



Síntesis por SOL-GEL y Caracterización de Catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂

¹Zayas Ma.L., ²Rubio E., ³Velasco A., ¹Pérez-Hernández R.

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Km 36.5 Carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Edo. de México, CP 52045, México

pehr@nuclear.inin.mx

²*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Centro Universitario de Vinculación*

³*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Química*

Resumen

Alúmina, ceria y óxidos mixtos Al₂O₃-CeO₂ con diferente relación Al/Ce (0.75, 0.50 y 0.25) fueron preparados por sol-gel y utilizados como soporte para la Ag. Las muestras fueron caracterizadas por DRX, DRIFT, TPR y adsorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido. El área superficial BET mostró que los materiales que contienen alúmina presentan valores cercanos entre ellos. DRX permitió identificar a la cerianita en los óxidos que cuyo soporte contienen ceria y a la α-alúmina. Una mezcla de fases se observó en la alúmina. Bandas de vibración atribuidas al enlace Al-O y Ce-O fueron observados por DRIFT en los materiales catalíticos. TPR mostró diferencias en la reducibilidad del precursor de Ag en los catalizadores indicativo de una diferente interacción con el soporte.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años una vez reconocido el posible impacto ambiental a largo plazo de las emisiones de NO_x, como compuesto que contribuye al efecto invernadero, se han desarrollado diferentes catalizadores con suficiente actividad y estabilidad para su aplicación. Los catalizadores con mayor potencial comercial para la descomposición catalítica de NO_x son Pd/Al₂O₃, zeolitas intercambiadas con diferentes metales y NiO-CoO-ZrO₂. Sin embargo, avances recientes en la composición del convertidor catalítico fueron desarrollados por la incorporación del óxido de cerio (CeO₂), cuya función es la de estabilizar térmicamente al catalizador, así como la de tener la habilidad de almacenar oxígeno para amortiguar las variaciones que se producen en la composición de oxígeno en la mezcla de gases de escape [2]. Se ha realizado una extensa revisión describiendo las propiedades catalíticas de varios catalizadores para la reducción de los NO_x [3,4]. En la última década los catalizadores a base de Cu-zeolitas, han recibido mucha atención dadas sus propiedades catalíticas para la reducción catalítica selectiva (SCR-Selective Catalytic Selective) de NO_x en presencia de oxígeno [5,6]. El

uso de catalizadores soportados en óxidos mixtos ha mostrado para este tipo de reacciones, alta actividad en la reducción catalítica selectiva del NO, usando como agente reductor un hidrocarburo en atmósfera oxidante. Sin embargo, la eficiencia de los catalizadores no solo es influenciada por la naturaleza del soporte, el contenido y dispersión de la fase activa, sino también lo es considerablemente por los cambios superficiales que ocurren durante la reacción catalítica. Es sabido que el mezclado de óxidos es bueno para modular las propiedades de los componentes así como para crear nuevos sitios potencialmente activos. Con base en esta información, se espera que la combinación de los óxidos simples considerados, pueda generar propiedades superficiales que sean benéficas desde el punto de vista de la transformación catalítica. La comprensión a nivel microscópico del fenómeno catalítico involucrado, y su correlación con el comportamiento macroscópico del catalizador, es de interés fundamental para este estudio. Por lo que en este trabajo se propone el estudio de catalizadores a base de Ag soportado en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Óxidos simples Al_2O_3 , CeO_2 y mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (al 75, 50 y 25 %wt. de CeO_2) fueron preparados por sol-gel. El isopropóxido de aluminio (IPAL) en solución alcohólica fue hidrolizado utilizando agua deionizada, a una relación volumen (mL) IPAL/alcohol/ H_2O / de 1:100:80, en agitación continua. El sólido resultante fue convertido a xerogel por calentamiento a 100°C durante 24 h. El CeO_2 fue obtenido por precipitación del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio básico y calcinado a 900°C por 5h.

Los xerogeles fueron calcinados en flujo estático a 900°C por 5 h. Los óxidos obtenidos fueron sometidos a una molienda mecánica en un mortero de porcelana. La Ag (5.0 wt.%) se incorporó al soporte calcinado por el método de impregnación clásica utilizando una solución de AgNO_3 . Los catalizadores impregnados fueron secados a 100°C 2 h y reducidos en flujo de 60 cc/min de H_2 a 400°C por 2 h.

El área superficial (BET) se determinó por adsorción física de nitrógeno en un equipo multitareas RIG-100 utilizando el método de un solo punto, a temperatura de N_2 líquido. La identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se llevó a cabo utilizando la difracción de rayos X (DRX) en un equipo SIEMENS D-5000. La morfología de los catalizadores fue analizada en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL-JSM5900-LV equipado con sonda para análisis químico elemental marca NORAN. La reducción termo programada (TPR) fue utilizada para caracterizar la reducibilidad del precursor de Ag en los diferentes soportes empleados. La caracterización por espectroscopia Infrarroja por reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT) fue realizada en un espectrómetro NEXUS 670 FT-IR, E.S.P. La identificación de los óxidos binarios será referido como Ag/AC(n), donde $A=\text{Al}_2\text{O}_3$, $C=\text{CeO}_2$ y $n=\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2)=0.75, 0.5, 0.25$ fracción de CeO_2 en el óxido mixto respectivamente.

3. RESULTADOS

3.1. Área superficial (BET)

En la Tabla 1 se presentan los valores de área específica (S) de las muestras sintetizadas. El máximo valor de S fue para el óxido AC(0.75). La impregnación de la plata a los soportes causó

una disminución en el área específica. Los catalizadores de Ag soportado en CeO_2 y Al_2O_3 presentan valores de S de 1 y $30 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Los catalizadores cuyo soporte contienen 0.75, 0.5 y 0.25 fracción de ceria, presentan valores de S de 24, 19, y $15 \text{ m}^2/\text{g}$. La disminución en los valores de S en los catalizadores es atribuido al bloqueo de los poros del soporte por la Ag.

Tabla 1. Área específica de los catalizadores de Ag/ Al_2O_3 - CeO_2

Soportes	S (m^2/g)	Catalizadores	S (m^2/g)
Al_2O_3	38	Ag/ Al_2O_3	30
AC(0.75)	55	Ag/AC(0.75)	24
AC(0.50)	28	Ag/AC(0.50)	19
AC(0.25)	40	Ag/AC(0.25)	15
CeO_2	3	Ag/ CeO_2	1

3.2. Difracción de rayos-X

En la Figura 1, se presentan los difractogramas de los soportes catalíticos. El difractograma del CeO_2 fue consistente con la fase cúbica (cerianita) del CeO_2 . Para el Al_2O_3 los picos de difracción fueron consistentes con la fase α - Al_2O_3 y θ - Al_2O_3 . Mientras que en los óxidos mixtos Al_2O_3 - CeO_2 (0.75, 0.50 y 0.25) se observaron líneas de difracción correspondientes a la fase cúbica del CeO_2 y de la α -alúmina, indicativo de segregación de fases.

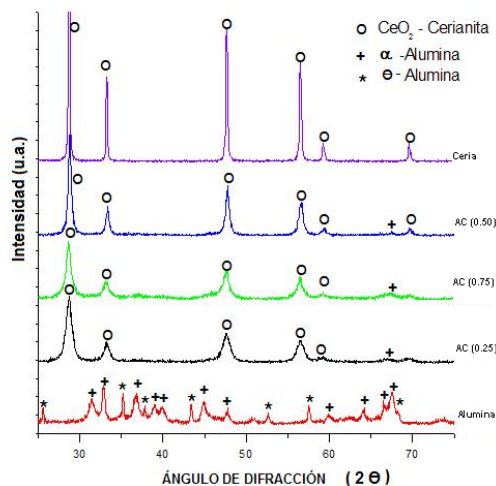


Figura 1. Difractogramas de los óxidos Al_2O_3 - CeO_2

3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles TPR de los catalizadores frescos (catalizadores secos después de la impregnación del nitrato de plata) Ag/AC se presenta en la Figura 2. Se observa claramente que la composición del soporte tiene un efecto en la temperatura de descomposición del precursor de Ag, a medida que la

composición del soporte se hace rica en ceria, los picos de reducción se desplazan a mayor temperatura.

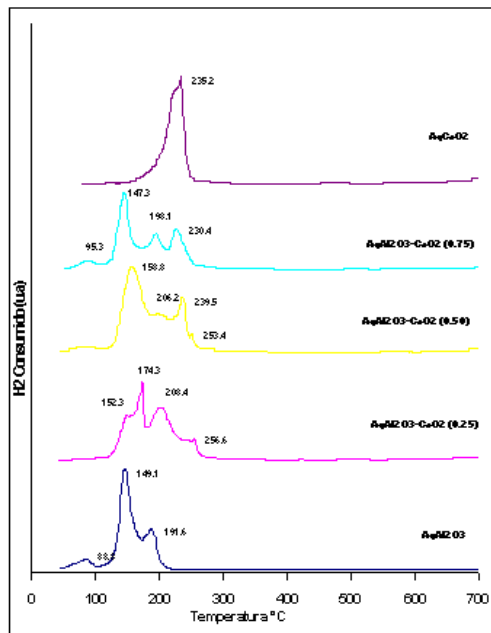
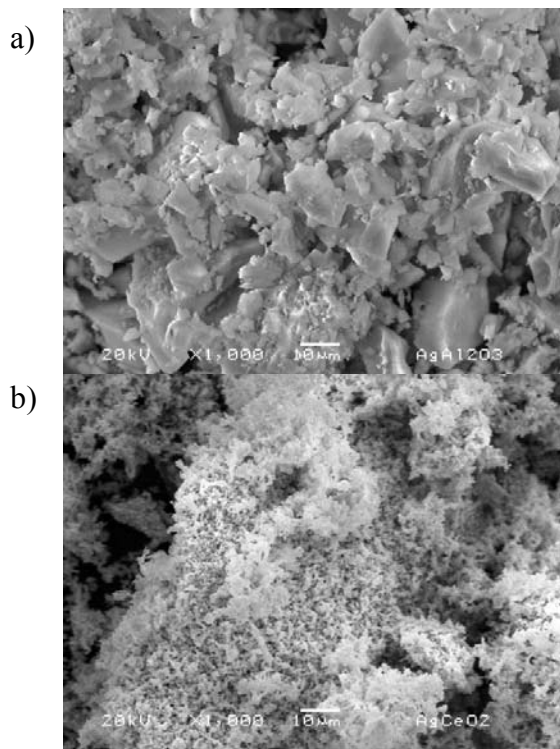


Figura 2. Perfiles TPR de los catalizadores frescos Ag/Al₂O₃-CeO₂ .



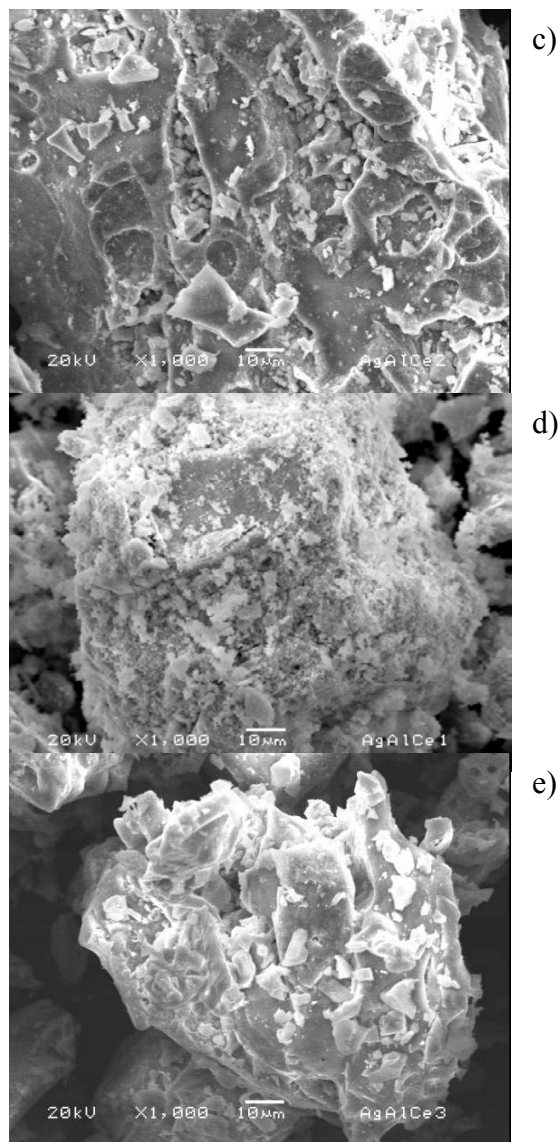


Figura 3 (a-e) Imágenes representativas de los catalizadores de Ag/Al₂O₃-CeO₂. a) Ag/Al₂O₃, b) Ag/CeO₂, c) Ag/AC(0.50), d) Ag/AC(0.25) y e) Ag/AC(0.75)

Para el sólido Ag/Al₂O₃ se observan picos de reducción alrededor de los 88, 149 y 191°C. Mientras en Ag/CeO₂ el primer pico se observa como un hombro alrededor de 200°C y un pico a 235°C. Para los otros catalizadores los perfiles de reducción son más complejos y pueden ser asociados con la descomposición del precursor (nitrato) utilizado para la impregnación de la Ag en los catalizadores.

3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) para los catalizadores.

Los estudios de SEM revelaron que los catalizadores ricos en ceria presentan una morfología compuesta de partículas finas distribuidas uniformemente, que forman aglomerados esponjosos y altamente porosos. En tanto que partículas con caras lisas de morfología heterogénea fueron

observados en los catalizadores ricos en alúmina. El tamaño de cúmulo varía para cada uno de los catalizadores entre 1 y 50 μm .

3.5. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros DRIFT de los sólidos se presentan en la Figura 4. Se observa una banda ancha alrededor de los 3450 cm^{-1} como resultado de la superposición de las vibraciones de estiramiento de grupos OH^- y moléculas de agua adsorbida. La vibración de deformación del enlace H-O-H del agua aparece a 1630 cm^{-1} . Es posible observar vibraciones del enlace Al-OH entre 1300 y 1600 cm^{-1} .

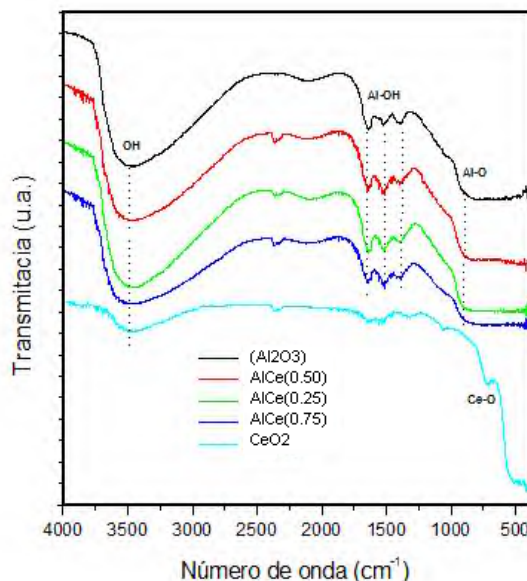


Figura 4. Espectros DRIFT de los sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Las bandas de vibración entre $895\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ son asociadas a la vibración del enlace Al-O [7,8] en coordinación octaédrica [9-11]. Mientras que las bandas de vibración entre $570\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ son asociadas a la vibración del enlace Al-O en coordinación tetraédrica [9-11]. La banda de vibración del enlace Ce-O se localiza alrededor de los 730 cm^{-1} . Es evidente en el espectro correspondiente a la ceria una disminución de la banda observada en la región de 3400 cm^{-1} (OH), sugiriendo un rearrreglo de la estructura de la matriz del CeO_2 .

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron óxidos simples y mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ por sol-gel y la composición incluyó a los óxidos Al_2O_3 y CeO_2 y tres binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 75, 50 y 25% en peso de CeO_2 en su composición. Catalizadores $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ fueron obtenidos por el método de impregnación. Los resultados mostraron que los materiales catalíticos ricos en Al_2O_3 presentan área superficial cercana entre ellos. DRX mostró que todos los óxidos están constituidos por materiales cristalinos. Las fases presentes en el CeO_2 fue la cúbica (cerianita). En la alúmina se observaron mezcla de fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. En los óxidos mixtos se observó segregación de fases

identificándose a la cerianita y la α -Al₂O₃. TPR puso en evidencia diferencias en la reducibilidad del precursor de Ag en los catalizadores, lo cual indica que el precursor de Ag interactúa de diferente forma con el soporte. DRIFT permitió identificar bandas de vibración correspondientes al enlace Al-O y Ce-O. Estos catalizadores serán utilizados para la eliminación del NO en presencia de H₂ como agente reductor.

REFERENCIAS

- [1]. Taylor, K.C “Automobile Catalytic Converters” p.97 en; Catálisis and Automotive Pollution Control I. Elsevier Sci. Publishers 1987.
- [2]. Doctor R., Roberts S., J. Catal. 93 (1989) 5846.
- [3]. Shelef M. Catal. Rev. Sci. Engineering 40, 11 (1975) 1
- [4]. Armor J.N. Appl. Catal., B, 1(1992)221.
- [5]. Shelef M., Chem. Rev. 95(1995) 209.
- [6]. Held M.D., Koenig, A., Richter T. and Puppe L. 1990. “SAEpaper”. 900496.
- [7]. M.C. Stehmann, D. Vivien, and C. Mazieres, Spectrochimica Acta 20a, 1653 (1973).
- [8]. 6. Frantisek Pechar, Cristal Res. Technol. 20, 239 (1985)
- [9]. B.C. Lippens, Structure and Texture of aluminas, Ed. Uitgeverij Waltman-Delft, 1961, 13-34
- [10]. Y., Mizushima, M.J. Hori, J. Non-Crystalline and Solids, 167(1994)1
- [11]. J.J. Fripiat, L.J. Alvarez, J.S. Sánchez, E.M. Martínez, J.M. Saniger, N.A. Sánchez, Appl. Catal. A, 215(2001)91.