawa, H. Toda y S. Suzuki; "Solid-state characterization and lean-burn NO removal activity of copper oxide impregnated on La-modified γ -alumina"; Applied Catalysis B, Vol. 8, pag. 141-155, 1996.
- 5) T. Sun, M.D. Fokema y Y. Ying; "Mechanistic study of NO reduction with methane over Co^{2+} modified ZSM-5 catalysts"; Catalysis Today, Vol. 33, pag. 251-261, 1997.
- 6) T. Tabata y H. Ohtsuka; "Estimation of the intracrystalline diffusion coefficient of the reactant during selective catalytic reduction of nitrogen oxide by propane on Co-ZSM-5"; Catalysis Letters, Vol. 48, pag. 203-211, 1997.
- 7) M. Meng, P. Lin y Y. Fu; "The catalytic removal of CO and NO over Co-Pt(Pd,Rh)/ γ - Al_2O_3 catalysts and their structural characterizations"; Catalysis Letters, Vol. 48, pag. 213-22, 1997