

# CARACTERIZACION DE SOPORTES CATALITICOS BASADOS EN OXIDOS MIXTOS PARA REACCIONES DE CONTROL DE NO Y N<sub>2</sub>O

Miguel A. García C.\*, Raúl Pérez H.\*, Antonio-Gómez C. y Gabriela Díaz

\*ININ, Carretera México- Toluca, Km. 36.5, Salazar, Edo. de Mex.

Instituto de Física, UNAM; Apdo. Postal 20-364, México 01000 D.F.



MX0100242

## RESUMEN

Los soportes catalíticos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados por las técnicas de precipitación y coprecipitación. Se caracterizaron los soportes catalíticos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Va a continuarse con la adición de Cobalto y se evaluará su actividad catalítica en reacciones de control de NO y N<sub>2</sub>O.

## 1) INTRODUCCION

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son gases contaminantes muy importantes en la atmósfera, ya que son una de las principales fuentes de lluvia ácida (1). La emisión de estos óxidos por fuentes estacionarias, en una estación termoeléctrica o por los automóviles es un problema ambiental de consideración. También reaccionan con compuestos orgánicos volátiles (VOCs) para producir smog fotoquímico, originando el deterioro de la capa de ozono.

El óxido nitroso N<sub>2</sub>O, 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 N<sub>2</sub>O se derivan de fuentes naturales y antropogénicas (2).

El desarrollo de catalizadores efectivos para control de emisiones en gases de combustión es de interés creciente, ya que el uso de combustibles fósiles para suministrar energía contribuye enormemente a la contaminación atmosférica. Diseñar calderas, turbinas de gas y motores más eficientes, así como el control de la relación aire/combustible ayudaría a minimizar la emisión de monóxido de carbono y de los VOCs. Una mejor desulfuración en el combustible originaría la reducción de los óxidos de azufre en los gases de salida. Para lograr mejor eficiencia de combustible, la combustión pobre o magra es deseable pero involucra mayores temperaturas, lo cual generaría más NO<sub>x</sub>. Para evitar su generación, en la combustión fósil con oxígeno puro representa una alternativa para plantas de energía y calderas, pero es inaplicable para automotores.

Los esfuerzos actuales para remoción de NO<sub>x</sub> se han enfocado, por tanto, en tecnologías de post-remediación, tal como la descomposición directa y la Reducción Catalítica Selectiva (SCR).

La descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O, especialmente para seleccionar nuevas muestras activas, para entender los factores clave responsables de su

actividad y estabilidad hacia posibles agentes desactivantes ( $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ).

Se ha reportado la utilización del óxido mixto  $Al_2O_3-La_2O_3$  como soporte con algún metal para la reducción de  $NO$  (3), buena actividad catalítica de Cobalto (4-7) y de Hierro (8) para reducción de  $NO$ .

También se ha reportado el  $CO$  como agente reductor de  $NO$  con buenos resultados (6, 9-12)

## 2) METODOLOGIA

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

**a) Precipitación y Coprecipitación.-** Para la síntesis de los óxidos  $La_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y  $La_2O_3-Al_2O_3$ , 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  $Co$  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 deseada.

2.2) Los métodos para caracterizar los catalizadores han sido:

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

**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 unos cuantos mililitros, ubicado en el centro de un horno. En el extremo final del lecho catalítico se está colocando

### 3) RESULTADOS

En la Tabla No. 1 se presenta un resumen de Cristalinidad y Area superficial de las muestras

preparadas en la primera parte de esta investigación.

Muestra	T Calc. °C	Tiempo Calc. Hr.	Fase	Area Superf. m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	24	Amorfo	121.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	24	Amorfo	101.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	3	Gama	183.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	18.5	Gama	167.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	24	Gama	186.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	24	Gama	286.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	18.5	Gama	252.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	3.5	Gama	214.94
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	3.5	Cristal.	30.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	650	3.5	Casi Amorfo	150.72

. Tabla No 1 .- Resumen de Cristalinidad y Area Superficial

En la Tabla No. 2 se presenta un Resumen de la evaluación de la actividad catalitica de los soportes preparados, realizada por medio de la reacción con 2-propanol.

T °C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Amorfa	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mixto, Inicial	Mixto, Nuevo	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50	2.17	2	0.13	0.68	0.58
100	0.96	4.44	2.42	0.84	0.47
150	2.22	1.0	1.84	0.62	0.62
200	3.63	10	1.51	5.94	0.34
250	56.99	90.37	3.0	99.73	0.59
300	99.99	99.83	13.99	99.88	13.14
350	100	99.86	63.03	99.97	52.7
400	100	99.77	84.59	99.96	99.95
450	100		96.46	98.4	99.95
500	100		99.1	99.99	99.96

TABLA No. 2.- RESUMEN DE ACTIVIDAD %

<i>Muestra</i>	<i>Molécula o Enlace</i>	<i>Banda de Vibración cm<sup>-1</sup></i>
$Al_2O_3$	$H_2O$ $CO_2$ $Al-O$	1634, 3446 2363 579
$AlOOH$	$H_2O$ $Al-O$ $OH$ $CO_2$	1633, 3452 736 1071 2367
$Al_2O_3$	$H_2O$ $Al-OH$ $Al-O$ $CO_2$	1633, 3452 1526 552 2365
$Al_2O_3-La_2O_3$	$OH_{superf.}$ $H_2O$ $Al-OH$ $Al-O$	3755 1630, 3439 1530 564
$AlOOH$	$H_2O$ $OH_{estruc.}$ $CO_2$ $Al-O_{stretch}$ $Al-O_{bending}$	1634, 3430 3097 2362 1072 737, 626, 482

TABLA No. 3 RESUMEN DE BANDAS DE VIBRACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO.

#### 4) DISCUSION

La tabla 1 resume como ha influido la forma de preparar las diferentes muestras en sus características de textura (área superficial) y Cristalinidad. Se realizaron varias pruebas hasta obtener la fase gama-alúmina, pues esta es la fase de la alúmina más utilizada en catálisis ambiental por su actividad y propiedades mecánicas. Se ha observado que para las mismas condiciones de tiempo y temperatura de calcinación, dependiendo de la forma de precipitación se obtiene un área superficial mucho mayor. Del mismo modo, la temperatura y forma de adición de los precursores del soporte catalítico influyen en la fase a obtener. De la Tabla No. 2 se observa que a 250 ° C el mixto nuevo es más activo que

las demás muestras, aunque al aumentar la temperatura la diferencia de actividad se reduce. La Tabla 3 es un resumen de los análisis por espectroscopía infrarrojo efectuados a las muestras, y en los que se han identificado las bandas de vibración que corresponden a moléculas o enlaces señalados.

#### 5) CONCLUSIONES

Esta es la primera etapa de la investigación, en la que se han preparado 14 muestras de alúmina, lantana y óxidos mixtos. Se encontraron las condiciones necesarias para obtener el soporte catalítico deseado, en lo que se refiere a cristalinidad y área superficial. Se tienen las bases para proseguir la investigación que implica la incorporación de

Cobalto como material activo para las reacciones de control de NO y N<sub>2</sub>O. Esto es, se han detectado las muestras que servirán como soporte catalítico.

## 6) AGRADECIMIENTOS

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

Téc. Cristino Rodríguez F.: Area Superficial.

Téc. Marcelino Villa T.: Espectroscopía Infrarrojo.

Téc. Carlos P. Salinas M. : Actividad catalítica.

## 7) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1) "Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO"; Z. Zhao, X. Yang y Y. Wu; Applied Catalysis B, Vol. 8, pag. 281-297, 1996.

2) "Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over noble and transition metal containing oxides and zeolites. Role of some variables on reactivity"; G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner y A. Vaccari; Catalysis Today, Vol. 35, pag 113-120, 1997.

3) "Solid-state characterization and lean-burn NO removal activity of copper oxide impregnated on La-modified  $\gamma$  -alumina"; M. Ozawa, H. Toda y S. Suzuki; Applied Catalysis B, Vol. 8, pag. 141-155, 1996.  $\gamma$

4) "Mechanistic study of NO reduction with methane over Co<sup>2+</sup> modified ZSM-5 catalysts"; T. Sun, M.D. Fokema y Y. Ying; Catalysis Today, Vol. 33, pag. 251-261, 1997.

5) "Estimation of the intracrystalline diffusion coefficient of the reactant during selective catalytic reduction of nitrogen oxide

by propane on Co-ZSM-5"; T. Tabata y H. Ohtsuka; Catalysis Letters, Vol. 48, pag. 203-211, 1997.

6) "The catalytic removal of CO and NO over Co-Pt(Pd,Rh)/ $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their structural characterizations"; M. Meng, P. Lin y Y. Fu; Catalysis Letters, Vol. 48, pag. 213-22, 1997.

7) "Isotopic Study of Nox Decomposition over Cu- or Co-Exchanged ZSM-5 Zeolite Catalysts"; Y. Chang y J. G. McCarty; Journal of Catalysis, Vol. 165, pag. 1-11, 1997.

8) "Study of the NO<sub>x</sub> reaction with reducing gases on Fe/ZrO<sub>2</sub> catalyst"; E. Guglielminotti y F. Boccuzzi; Applied Catalysis B, Vol. 8, pag. 375-390, 1996.

9) "Kinetic isotope effect in the reaction of No<sub>ads</sub> and Co<sub>ads</sub> on the Pt(100) surface"; D.Y. Zemylanov, M.Y. Smirnov, V.V. Gorodetski y E.I. Vovk; Catalysis Letters, Vol. 46, pag. 201-205, 1997.

10) "Adsorbed species and reaction rates for NO-CO-O<sub>2</sub> over Rh(111)"; H. Permana y K.Y. Simon; Catalysis Letters, Vol. 47, 5-15, 1997.

11) "Mechanistic aspects of NO+CO reaction on La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub>  (x=0.00-1.50) perovskite-type oxides"; A.K. Ladavos y P.J. Pomonis; Applied Catalysis A, Vol. 165, pag. 73-85, 1997.

12) "Reduction of NO by CO over Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts", Evidence for a Support-Promoted Catalytic Activity; P. Fornasiero, G. Ranga, J. Kaspar, F.L. Erario y M. Graziani; Journal of Catalysis, Vol. 175, pag. 269-279, 1998.