

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE ELIMINACION DE NO_x EN FORMA DE LAMINA DELGADA PARA LA ELIMINACION DE CONTAMINACION GASEOSA

RESUMEN DE LA MEMORIA FINAL

El descubrimiento al comienzo de la década de los 90 por Iwamoto y col. de la actividad catalítica del sistema Cu-ZSM5 en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO (SCR) con hidrocarburos, ha abierto la posibilidad de eliminación de este contaminante en la multitud de fuentes en las que en la actualidad se emite este compuesto, ligadas fundamentalmente a procesos de combustión de combustibles fósiles. Dentro del contexto actual de búsqueda de nuevos sistemas catalíticos activos en esta reacción, uno de los aspectos importantes es el desarrollo de sistemas que, como los dispuestos en forma de lámina delgada, aseguren una adecuada eficiencia del proceso, favoreciendo el contacto de los gases con el sólido catalítico sin provocar pérdidas de carga importantes en el sistema de emisión.

En este trabajo se ha acometido la preparación y caracterización del sistema catalítico Cu/ZrO₂, activo en la reacción de SCR con metano, un combustible cada vez más utilizado. El catalizador, preparado originalmente en forma de polvo policristalino, se ha conseguido depositar en forma de lámina delgada sobre un soporte metálico mediante una adaptación de la técnica de deposición electroforética (EPD). El sistema así preparado presenta unas propiedades catalíticas idénticas a las del sólido original, alcanzando valores en torno al 50% de conversión de NO con metano en presencia de un 3% de oxígeno.

La caracterización físico-química del sistema catalítico ha permitido conocer que la reacción catalítica está controlada por los procesos de adsorción-desorción en la superficie del soporte de zirconia, actuando el cobre como regulador de estos procesos, favoreciendo la formación de especies NO_x adsorbidas capaces de reaccionar con las moléculas de hidrocarburo a temperaturas muy inferiores a las necesarias en el soporte de ZrO₂.

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE ELIMINACION DE NO_x EN FORMA DE LAMINA DELGADA PARA LA ELIMINACION DE CONTAMINACION GASEOSA

MEMORIA FINAL

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento por Iwamoto y col. (1) de la actividad catalítica del sistema Cu-ZSM5 en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO (Selective catalytic reduction (SCR) reactions), se ha realizado un gran esfuerzo científico dirigido tanto a conocer los mecanismos involucrados en esta reacción como a desarrollar nuevos catalizadores activos en condiciones reales, es decir, en presencia de O₂, H₂O, SO₂ y otros componentes presentes en los gases de escape de instalaciones industriales o domésticas (2-7). Uno de los aspectos que más interés ha despertado en estos estudios ha sido establecer el papel del cobre en el proceso catalítico de esta reacción, como muestra la reciente revisión publicada por Parvulescu y col. (8), donde se recogen los progresos realizados en este tema en los últimos años.

En este trabajo se ha pretendido estudiar con detenimiento el sistema catalítico Cu/ZrO₂, activo en la reacción de SCR utilizando CH₄ como hidrocarburo reductor (9), un combustible cada vez mas utilizado en muy diferentes aplicaciones y que por su relativa inercia química resulta en muchos casos difícil de activar como compuesto reductor de los óxidos de nitrógeno. Para ello se han realizado medidas de la actividad catalítica en la reacción de SCR en distintas condiciones experimentales: en presencia o no de oxígeno, con distintos hidrocarburos (C₃H₈, C₃H₆, CH₄) y con sistemas conteniendo o no cobre en su composición; y se ha llevado cabo la caracterización estructural y físico-química de los sistemas catalíticos utilizando técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica (TEM), espectroscopias fotoelectrónica (XPS), de infrarrojo (FT-IR y DRIFTS in situ) y técnicas de flujo temperatura programada (TPR, TPD).

EXPERIMENTAL

El soporte de óxido de circonio se ha preparado por un procedimiento de hidrólisis forzada a 371K de una disolución 0.2M de $ZrOCl_2$ durante 72 h (10). El producto obtenido se dializó durante 3 días hasta la eliminación completa de iones cloruro, tras lo cual, se calcinó a 773K durante 3 h. Los catalizadores de Cu/ZrO_2 (3% Cu) se prepararon por un procedimiento de humectación incipiente del soporte de zirconia mediante una disolución de concentración apropiada de $CuNO_3$, posterior secado a 393K y calcinación en flujo de 3% O_2/He a 573 K durante 3 h.

Los experimentos de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 utilizando la emisión Cu-K α , las imágenes TEM se registraron en un equipo Philips CM200 a 200kV y la superficie específica BET de los sistemas catalíticos preparados (45 m²/g) se determinó utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010.

La actividad catalítica de NO con los hidrocarburos (C_xH_y : CH_4 , C_3H_8 , C_3H_6) se llevó cabo determinando la conversión de los distintos reactivos desde temperatura ambiente hasta 823 K, con una velocidad de calentamiento de 1K/min., y utilizando mezclas gaseosas en Helio de composición 1000 ppm NO, 2500 ppm C_xH_y , y 0% o 3% O_2 , y una velocidad espacial de 20000 ml.h⁻¹.g⁻¹. Los productos de la reacción se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases (Varian 3800), equipado con dos columnas empaquetadas con Porapak Q y tamiz molecular 5A, respectivamente, utilizando como sistema de detección un TCD y un cuadrupolo Balzers Q200 en línea con el cromatógrafo.

Los experimentos de flujo a temperatura programada se han realizado en un sistema de flujo diseñado y construido en nuestro laboratorio. Este equipo consta de un horno tubular capaz de alcanzar temperaturas de 1300K, un reactor de cuarzo y un sistema de detección dotado de un TCD y un espectrómetro de masas Balzers Q200. Las muestras analizadas, tras ser pretratadas in situ, se pusieron en contacto con mezclas gaseosas de NO o NO/ O_2 (1000ppm NO, 3% O_2 , balance He), se purgaron con helio a temperatura ambiente y se calentaron a 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 773 K.

Los espectros de infrarrojo en modo de reflectancia difusa (DRIFTS) se han registrado en un equipo FTIR Perkin-Elmer 1750, con una resolución de 4

cm^{-1} , 50 barridos por espectro, y equipado con un detector MCT y una celda Harrick que permite el tratamiento in situ en mezclas gaseosas a temperaturas hasta 873K. Las muestras analizadas se calcinaron in situ en la celda DRIFTS a 773K en flujo de aire sintético, y posteriormente tratadas en distintas mezclas de $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$ a temperaturas entre 298 y 823K. Los espectros DRIFTS se registraron durante los tratamientos térmicos a 373K, 623K y 773K. Los espectros FTIR en modo de transmisión se han registrado en un espectrofotómetro Nicolet 510, utilizando una celda Specac, que permite el registro in situ de espectros a temperaturas hasta 773K. Las muestras del catalizador Cu/ZrO_2 se prepararon en forma de pastilla autosoportada, y posteriormente colocadas en la celda Specac. Los tratamientos se realizaron con mezclas gaseosas de hidrocarburo C_xH_y (2500 ppm) y NO (1000 ppm) en He , registrándose los espectros a 298 K con o sin la mezcla gaseosa en la celda de reacción.

Los espectros de emisión de rayos X (XPS) se registraron en un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 en el modo de pass energy constante a 40 eV, usando radiación $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) como fuente de excitación. Como referencia de energía se utilizó el pico C_{1s} a 284,6eV del carbón que contamina la superficie de la muestra. Los tratamientos térmicos se realizaron en la cámara de pretratamiento del equipo de XPS en condiciones similares a las que corresponden a la reacción de interés, utilizando como gases de tratamiento NO (0.1 torr), C_xH_y (0.1 torr) o mezclas $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y$ (0.1 + 0.1 torr). En algunos casos, se añadió O_2 (1 torr) a las anteriores mezclas de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSION

El proceso de preparación del sistema catalítico de Cu/ZrO_2 ha incluido la síntesis del soporte mediante hidrólisis forzada. La adición del cobre se ha efectuado utilizando el método de impregnación por humectación incipiente hasta conseguir un contenido metálico del 3% en peso en ambos casos. La figura 1 recoge los diagramas de difracción de rayos X correspondientes al soporte de ZrO_2 , el sistema con cobre y una referencia de zirconia monoclinica.

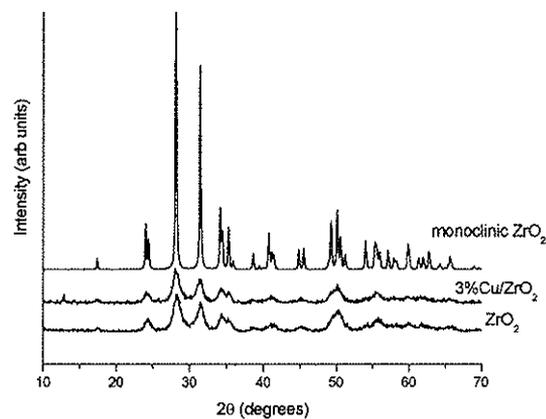


Fig.1. Diagramas de XRD (Cu-K α) de Cu/ZrO $_2$, el soporte de ZrO $_2$ y de una fase monoclinica de zirconia

De acuerdo con estos resultados el sistema preparado se corresponde con una fase monoclinica de ZrO $_2$, que, como se observa en las imágenes TEM recogidas en la figura 2, presenta una distribución de tamaño de partículas entre 50 y 100nm.

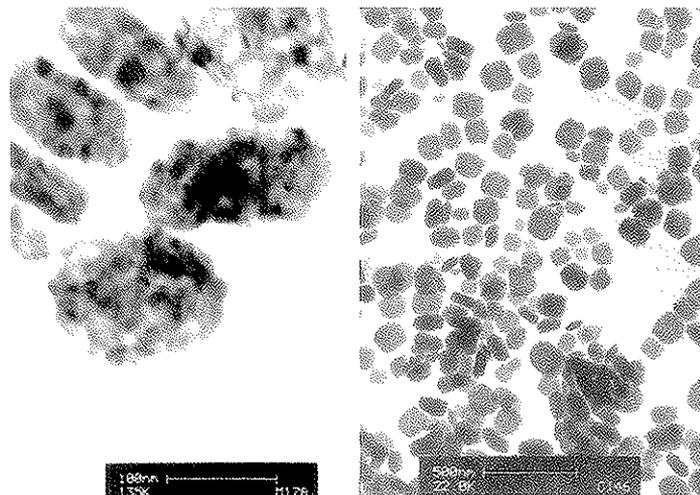


Fig.2. Imágenes TEM del soporte de ZrO $_2$ tras ser calcinado a 723K

Tras la preparación de las muestras en polvo, se ha puesto a punto el procedimiento de deposición electroforética (EPD: Electrophoretic deposition) con ambos sistemas catalíticos, método descrito en la bibliografía para otros sólidos finamente divididos (11), y que se ha adaptado para estos sistemas

catalíticos. En la figura 3 se presenta esquemáticamente el sistema experimental utilizado para el proceso electroforético, que consiste básicamente en la aplicación de una diferencia de potencial a una suspensión de las partículas del óxido, y que provoca que estas se adhieran sobre la placa metálica que actúa como cátodo.

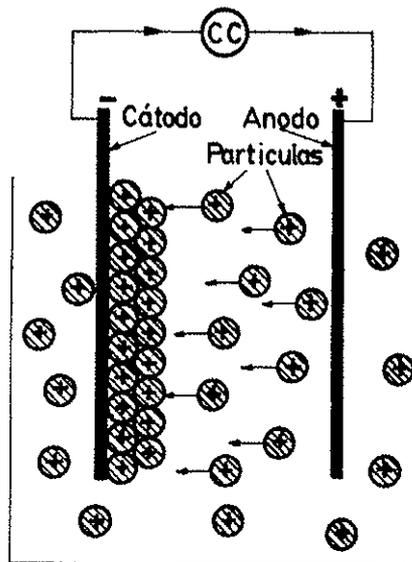
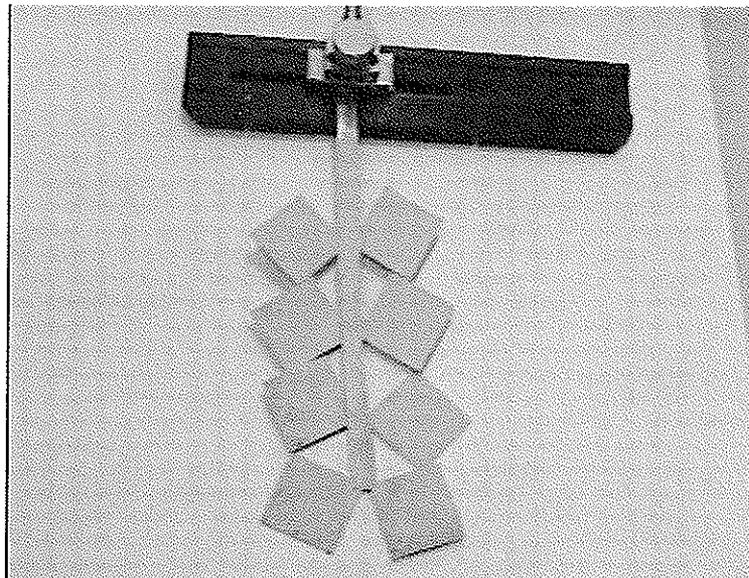


Fig.3.- Esquema del proceso de deposición electroforético



*Fig.4.- Cátodo del proceso EPD tras la deposición del sistema catalítico
 Cu/ZrO_2 .*

De esta forma se han obtenido preparaciones de ambos sistemas catalíticos en lámina delgada sobre chapas de acero inoxidable. La concentración de la fase activa depositada sobre las láminas es de unos 2,5 mg/cm², capa que presenta una buena adherencia del sólido al soporte metálico. En la figura 4 se presenta una serie de 8 placas metálicas (2x2 cm) conectadas al cátodo del sistema de EPD, tras ser electrodepositadas con el sistema catalítico 3%Cu/ZrO₂, y en la que puede apreciarse la homogeneidad de las capas así preparadas.

Tras la preparación de los sistemas catalíticos en polvo y en lámina delgada, se ha comenzado su caracterización físico-química, así como el estudio de la reactividad química que presentan.

En la figura 5 se recogen los resultados previos obtenidos para este sistema, correspondientes a la actividad catalítica del sistema Cu/ZrO₂ en la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con metano en presencia de oxígeno, y correspondientes al sistema en polvo y al electrodepositado de acuerdo con el procedimiento descrito. Como puede observarse, los resultados obtenidos con ambas muestras son similares, mostrando que el procedimiento de preparación en lamina delgada no modifica la reactividad del sistema catalítico.

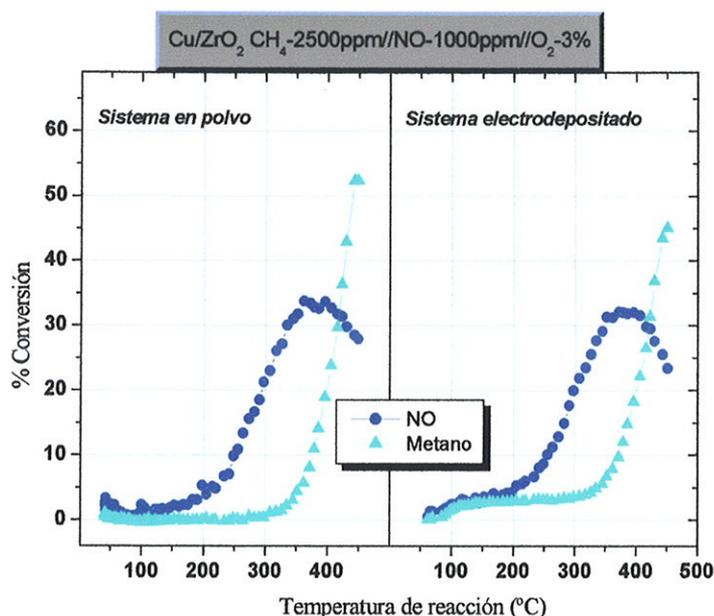


Fig.5.- Actividad catalítica del sistema Cu/ZrO₂ en forma de polvo y electrodepositado en la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con metano.

La figura 6 recoge los resultados obtenidos para la actividad catalítica del sistema Cu/ZrO₂ y del soporte de ZrO₂ en la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con metano, en ausencia y en presencia de oxígeno.

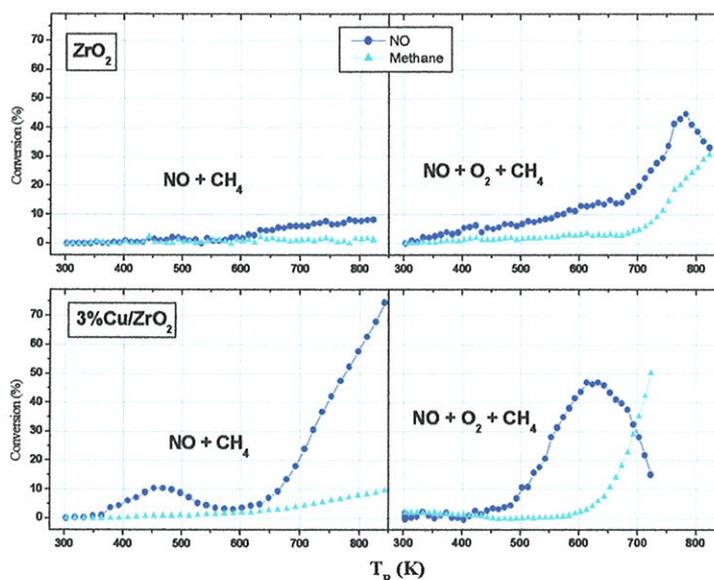


Fig.6.- Actividad catalítica del sistema Cu/ZrO₂ y del soporte de ZrO₂ en la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con metano

Como puede observarse, los dos sistemas estudiados son activos en la reacción de SCR, aunque presentan diferencias importantes en su comportamiento catalítico. Así, es interesante observar como tanto la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción, como la presencia de Cu favorece la actividad del sistema ZrO₂ en la reacción considerada. Este efecto es especialmente relevante en el caso de la reacción con metano en presencia de oxígeno, con una reducción en 150K de la temperatura del máximo de conversión: 625K para el sistema de Cu/ZrO₂ frente a 775K para el soporte de ZrO₂. Los resultados de reactividad obtenidos para el sistema catalítico Cu/ZrO₂ utilizando propeno como hidrocarburo se recogen en la figura 7, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. Como puede observarse, en ausencia de oxígeno el NO es reducido cuantitativamente con propeno a temperaturas superiores a 623K. En presencia de oxígeno, sin embargo, el hidrocarburo es oxidado completamente a temperaturas similares, sin que

pueda observarse reducción de NO. Estos resultados, que ponen de manifiesto la elevada eficiencia del sistema Cu/ZrO₂ como catalizador de oxidación, contrastan con los observados previamente en la reacción con metano, en la que incluso en presencia de oxígeno se obtienen conversiones de NO cercanas al 50%.

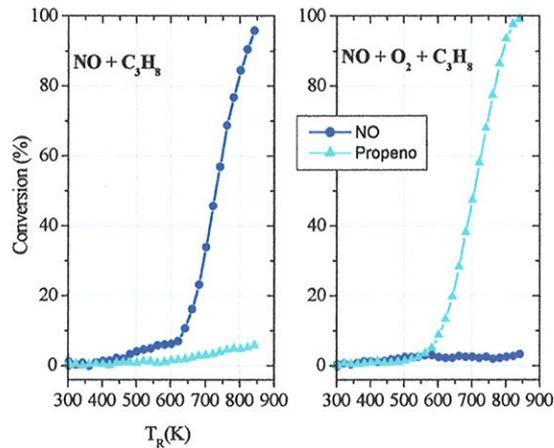


Fig.7.- Actividad catalítica del sistema Cu/ZrO₂ en la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con propeno

Con el fin de clarificar algunas de las diferencias en reactividad observadas con los distintos sistemas catalíticos e hidrocarburos, se ha examinado por Desorción Térmica Programada (TPD) la interacción de NO con la superficie de ambos catalizadores. La figura 8 recoge los resultados obtenidos tras la adsorción de NO en ambos sistemas a temperatura ambiente.

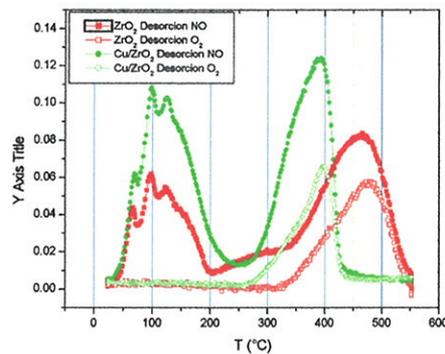


Fig.8.-Perfiles de DTP del sistema Cu/ZrO₂ y del soporte de ZrO₂ tras la adsorción de NO a temperatura ambiente.

En ambos casos se observan dos procesos de desorción claramente diferenciados: uno a temperaturas inferiores a 250°C, y otro a temperaturas superiores, en ambos casos acompañado de la desorción simultánea de oxígeno. Como puede observarse, la temperatura del máximo de desorción es unos 80°C superior en el caso del soporte de ZrO₂, lo que podría tener una relación directa con la menor actividad de este sistema respecto al que contiene cobre en su composición. Por tanto estos resultados parecen indicar que el cobre actúa labilizando las especies de NO previamente adsorbidas, lo que se manifiesta en una menor temperatura de desorción y una mayor reactividad de estas frente a la reacción con metano (figura 6). Junto a esta información, es interesante destacar que la desorción simultánea de oxígeno en los procesos de alta temperatura (>250°C) pone de manifiesto la existencia de especies oxidadas de NO (nitritos/nitratos) sobre la superficie del soporte, especies que probablemente juegan un papel en la reacción de SCR, y que confirman la conclusión alcanzada anteriormente acerca de la alta capacidad del sistema Cu/ZrO₂ (y también de ZrO₂) como catalizador de oxidación.

Con el fin de elucidar la naturaleza de las especies superficiales formadas en el catalizador en condiciones de reacción, se estudiaron ambos sistemas catalíticos por espectroscopia DRIFTS, registrándose los espectros in situ a 623K durante la interacción de los catalizadores con NO, O₂ y CH₄. En estas condiciones no se detectan bandas de IR correspondientes a especies mononitrosilos adsorbidas sobre los centros metálicos, y que sí se observan a temperatura ambiente a 1878 cm⁻¹. En la figura 9 se recoge, con línea continua

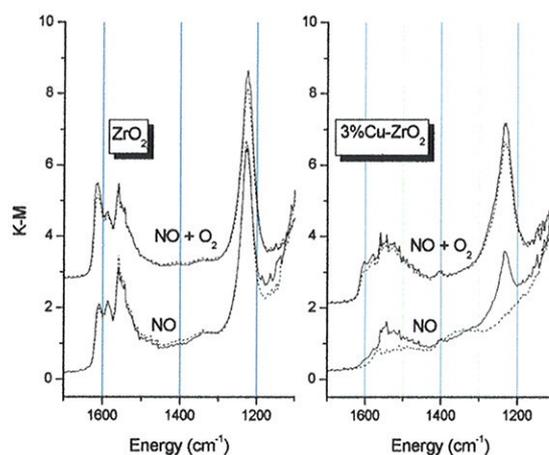


Fig.9. Espectros DRIFTS de ZrO₂ y Cu/ZrO₂ tras (línea continua) el contacto con NO (o NO+O₂) a 623K y la posterior adición de CH₄ (discontinua)

los espectros DRIFTS obtenidos para ambos sistemas a 623K con NO y NO+O₂. Como puede observarse, estos tratamientos provocan la formación de un gran número de bandas en la región entre 1700 y 1100 cm⁻¹, mostrando que son varias las formas de NO_x adsorbidas en el catalizador en estas condiciones. Como es conocido (12) no es posible la asignación clara de bandas en esta región espectral debido a la posible existencia de un gran número de especies con modos activos en el infrarrojo a frecuencias similares, tales como nitro, nitratos y nitritos, y enlazados de forma diferente a los sitios superficiales (mono y bidentado, puente, etc.). El efecto de la adición de metano a la mezcla reactiva es diferente en uno y otro sistema, de forma que para el sistema Cu/ZrO₂ se produce una disminución de la cantidad de especies adsorbidas, especialmente relevante para la reacción NO-CH₄, en la que llegan a eliminarse casi completamente estas especies. En el caso del soporte de ZrO₂, la presencia de metano a esta temperatura no afecta sin embargo a las especies NO_x adsorbidas en la superficie. Estos resultados, en combinación con los anteriores, sugieren por tanto que el cobre afecta a la labilidad de las especies de NO adsorbidas en la superficie del soporte, permitiendo su reacción con el hidrocarburo a temperaturas más bajas.

Es igualmente interesante observar la coincidencia en la temperatura del máximo de desorción de NO del catalizador Cu/ZrO₂ (673K, figura 8) y la temperatura a la que se produce la caída intensa en la actividad catalítica de este sistema (figura 6), sugiriendo que son las especies adsorbidas en estas condiciones en el soporte las que participan directamente en la reacción, actuando como intermediarios en la reacción de SCR con metano. Para aclarar este aspecto, se han llevado a cabo la serie de experimentos de FT-IR en modo transmisión que se presentan en la figura 10. Los espectros se registraron tras la coadsorción de NO y O₂ a temperatura ambiente y posterior purga del sistema en flujo de argon a 473K y 623K. Como puede observarse, tras la adsorción a temperatura ambiente, el espectro presenta un gran número de bandas entre 1700 y 1200 cm⁻¹, similares a las observadas previamente en los experimentos DRIFTS. Las bandas que primero desaparecen tras la purga a 473K son las situadas a 1670cm⁻¹, probablemente producidas por especies nitrosilos (NO) y dinitrosilos ((NO)₂) adsorbidos (12).

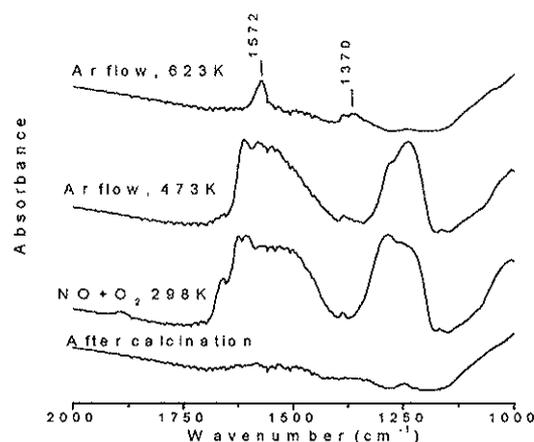


Fig.10. Espectros FTIR de Cu/ZrO₂ la adsorción de NO+O₂ a 298K y purga con argon a distintas temperaturas.

Tras la purga a 623K desaparecen la mayor parte de las bandas inicialmente presentes, permaneciendo dos bandas a 1572 cm⁻¹ y 1370 cm⁻¹, respectivamente. Finalmente, la evacuación a 773K elimina todas las bandas debidas a especies NO_x adsorbidas sobre el soporte. Asumiendo que estas últimas bandas corresponden al compuesto que desorbe a 673K como NO y O₂ (figura 8), pueden ser asignadas a los modos simétrico y antisimétrico de especies nitro NO₂⁻ adsorbidas en el soporte de ZrO₂. De acuerdo con la discusión previa, estas especies podrían ser consideradas como los intermediarios capaces de reaccionar con los hidrocarburos en la reacción de SCR para producir CO₂ y N₂ como productos de reacción

Un último aspecto importante en relación con el papel del cobre en la reacción de SCR con hidrocarburos se refiere al estado químico del metal catalíticamente activo en esta reacción. Para aclarar este aspecto, se ha abordado un estudio por espectroscopia fotoelectrónica (XPS) en condiciones similares a las de reacción, y cuyos resultados se recogen en la figura 11. Aquí se presentan los espectros de XPS correspondientes al sistema catalítico Cu/ZrO₂ tras distintos tratamientos con NO y/o CH₄ a temperaturas hasta 673K. Como puede observarse, en el sistema original (tras ser calcinado en aire a 573K) el cobre se encuentra en estado de oxidación 2+, que no se modifica tras los tratamientos con NO a temperaturas crecientes. Sin embargo, los tratamientos térmicos con metano a temperaturas superiores a 573K provoca la

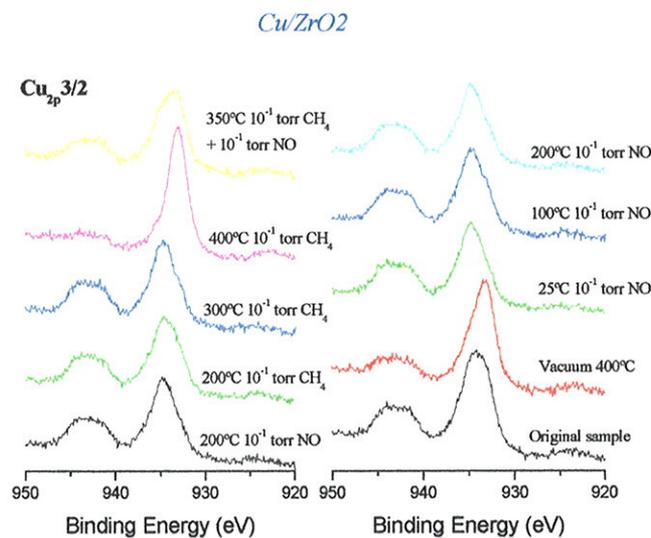


Fig.11.- Espectros de fotoelectrones (XPS) del sistema Cu/ZrO₂ y del soporte

reducción progresiva del cobre hasta Cu⁺, mientras que en presencia de la mezcla de reacción NO+CH₄, coexisten estados mono y divalentes del cobre. Este resultado sugiere, de acuerdo con otros datos descritos en la bibliografía (13), que el sistema redox Cu²⁺/Cu⁺ podría jugar un papel en la reducción selectiva del NO con oxígeno.

CONCLUSIONES

El sistema catalítico Cu/ZrO₂ presenta una buena actividad en la reacción de reducción catalítica selectiva con hidrocarburos (SCR), especialmente con metano como gas reductor. El sistema, preparado en forma de polvo policristalino utilizando técnicas convencionales, puede depositarse en soportes metálicos en forma de capa fina mediante la técnica de deposición electroforética, obteniéndose un material con buenas propiedades mecánicas y que mantiene sin alterar sus propiedades catalíticas. Aunque menos activo, el soporte de zirconia presenta similitudes en sus prestaciones catalíticas. La actividad catalítica de ambos sistemas esta controlada por los procesos de adsorción-desorción en la superficie del soporte de zirconia, jugando el cobre

un papel esencial en estos procesos, al favorecer la formación de especies adsorbidas, identificadas como especies nitro, capaces de actuar como intermedios de reacción a temperaturas hasta 150K inferiores a las necesarias en el soporte de ZrO₂. El cobre experimenta procesos redox entre el estado mono y divalente en contacto con los gases de reacción, por lo que estos procesos podrían jugar un papel en la catálisis de la reacción.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.* 70 (1991); M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* 22 (1994) 5.
2. G.P. Ansell, A.F. Diwell, S.E. Golunski, J.W. Hayes, R.R. Rajaram, T.J. Truex, A.P. Walker, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 81.
3. R. Burch, P.J. Mullington, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 101.
4. D.J. Lin, H.J. Robota, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 155; D.J. Lin, H.J. Robota, *Catal. Lett.* 21 (1993) 291.
5. Adelman, T. Bentel, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 158 (1996) 327.
6. T. Curtin, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 35 (1997) 121.
7. J. Sarkany, W.M.H. Sachtler, *Zeolites* 14 (1994) 7.
8. V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
9. K.A. Betlike, D. Alt, M.C. Kung, *Catal. Lett.* 25 (1994) 37.
10. A. Bleier, R.M. Cannon; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 73. 71-78 (1986).
11. P. Sarkar, P.S. Nicholson; *J. Amer. Soc.*, 79, 1987-2002 (1996).
12. K.I. Hadjiivanov; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 71-144 (2000).
13. H. Aritani, S. Kawaguchi, T. Yamamoto, T. Tanaka, Y. Okamoto, S. Imamura; *Chem. Letters*, 532-533 (2000).