

ND8020UNLP

UNIVERSIDADE: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Cindeca

AUTORES: Aldo Rubert,, Claudia Quincoces; Paulo Araya; M. Gloria González

INFLUENCIA DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd-Co SOBRE ZIRCONIA SULFATADA EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON CH₄

RESUMEN

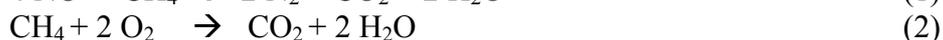
El presente trabajo, estudia el efecto de la etapa de preparación sobre la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores metálicos soportados, para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x por metano en exceso de oxígeno. Los catalizadores son obtenidos por impregnación de sales de Co y Pd sobre ZrO₂ sulfatada (ZrS). Sobre estos catalizadores bimetalicos se determina el grado de conversión catalítica en función de la temperatura y del tiempo y se comparan los distintos materiales según el orden de impregnación de los metales y los precursores empleados. El test catalítico se realizó en un reactor a lecho fijo a presión atmosférica, temperaturas entre 200 y 700°C y GHSV= 15000 a 30000 h⁻¹. Las propiedades catalíticas de los sólidos bimetalicos se comparan con los monometalicos de Co y Pd. Las muestras frescas y extraídas del reactor se caracterizaron por DRX y ERD para correlacionar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

INTRODUCCIÓN

La importancia del desarrollo y estudio de la actividad catalítica para la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x), reside en encontrar un método que provea una solución racional al problema de la contaminación atmosférica por los NO_x de origen antropogénico (mayor concentración local y mayor facilidad en el control que el de origen biogénico), dentro del concepto “mejor tecnología viable”. Una de las tecnologías más promisorias en este campo son las que utilizan catalizadores para reducir los NO_x a N₂ en un medio oxidante [1].

La generación de NO_x se debe principalmente a los procesos de combustión, estas fuentes son clasificadas convencionalmente en fuentes fijas (chimeneas) y fuentes móviles (principalmente automotores). Gran número de investigaciones en este tema han sido focalizadas sobre la Reducción Catalítica Selectiva de NO con metano dado que este reductor es el principal componente del gas natural y participa de los efluentes de la combustión. El metano difiere fundamentalmente de otros hidrocarburos ya que es el menos reactivo. Su activación para la reacción requiere más energía debido al fuerte enlace C-H [2].

Desde un punto de vista químico, la problemática planteada es hallar un catalizador selectivo para la reacción de reducción de NO_x a N₂ con CH₄ frente a la oxidación de CH₄ a CO₂. Es decir estamos en presencia de un sistema complejo de dos reacciones competitivas.



A esto debemos sumarle el problema de desactivación del catalizador debido al SO_2 y al H_2O presentes en casi toda combustión. Con la finalidad de obtener materiales más activos y resistentes al agua se ha estudiado el efecto cooperativo de las especies catalíticas presentes en el material catalítico. Distintas investigaciones (1) han reportado dicho efecto en catalizadores conteniendo un metal precioso (Pt, Rh, Ir) y metal de transición, observando que estos catalizadores son eficientes para la reducción selectiva de NO por metano en presencia de agua. El metal precioso cumpliría el rol de oxidar el NO y aumentar la capacidad de adsorción de NO_2 favoreciendo la reacción.

En este trabajo se presta atención especialmente a la influencia del método de preparación de los catalizadores de Co-Pd/SZ, sobre la actividad, selectividad y resistencia a la presencia de agua.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores y medidas de actividad catalítica.

Trabajos realizados en distintos soportes conteniendo Pd [2]ó Co [3,4,5,6] como fase activa demostraron ser muy convenientes para esta reacción cuando se utiliza metano como reductor. Estudios previos realizados en nuestro laboratorio demostraron buena actividad y selectividad inicial de los catalizadores de Pd/ZrS y Co/ZrS para la SCR de NO_x con metano, aunque se observó desactivación con el tiempo en reacción aún con alimentación seca, como puede verse en la figura 1. Dicha desactivación se acentúa en alimentación con agua.

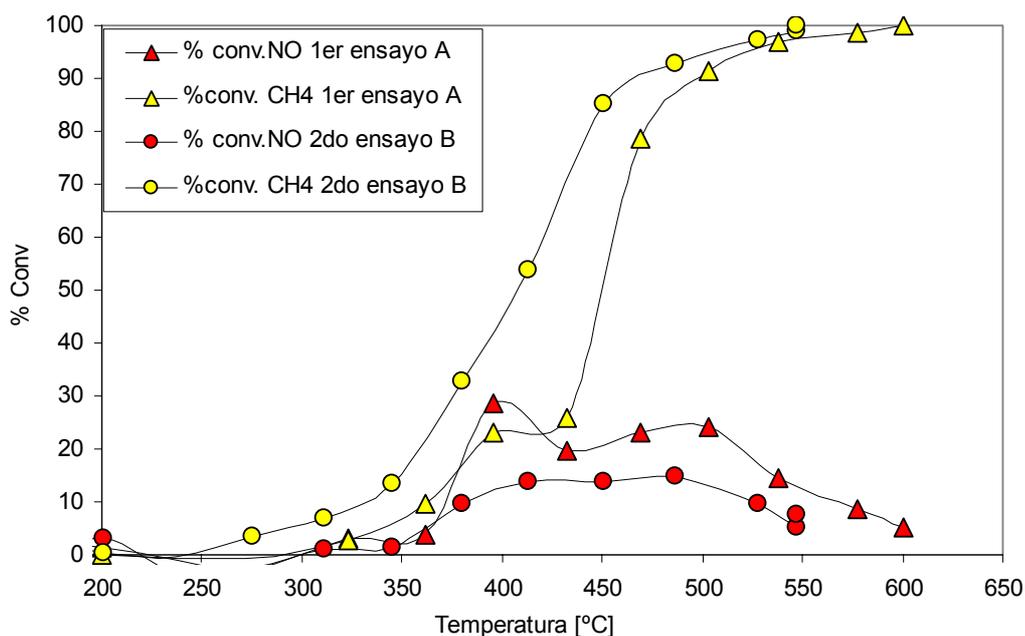


Fig. 1 Valores de conversiones (CH4 y NO) en dos ensayos sucesivos A y B para Pd(0.7)(NO₃)/ZrS con una concentración de Pd soportado mayor que la que se determinó como eficaz. GHSV= 30000[1/h], Caudal total = 96,6cm³/min, CH₄= 0.2%, NO= 0.05%

Con el objetivo de obtener catalizadores más estables en las condiciones mencionadas se prepararon una serie de catalizadores bimetalicos conteniendo Pd y Co a partir de las sales Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Pd(CH₃COCHC(O-CH₃)₂, Pd(NO₃)₂, mediante impregnación a volumen de poro de circonia sulfatada (ZrS) de la firma Mel Chemical Co., [7] (V_p=0,21 cm³/g, S_g = 467 m²/g) con soluciones de Pd (acetilacetonato ó nitrato) y/o acetato de Co, para lograr contenidos de 0,18 % de Pd y 2% de Co (los valores de concentración empleados son los más eficientes para la conversión catalítica ensayada para los metales por separado[8]), y en los cuales se invirtió el orden de impregnación. La denominación de los mismos se describe en la tabla 1:

Tabla 1. denominación de los catalizadores empleados

Denominación	Sal empleada	
	Primera Impregnación	Segunda Impregnación
Pd(acac) Co(ac) /ZrS	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Pd(CH ₃ COCHC(O-)-CH ₃) ₂
Co(ac)Pd(acac)/ZrS	Pd(CH ₃ COCHC(O-)-CH ₃) ₂	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O
Co(ac)Pd(NO ₃)/ZrS	Pd (NO ₃) ₂ ·xH ₂ O **	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O
** no impregnada a volumen de poro		

donde el primer metal de la fórmula corresponde al impregnado en segundo término y entre paréntesis se indican la sal empleada como precursor.

El primer metal se incorpora como solución acuosa del precursor en igual cantidad al volumen de poro del soporte, se seca a 110-120° C durante 12 hs. y se calcina hasta 500°C (a temperatura programada) en atmósfera de oxígeno puro (caudal igual a 10 cm³/min). En segundo término se incorpora el otro metal por igual procedimiento. Previamente a la reacción, el catalizador se activa a 700° C en la mezcla de reacción (primer ensayo).

El equipo experimental para las medidas catalíticas consiste en un reactor tubular a lecho fijo de cuarzo de 40 cm de largo y 0.9 cm de diámetro interno calentado con un horno eléctrico, conteniendo 0,4 g de catalizador. El mismo es alimentado con la mezcla de reacción (CH₄= 2000 ppm, NO= 500 ppm, O₂=5%, He para balance) a través de un sistema de mezcla de gases, que permite fijar el valor de caudal para cada gas de alimentación para un caudal total determinado (60 y 95 cm³/min). El ensayo catalítico en presencia de agua se realiza mediante una válvula para adicionar vapor de agua a la mezcla de reacción a través de un saturador a 60° C.

Los ensayos de actividad catalítica consisten en determinar la composición de los gases a la salida del reactor, durante las experiencias con un programa de calentamiento de 30° C a 500° C (2°C/min.) de la mezcla de reacción. La salida del reactor está conectada a un cromatógrafo de gases marca Shimadzu conteniendo una columna CTR1(Alltech) y detector de conductividad térmica.

La conversión y selectividad de la reacción se calcula de acuerdo:

$$\text{Conversión de NO a N}_2 (X_{\text{NO}}) = (2N_2/\text{NO}^0)100 \quad (3)$$

$$\text{Selectividad (S)} = \text{moles (N}_2\text{)generados}/2 (\text{moles(CH}_4\text{)consumidos totales)} \quad (4)$$

En los ensayos de estabilidad se mide el grado de conversión logrado por el catalizador manteniendo la temperatura del reactor en el valor del máximo de conversión durante 20 horas en presencia de agua. Determinándose así si el catalizador mantiene su actividad y selectividad durante un largo período de tiempo.

Medidas ERD-vis

Las medidas de espectros por reflectancia difusa (ERD) se realizaron en un equipo Cintra 20 de doble haz en el rango del espectro visible, con la intención de determinar la presencia de especies oxidadas de Co.

Medidas de DRX

Los espectros de rayos X se colectaron en un rango de 2θ entre 25° y 70° en un difractor Philips PW1450, observándose el diagrama típico para el ZrO_2 tetragonal hasta valores de temperatura cercanos a $600^\circ C$ y en $700^\circ C$ la aparición de la fase monoclinica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento catalítico

En la Tabla 2 se muestra el efecto promotor por adición de Co al Pd/SZ, sobre la actividad y selectividad para la reacción de reducción de NO, donde se indica el contenido % de cada metal soportado. El incremento de actividad reductora en los catalizadores bimetalicos sugieren la existencia de un efecto sinérgico entre el Pd y el Co. Con el objetivo de desarrollar catalizadores activos y selectivos se estudiaron los parámetros que afectan la preparación.

Tabla 2. Comportamiento catalítico

Catalizador *	XNO%	Tmax(°C)	XCH4%	Selectividad%
Pd(0.18)/SZr	26	500	60	10.75
Co(0.5)/SZr	46.6	622	56	20.75
Co(1)/SZr	44	589	51	21.5
Pd(0.18)Co(2)	59	508	72	20.5
Pd(0.18)Co(1)	61	546	71	21.5

* Entre parentesis se indica la concentración %en masa del metal depositado sobre el catalizador

Efecto del precursor y del orden de impregnación de la fase metálica

Para determinar el efecto del precursor sobre la actividad catalítica se prepararon catalizadores empleando dos sales, nitrato y acetil acetato de Pd, como precursores del metal noble, y acetato de Co. En la Figura 2 se representa la conversión en función de la temperatura para catalizadores con diferente orden de impregnación de los metales. La conversión de NO para las distintas temperaturas presenta una curva tipo volcán, debido a la competencia entre las reacciones (1) y (2), obteniéndose la máxima conversión a una temperatura (T_{max}) determinada para cada catalizador. En ambos casos la conversión de NO a N_2 aumenta con la temperatura hasta que la oxidación del metano alcanza una conversión próxima al 100%. Por encima de esta temperatura la conversión de NO decrece por competencia entre las reacciones (1) y (2) lo que genera una menor disponibilidad de metano debido a que la reacción de oxidación (ec. 2) se ve favorecida a altas temperaturas. Los

resultados indican que el catalizador en que primero se impregnó el metal noble y después el Co es el que muestra mayor actividad reductora de NO en cambio no se observan diferencias para la reacción de combustión de metano.

En la Tabla 3 se muestra el efecto del precursor y del orden de impregnación sobre la conversión de NO y la oxidación de metano para la máxima temperatura de conversión de NO. Los resultados muestran que ambos factores afectan la actividad concluyéndose que las muestras cuyo precursor es el nitrato de Pd y donde primero se depositó el Pd y en segundo lugar el Co son las más eficientes.

Tabla 3. Efecto del precursor y orden de impregnación

Catalizador	Precursor	X _{NO} (%)	T _{max} (°C)	X _{CH₄} (%)
Co(2)-Pd(1)/SZ	Co(ac)Pd(acac)	38	497	52
Pd(2)-Co(1)/SZ	Pd(acac)Co(ac)	21	500	16
Co(2)-Pd(1)/SZ	Co(ac)Pd(NO ₃)	52	508	47
Pd(2)-Co(1)/SZ	Pd(acac)Co(NO ₃)	40	500	47

Referencias: Los números entre paréntesis indican el orden de agregado de los metales sobre el soporte.

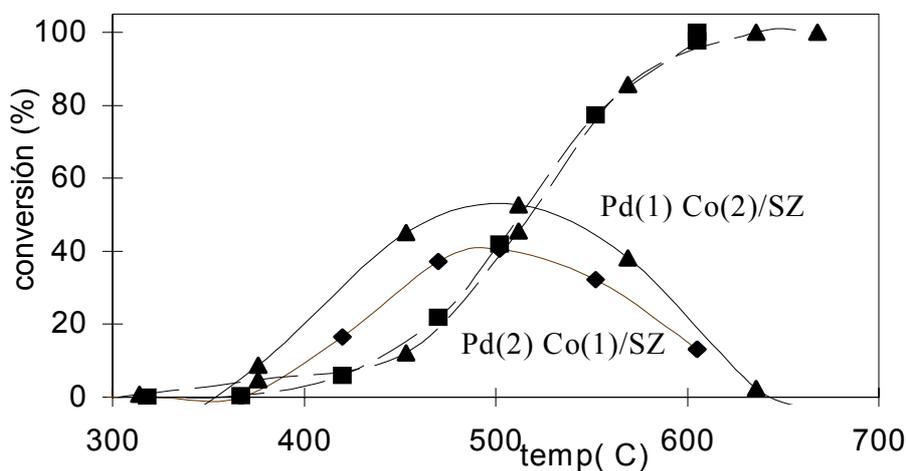


Fig.2. Efecto del orden de impregnación sobre la conversión de NO (línea llena) y la oxidación de CH₄ (línea punteada) en catalizadores de Pd(NO₃)Co(ac)/SZ.

Los ensayos de estabilidad mostraron una diferencia con respecto a los precursores del Pd (nitrato y acetilacetato) observándose una mayor estabilidad para el precursor de nitrato que el correspondiente acetilacetato.

Efecto de la alimentación con agua

El efecto del agregado de 6% de vapor de agua a la alimentación sobre la SCR por metano fue evaluado sobre los catalizadores. El esquema de experiencias consistió en medir primero las muestras en una alimentación sin agua variando la temperatura hasta 650°C. Se dejó toda la noche enfriando y al día siguiente se midió la misma muestra en alimentación con agua. Finalmente se volvió a medir en una alimentación seca para observar la reversibilidad de la actividad en ausencia de vapor de agua. En la Fig.3 se muestra el comportamiento del catalizador Pd (NO₃) Co(ac)/SZ, operando según se describe. Se observa un fuerte decrecimiento de las conversiones de NO y de metano especialmente a temperaturas menores a 500°C y un corrimiento de la ventana de temperatura hacia mayores valores. El catalizador recupera su actividad después de la remoción del vapor de agua de la alimentación. Este resultado indica que los sitios activos no se modifican sino una posible inhibición de la adsorción de los reactivos por la presencia del agua.

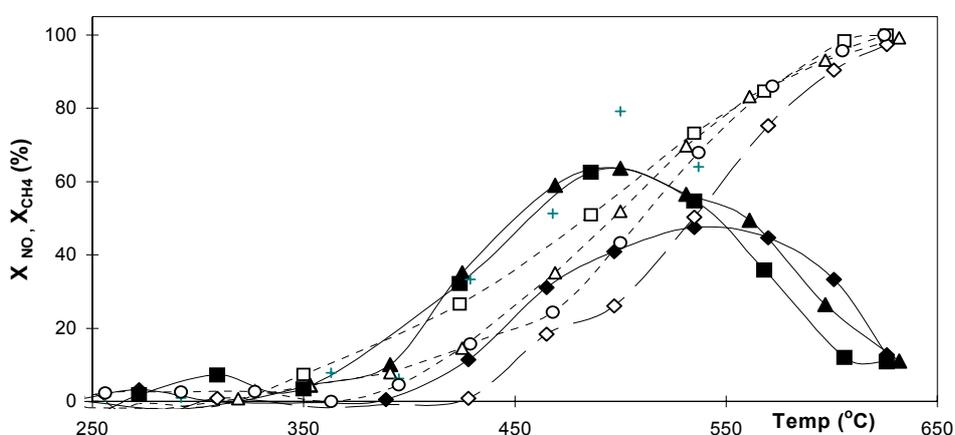


Fig.3 Efecto del vapor de agua sobre la conversión de NO (símbolos llenos) y la combustión de metano (símbolos vacíos) en PdCo/SZ, alimentación seca (---), con 6% de agua (—) después de remover agua (-.-).

Caracterización de los catalizadores

Los espectros de Rayos X correspondientes al Pd-Co/ SZ muestran una estructura tetragonal ($2\theta = 30.2, 50, 60$) para el soporte la que se modifica parcialmente a monoclinica ($2\theta = 28.3, 31.6$) con los tratamientos en reacción como ya se mencionó anteriormente. La estructura cristalina del soporte (ZrS) tiene incidencia sobre las propiedades catalíticas ya que sucesivos ensayos a temperaturas cercanas a los 700°C favorecen la aparición de la fase monoclinica de la circonia, este cambio de fase modifica las propiedades ácidas del soporte

(uno de los parámetros que afectan la reacción) e involucra pérdida de la superficie específica del material [7].

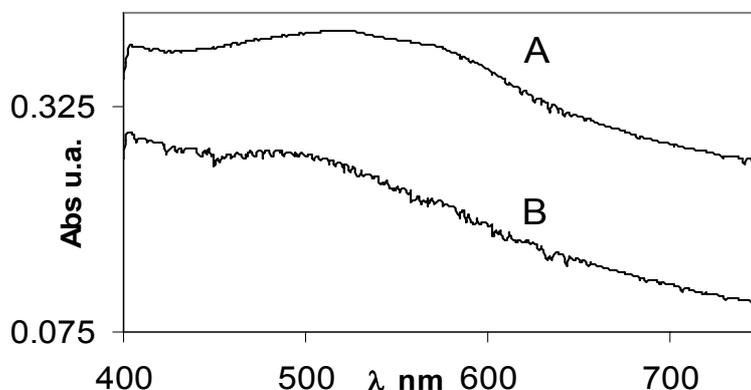


Fig 4. Espectros ERD-vis de Co(ac)Pd(acac)/ZrS A y Co(ac)Pd(NO₃)/ZrS B, ambos con cargas del 2% de Co y 0.2% de Pd en masa. En ambos se evidencia la presencia de Co(II) en sitios octaédricos.

Los espectros en el rango del visible por reflectancia difusa (ver figura 4) muestran para los diferentes precursores usados la presencia de especies de Co(II) en sitios octaédricos [9] a 480-530 nm, lo que indica que el Co se encuentra en forma similar en ambas muestras.

CONCLUSIONES

Los resultados descriptos nos permiten concluir que existe un efecto cooperativo entre los dos metales que componen la fase activa conduciendo a catalizadores más activos y selectivos para la SCR de NO por metano, especialmente al combinar la impregnación de ambos metales, dependiendo la diferencia entre estos de las sales precursoras del Pd.

Los catalizadores cuyo orden de impregnación involucra primero al metal noble presentan mayor actividad catalítica.

REFERENCIAS

- MONTES, C.; González, M.G.; González, Marcos. Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno. E.A. Lombardo (ed). Cap.7, CYTED. 2003.
- IWAMOTO, M.; HAMADA, H. Catal. Today 10 (1991) 57.
- LOUGHRAN, C.J.; RESASCO, D. Appl. Catal. B 7 (1995) 113.
- LI, Y.; ARMOR, J.N. Appl. Catal. B 1 (1992) 131.
- REN, L.; ZHANG, T.; LIANG, D.; XU, C.; TANG, J.; LIN, L. Appl. Catal. B 35 (2002) 317.

- LI, Ning; WANG, Aiqin; ZHENG, Mingyuan; CHENG, Ruihua; ZHANG, Tao. Appl. Catal. B 48 (2004) 259.
- Mel Cat.doc (Mel Chemical Co). Página web.
- QUINCOCES, C.; PICONE, E. L.; GUERRERO, S.; ARAYA, P.; GONZÁLEZ, M.G. XIII Congreso Argentino de Catálisis 2º Congreso Mercosur de Catálisis. Villa Giardino-Córdoba, Argentina, 22 al 24 de octubre de 2003. Pág. 12.
- PIERGIACOMI, D.; CAMPA, M.C.; TUTI, S.; INDOVINA, V. Appl. Catal. B 41(2003) 301.