



Reducción catalítica de NO_x con Pt soportado sobre zeolitas MFI modificadas con Cu, Co, Fe, Mn.

Sarah Briceño, Héctor Del Castillo*

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química.
Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

(*) delcasti@ula.ve

Recibido: 07/04/2008

Aceptado: 30/04/2008

Resumen:

La reducción catalítica selectiva de NO con propano en exceso de oxígeno se ha estudiado sobre catalizadores impregnados con Pt soportados sobre Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5 y Mn-ZSM-5. Los catalizadores impregnados solo con Pt son muy activos, pero producen grandes cantidades de N₂O. Se ha encontrado que los catalizadores bimetalicos ofrecen un rango de temperatura más amplio que los catalizadores monometalicos y que muestran un efecto sinérgico que combina una alta estabilidad y actividad de los catalizadores de Pt con la alta selectividad de N₂ de los catalizadores de Fe, Co, Cu, de Mn soportados en la zeolita MFI.

Palabras clave: Óxidos de nitrógeno; Propano; RSC-HC; Catalizadores bimetalicos; Platino

Abstract

The selective catalytic reduction of NO by propane in the presence of excess oxygen has been studied over catalysts based on Pt supported on Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5 and Mn-ZSM-5. Pure Pt based catalysts are highly active, but produce large amounts of N₂O. The bimetallic catalyst was found to offer wider temperature window than that of monometallic catalysts, and show a synergistic effect by combining high stability and activity of Pt catalysts with the high N₂ selectivity of Fe, Co, Cu, Mn supported on MFI catalysts.

Keywords: Nitrogen oxides; Propane; RCS-HC; Bimetallic catalysts; Platinum

Introducción

La emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) de los vehículos diesel es una preocupación medioambiental mayor que está en vista de los límites de aumento severos adoptados a nivel mundial. La reducción catalítica selectiva que usa un hidrocarburo como agente reductor (HC-SCR) se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras. Desgraciadamente, no se han encontrado catalizadores que satisfagan el proceso de la reducción en el ambiente de descarga de diesel. Metales de transición soportados en zeolitas ZSM-5 como Cu-ZSM5, Co-ZSM5, Ni-ZSM5 y Fe-ZSM5 parecen haber recibido mucha atención en estudios posteriores. Una de las desventajas mayores es que estos catalizadores operan en un rango de temperatura estrecho para la reducción óptima de NO_x¹.

Este trabajo se centra en el análisis de una de las alternativas para eliminación de NO_x basándose en la reducción catalítica selectiva (RCS-HC) usando un hidrocarburo como agente reductor y utilizando zeolitas MFI preparadas por impregnación o sustitución isomórfica

con (Fe, Co, Cu, Mn) y posteriormente impregnadas con platino, ya que se ha reportado que las mismas ofrecen un rango de temperatura más amplio, donde el catalizador es activo para la reducción catalítica de NO_x².

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores de Fe-MFI y Co-MFI fueron preparados por impregnación, utilizando una concentración de Fe y Co de 0,10M, mientras que los catalizadores Cu-MFI y Mn-MFI se prepararon por el método de Sol-Gel, mediante la siguiente formulación: 0,25HF:0,75; NaF:0,25; NaCl:1,25; (1-0,10)TPABr:A[NPr₄]₂ [CuX₄]:10SiO₂:82,5 H₂O; 0,25HF:0,75; NaF:0,25; NaCl:1,25; (1-0,10)TPABr:A[NPr₄]₂ [MnX₄]:10SiO₂:82,5 H₂O; Pr= Propilo; X= Cl y Br; A= concentración del cobre de cobre y manganeso 0,10M. Se secaron en una estufa a 110°C durante 2 horas. Por cada 100 mg de catalizador se agregó 1,0 mL de la solución de platino con una concentración de 0,5 % m/v. Se agitó a 80 °C por espacio de 30 min. para eliminar el

solvente. Vuelve a la estufa 2 horas. Por último, se calcinaron en una mufla en ambiente de aire con una velocidad de 10 °C/min, hasta 500 °C por una hora.

Caracterización

El análisis de los sitios activos se hizo por medio de las técnicas de: Desorción Térmica Programada (TPD-NO) que permite cuantificar la acidez superficial total y la distribución de fuerzas ácidas en función de la temperatura y la Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) que da información de las fases reducibles. Los análisis se hicieron utilizando un equipo MICROMERITIC TPD/TPR 2900 y 100 mg del catalizador. Antes del análisis de los sólidos se llevó a cabo un pretratamiento, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 500 °C por 1 hora en atmósfera de aire sintético. Posteriormente se dejó correr la rampa de calentamiento hasta 900 °C, con un flujo de 50 ml/min de aire. Para el análisis por difracción de Rayos X se utilizó un difractómetro marca Phillips modelo PW 1050/25 automatizado por CryStal Logic Inc.

Estudios catalíticos

Consistió en pasar una mezcla de reacción con un flujo total de 18 ml/min a través del lecho catalítico. La mezcla de reacción está formada por los siguientes gases: C₃H₈: 2000 ppm, O₂: 5%, NO: 1000 ppm y Helio como balance. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



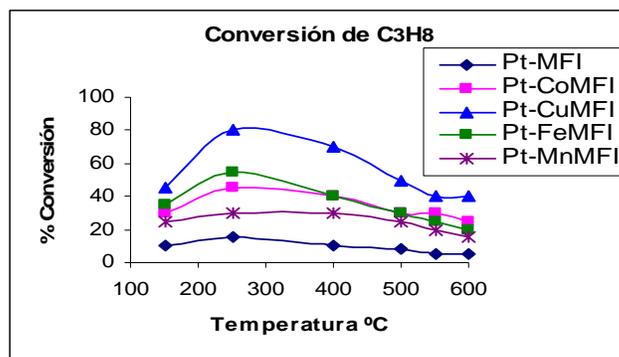
con una velocidad espacial de 11880H⁻¹. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 600 °C. Previamente se colocó una masa de catalizador con un peso aproximado de 100 mg dentro del reactor de cuarzo en forma de U, con una atmósfera de oxígeno a un flujo de 10 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 500 °C durante 1 hora. Para seguir el curso de los gases producidos durante la reacción se utilizó un espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar™ GSD 301 O3 controlado por un software Quadstar™ 422 con capacidad de análisis cuantitativos, que fue operado en la modalidad de detección de concentraciones múltiples MCD, en la que se miden las secuencias de concentraciones de los gases de reacción tales como: C₃H₈, CO₂, NO y N₂ en función de los ciclos.

Resultados y discusión

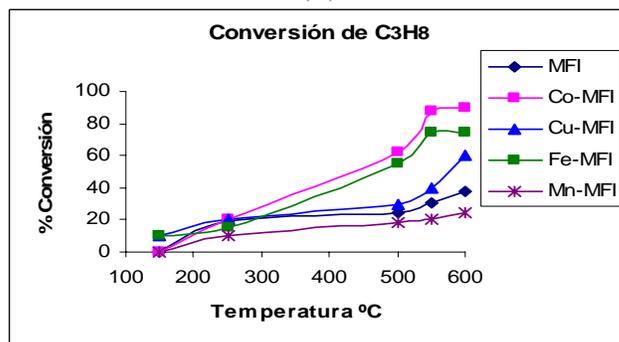
Actividad y Selectividad

En las figuras 1(A) y 1(B) se compara la conversión de C₃H₈ en función de la temperatura. En la figura 1(A) se observa que los porcentajes de conversión de los catalizadores impregnados con un metal de transición, alcanzan su máximo alrededor de los 550 °C, logrando conversiones de

hasta un 90%, mientras que los catalizadores bimeta-

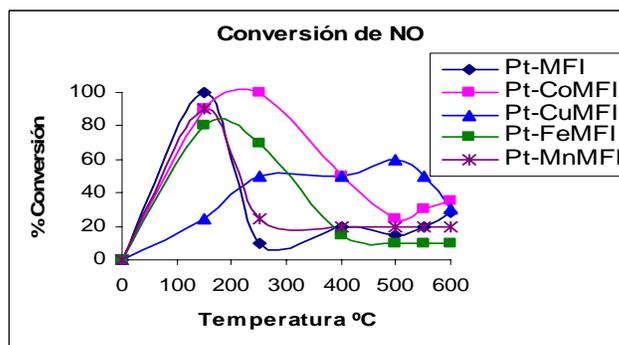


(A)

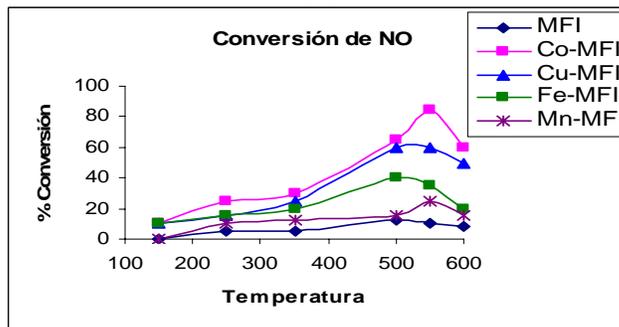


(B)

Figura 1: % Conversión de C₃H₈ en función de la temperatura. (A) Catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) Catalizadores impregnados con Pt.



(A)



(B)

Figura 2: % Conversión de NO en función de la temperatura. (A) Catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) Catalizadores impregnados con Pt.

licos, figura 1(B), alcanzan su máximo de conversión alrededor de 250 °C, manteniendo su actividad hasta 500 °C.

La oxidación del C_3H_8 determina la cantidad de CO_2 que se produce durante la reacción. Esto indica que a mayor porcentaje de conversión del hidrocarburo, mayor será la formación de CO_2 en la reacción.

En la figura 2(A) se observa que el máximo de conversión ocurre alrededor de 500 °C, para todos los catalizadores, alcanzando hasta un máximo de 80 %. En la figura 2(B) se puede ver una notable diferencia debida a la presencia del Platino, ya que los catalizadores bimetalicos logran alcanzar hasta un 100% de conversión a 200 °C y seguir siendo activos en un rango de temperatura que va desde (100-500) °C.

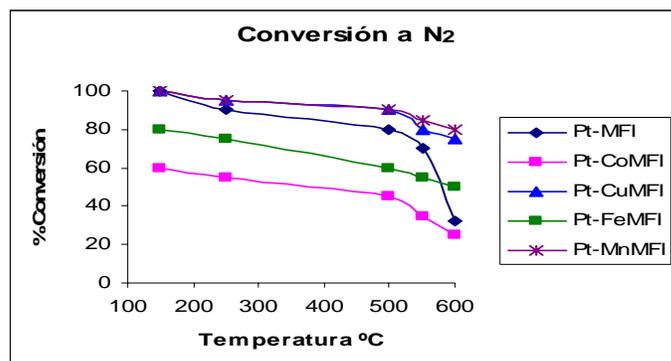
Las diferencias observadas entre los catalizadores preparados (por impregnación (Fe-MFI y Co-MFI) o sustitución isomórfica (Cu-MFI y Mn-MFI)) y estos sólidos impregnados con platino se deben fundamentalmente a un efecto sinérgico, entre el metal de transición y el metal noble, que podría explicarse como una competencia a través de los mismos sitios activos y por el hecho de que cada uno de estos metales es particularmente efectivo para la reducción de NO^3 . Cuando el platino y el metal de transición se encuentran en contacto, los diferentes pasos de la reacción ocurren secuencialmente sobre cada metal, resultando en una mayor actividad comparada con los catalizadores monometálicos. La participación simultánea de ambos metales en el mecanismo de reducción explica por qué el efecto sinérgico es observado sólo en los catalizadores bimetalicos y no en los catalizadores monometálicos. El efecto sinérgico que se observa en los catalizadores bimetalicos puede ser explicado por el mecanismo análogo a los monometálicos, donde el NO promueve la actividad de descomposición del N_2O sobre la superficie del catalizador, acelerando el proceso de adsorción/ desorción del oxígeno. El NO reacciona con el oxígeno para formar N_2O y de igual forma adsorbe NO_2 , que puede reaccionar con el segundo oxígeno del sitio activo continuo, acelerando la recombinación del oxígeno del N_2O y su subsiguiente desorción⁹.

En la figura 3(A) se observa que, para la selectividad hacia la formación de N_2 , los catalizadores siguen la tendencia marcada por la conversión de NO , alcanzando sus máximos a 550 °C, no ocurriendo lo mismo con el soporte MFI, y el Mn-MFI cuyas conversiones disminuyen en función de la temperatura. Este fenómeno también se observa en la figura 3(B) de los catalizadores impregnados con el platino, aunque con conversiones altas hacia la formación de N_2 , a medida que la temperatura aumenta, la actividad disminuye, debido a la formación de NO_2 , que se observa a partir de 350 °C.

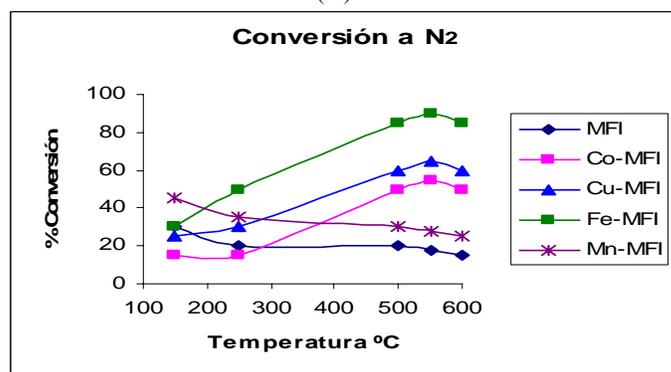
Golcalves y Figueiredo³ reportaron que en presencia del metal de transición, el enlace Pt – NO se debilita facilitando así la disociación del N – O, por una transferencia de carga del metal de transición al metal noble, en consecuencia modificando las propiedades del catalizador.

La desactivación con vapor de H_2O se hizo utilizando un generador de vapor marca MICROMERITICS acoplado a un controlador de temperatura Fuji Electric, aumentando la concentración de vapor de agua desde 1% que se usa regularmente hasta 15%, como se muestra en la figura 4.

En la figura 4 se observa una disminución de la conversión de NO notable, para los catalizadores de (A) Pt-CoMFI y (B) Pt-CuMFI a temperaturas superiores de 400 °C a medida que se aumenta la concentración del vapor de agua en la mezcla de reacción. Mohd y Rahman¹ reportaron que el vapor de agua, tiende a atacar los sitios ácidos tipo Browsted, desactivando los mismos en el soporte zeolítico.

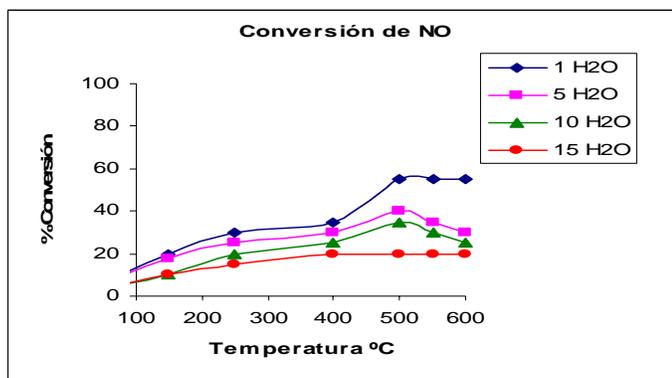


(A)

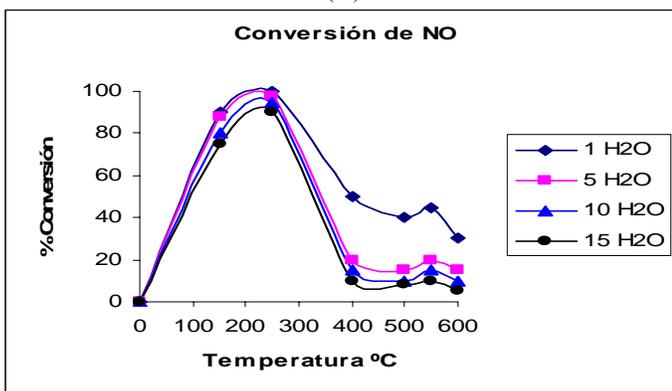


(B)

Figura 3: % Selectividad de N_2 en función de la temperatura. (A) Catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) Catalizadores impregnados con Pt.



(A)



(B)

Figura 4: (A) Influencia del vapor de H₂O en la conversión de NO para (A) Pt-CoMFI y (B) Pt-CuMFI.

Sin embargo la explicación más viable pareciera ser la adsorción competitiva entre el NO y el H₂O [4], ya que el H₂O es capaz de adsorberse fuertemente en los sitios ácidos del catalizador, inhibiendo la actividad catalítica a temperaturas superiores a los 400 °C.

Caracterización

TPR-H2

En la tabla 1 se muestran las asignaciones de las señales más

importantes de la figura 5(A). Al comparar estas señales con las obtenidas para los catalizadores impregnados con platino de la figura 5(B) se puede ver que hay un aumento en la intensidad de las señales así como desplazamiento de las mismas hacia menores temperaturas.

Se ha reportado⁵ que la presencia del metal noble facilita la reducción de las especies que se encuentran dentro del soporte zeolítico y que la reducción del Pt se superpone con los picos de reducción de las otras especies presentes en la zeolita⁶. Esto explica el desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas menores, hasta 150 °C menos con respecto a los catalizadores monometálicos y el aumento en la intensidad de las señales.

TPD-NO

En la figura 6(A) se muestran los perfiles de desorción de NO de los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica y en esta se destacan tres zonas características para todos los sólidos; la primera una señal a bajas temperaturas con un máximo de 180 °C, que se relaciona con el NO débilmente enlazado o fisisorbido sobre la zeolita. Mientras que el pico a 350 °C se asigna a una adsorción química sobre sitios presentes en el soporte MFI y un pico a 550 °C que está relacionado con la interacción del NO y el soporte MFI.

En la figura 6(B) se puede observar que hay un aumento en la intensidad de los picos de desorción a bajas temperaturas y que esta disminuye a medida que aumenta la temperatura de desorción. Burch R y col.⁷ encontraron un pico de desorción con un máximo alrededor de los 150 °C, y lo asignaron a una interacción del NO con especies de platino. Por otro lado, los picos alrededor de 300 °C se hacen más anchos y se encuentran aproximadamente 50 °C por debajo de

Tabla 1: TPR-H2 de los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica.

Cataliz	Temp. (°C)	Asignación	Temp. (°C)	Asignación
Fe-MFI	650	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	850	Fe ₃ O ₄ → Fe ⁽⁰⁾
Cu-MFI	700	CuO → Cu ⁽⁰⁾	800	CuO → Cu ⁽⁰⁾
Co-MFI	650	Co ₃ O ₄ → CoO	700	CoO → Co ⁽⁰⁾
Mn-MFI	400	Mn ₂ O ₃ → Mn ⁺²	750	MnO ₄ ⁻ → Mn ⁽⁰⁾

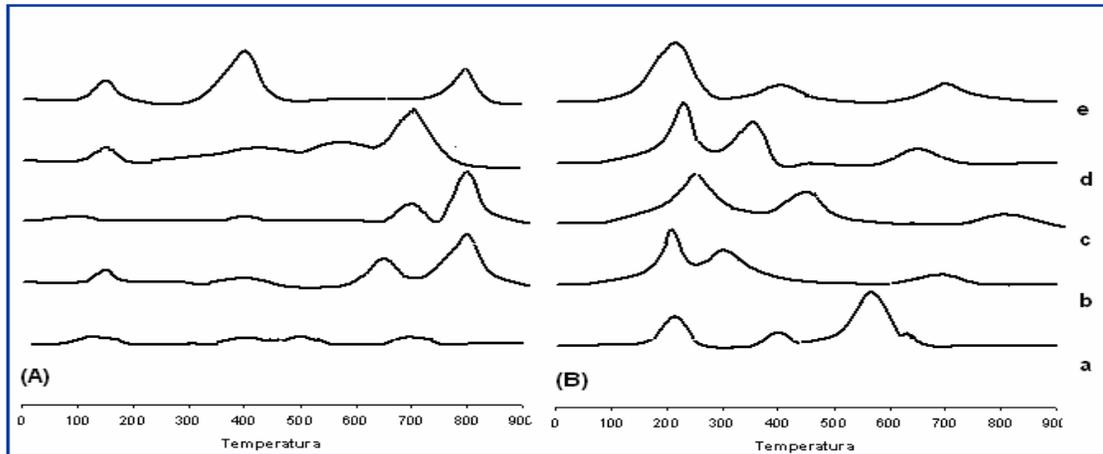


Figura 5: (A) TPR-H₂ de los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) TPR-H₂ de los catalizadores impregnados con platino a. MFI/Pt-MFI, b. Fe-MFI/Pt-FeMFI, c. Cu-MFI/Pt-CuMFI, d. Co-MFI/Pt-CoMFI, e. Mn-MFI / Pt-MnM

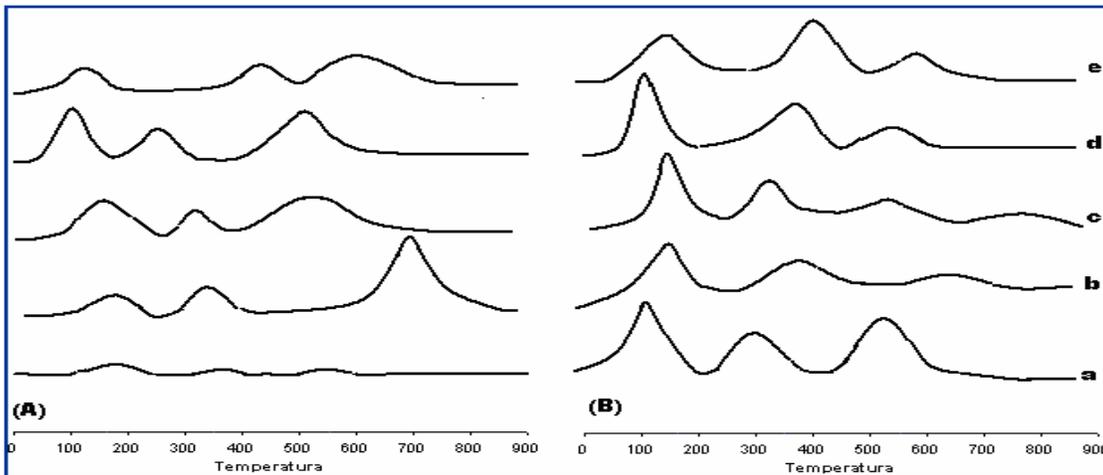


Figura 6: (A) TPD-NO de los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) TPD-NO de los catalizadores impregnados con Platino a. MFI/Pt-MFI, b. Fe-MFI/Pt-FeMFI, c. Cu-MFI/Pt-CuMFI, d. Co-MFI/Pt-CoMFI, e. Mn-MFI/Pt-MnM.

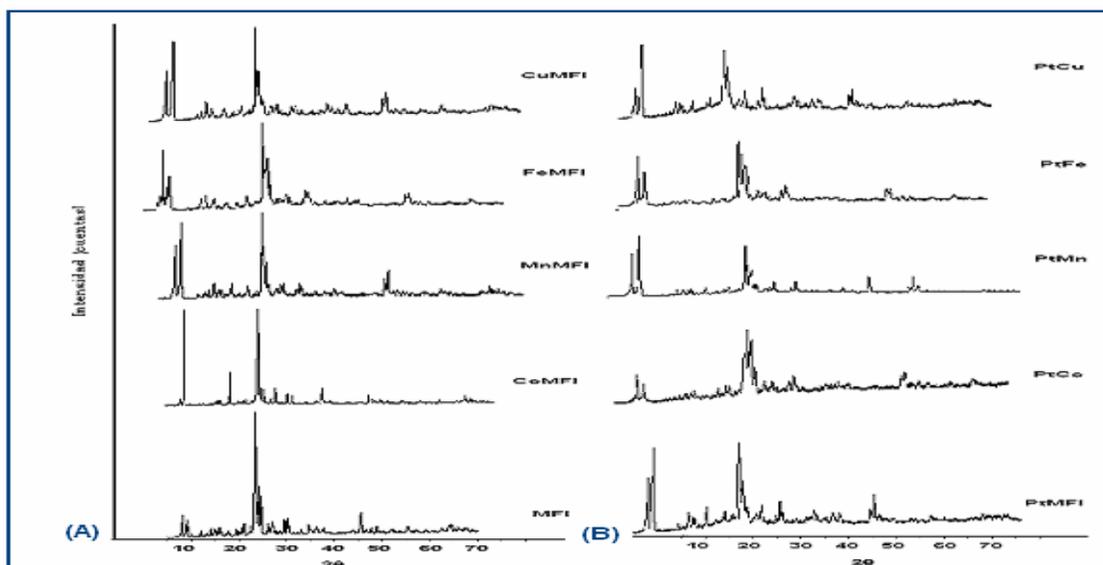


Figura 7: (A) Difractogramas de los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica. (B) Difractogramas de los catalizadores impregnados con platino.

los catalizadores monometálicos, debido a que aumenta la interacción NO – soporte, así como la disminución de los picos a altas temperaturas, se traduce en una menor interacción entre el NO y el soporte MFI.

DRX

Los difractogramas mostrados en la figura 7(A) presentan patrones de difracción característicos de una sustancia cristalina, se nota la presencia de picos intensos lo cual es indicativo de un alto ordenamiento estructural y alta cristalinidad. Se observa una similitud entre los catalizadores preparados por impregnación (Fe-MFI y Co-MFI) o sustitución isomórfica (Cu-MFI y Mn-MFI) y los datos reportados por la IZA (International Zeolite Association)⁸.

Tabla 2: Porcentajes de cristalinidad de los catalizadores

Catalizador Monometálico	% cristalinidad	Catalizador Bimetálico	% cristalinidad
ZSM-5	100	Pt-ZSM-5	80
Cu-ZSM-5	80	Pt-Cu ZSM-5	60
Fe-ZSM-5	70	Pt-Fe ZSM-5	60
Co-ZSM-5	90	Pt-Co ZSM-5	75
Mn-ZSM-5	60	Pt-Mn ZSM-5	50

En la tabla 2 se muestran los porcentajes de cristalinidad de los soportes preparados por impregnación (Fe-MFI y Co-MFI) o sustitución isomórfica (Cu-MFI y Mn-MFI) y los mismos impregnados con Platino. La disminución de los porcentajes de cristalinidad, por efecto de la impregnación de los soportes con el Pt, no indica de manera determinante pérdida del carácter cristalino. Se ha reportado⁹ que la introducción de metales pesados como Pt, en la estructura de la zeolita puede afectar las intensidades relativas de los difractogramas, debido a que el platino tiene una contribución importante por su elevado peso molecular (Si, Al, O son livianos) y como en general no tienen un orden de largo alcance su contribución es más hacia lo amorfo que hacia lo cristalino.

Conclusión

La conversión de NO para los catalizadores impregnados con platino alcanza mayores porcentajes de conversión, a temperaturas mas bajas que los catalizadores preparados por impregnación o sustitución isomórfica y son capaces de trabajar en un rango de temperatura más amplio para la reducción catalítica selectiva de NO. Al mismo tiempo la conversión hacia la formación de N₂ alcanza su máximo alrededor de los 150 °C, disminuyendo su selectividad a altas temperaturas, mientras que el incremento del vapor

de agua en la reacción reduce los porcentajes de conversión sobre los 400 °C.

Referencias

1. Mohd I., Rahman A., Bhatia S. Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO_x. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, **189**, 241-250 (2002).
2. Petunchi J. Reducción selectiva de NO_x con hidrocarburos. Instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica. INCAPE-(FIQ,UNL-CONICET). Argentina. V(1). 2829 – 3000 (2002).
3. Golcalves F., Figueiredo L. Synergistic effect between Pt and K in the catalytic reduction of NO and N₂O. **Applied Catalysis B: Environmental**, **62**, 181-192 (2006).
4. Traa Y., Burguer B., Weitkamp J. Zeolite based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, **30**, 3 (1999).
5. Pieterse J., Van de Brink R., Booneveld S. Durability of ZSM-5 supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO_x with methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, **39**, 167-179 (2002).
6. McNicol B. Reducibility of rhenium in Re on γ -alumina and Pt-Re on γ -alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, **46**, 438 (1977).
7. Burch S., Watling J. Mechanistic consideration for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ catalysis under lean-burn conditions. **Catalysis Today**, **42**, 13-23 (1998).
8. Baerlocher Ch., Meier W., Olson D. Atlas of zeolite framework types. 5th. Edition. Elsevier. 184-185 (2001).
9. Pieterse J., Mul, G., Melian C. Synergy between metals in bimetallic zeolite supported catalyst for NO promoted N₂O decomposition. **Catalysis Letters**, **99**, 41- 44 (2005).