

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

I N C A P E



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de: CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Título: “*Catalizadores activos y estables para la eliminación de contaminantes gaseosos*”

Lugar de trabajo: **Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL – CONICET)**

Ing. Hernán P. Decolatti

Director: **Dra. Laura B. Gutierrez**

Co-Director: **Dr. Eduardo E. Miró**

Jurados de Tesis:

Dra. María Cristina Abello

Ing. Graciela Teresita Baronetti

Dr. Sergio Rubén de Miguel

- Marzo de 2012 -

***“And in the end the love you take
is equal to the love you make” (*)***

()The end; Abbey Road. The Beatles.*

Índice temático

Dedicatoria	x
Agradecimientos	xi
Resumen	xii
Objetivos generales	xiv
Objetivos específicos	xiv
Estructura de la Tesis	xv
<hr/>	
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1. Fuentes y agentes contaminantes de la atmósfera	2
1.1. Efectos de los óxidos de nitrógeno (NO _x) sobre el medioambiente ..	3
1.2. Regulaciones de mayor relevancia a nivel mundial	7
1.2.1. Fuentes móviles	7
1.2.2. Fuentes fijas	9
2. Estrategias para minimizar las emisiones de NO_x	9
2.1. Minimización de la generación de NO _x durante la combustión	11
2.2. Eliminación de NO _x post combustión	12
2.2.1. RCS con amoníaco (o urea)	13
2.2.2. RCS con hidrocarburos	14

2.2.3. Reducción no catalítica selectiva	15
2.2.4. Catalizadores de tres vías	15
2.2.5. Sistemas de combustión con exceso de oxígeno	16
3. Catalizadores zeolíticos para la RCS de NO_x con CH₄ y O₂ en exceso	18
3.1. Soportes zeolíticos	18
3.1.1. Zeolitas modificadas	20
3.2. Evolución histórica de los catalizadores zeolíticos para la RCS de NO _x con CH ₄	21
Bibliografía ..	32
<hr/>	
CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL	36
1. Introducción	37
2. Preparación de catalizadores	37
2.1. In-Hzeolita	39
2.1.1. In/Hzeolita: Intercambio Iónico Reductivo en Estado Sólido (IIRES)	40
2.1.2. In _x -Hzeolita: Intercambio Iónico Oxidativo (IIOx)	41
2.1.3. Intercambio iónico en solución (II)	43
2.1.4. Impregnación húmeda (IH)	44
2.2. PdIn/Hzeolita	45
2.3. LaIn/Hzeolita	46

3. Análisis de actividad catalítica	48
4. Técnicas de caracterización	51
4.1. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂)	51
4.2. Reducción a Temperatura Programada con CO (TPR-CO)	51
4.3. Oxidación a Temperatura Programada con O ₂ o NO (TPO)	52
4.4. Espectroscopia I.R	52
4.4.1. Análisis por FTIR de CO adsorbido	53
4.4.2. Análisis por FTIR de NO adsorbido	54
4.4.3. Espectroscopia FTIR en Reflectancia Difusa – Modo operando (Operando-DRIFTS)	55
4.5. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)	56
4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)	57
4.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	57
4.6.2. Análisis térmico diferencial (DTA)	58
4.7. Microscopía electrónica	59
4.7.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	60
4.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
4.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	62
4.9. Análisis textural	63
Bibliografía	65

CAPÍTULO 3: CATALIZADORES In-HZEOLITA	66
1. Introducción	67
2. Catalizadores In/HMOR: (IIRES)	68
2.1. Resultados y discusión	68
2.1.1. <i>Actividad catalítica</i>	68
2.1.2. <i>Caracterización</i>	69
2.1.2.1. <i>Adsorción de N₂</i>	69
2.1.2.2. <i>Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)</i> .	69
2.1.2.3. <i>Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)</i> .	72
2.1.2.4. <i>Análisis por FTIR de CO adsorbido</i>	74
2.1.3. <i>Mecanismo de reacción</i>	76
2.1.3.1. <i>Oxidación a Temperatura Programada (TPO)</i>	77
2.1.3.2. <i>Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂</i>	78
2.1.3.3. <i>Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂/CH₄</i>	83
2.1.3.4. <i>Estructura zeolítica y actividad</i>	85
2.1.3.5. <i>Mezcla de NO y O₂. Especies superficiales</i>	86
2.2. Conclusiones parciales	89
3. Catalizadores In_x-Hzeolita: (IIOx)	90
3.1. Resultados y discusión	90

3.1.1. Actividad catalítica	90
3.1.2. Caracterización	92
3.1.2.1. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)	92
3.1.2.2. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂) .	95
3.1.2.3. Reducción a Temperatura Programada con CO(TPR-CO)	98
3.1.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	99
3.1.2.5. Microanálisis con rayos X y mapeo de indio elemental	101
3.1.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simple (SDTA)	102
3.2. Conclusiones parciales	105
4. Catalizadores In/Hzeolita: (IH)	107
4.1. Resultados y discusión	107
4.1.1. Actividad catalítica	107
4.1.2. Caracterización	109
4.1.2.1. Análisis por FTIR de CO adsorbido	109
4.1.2.1.1. HZSM5	109
4.1.2.1.2. In _x /HZSM5	110
4.1.2.2. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂)	111
4.2. Conclusiones parciales	112
5. Conclusiones generales	113

Bibliografía	115
--------------------	-----

CAPÍTULO 4: CATALIZADORES PdIn/HZEOLITA	119
--	------------

1. Introducción	120
------------------------------	------------

2. Catalizadores PdIn/HMOR	120
---	------------

2.1. Resultados y discusión	120
-----------------------------------	-----

2.1.1. <i>Actividad catalítica</i>	120
--	-----

2.1.2. <i>Adsorción de nitrógeno</i>	123
--	-----

2.1.3. <i>Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)</i>	124
---	-----

2.1.4. <i>Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)</i>	127
--	-----

2.1.5. <i>Análisis por FTIR de CO adsorbido</i>	129
---	-----

2.1.6. <i>Análisis por FTIR de NO adsorbido</i>	135
---	-----

2.1.7. <i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	136
---	-----

2.1.8. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	139
--	-----

3. Efecto del Pd en el mecanismo de reacción	147
---	------------

3.1. Introducción	147
-------------------------	-----

3.2. Resultados y discusión	147
-----------------------------------	-----

3.2.1. <i>Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂</i>	147
---	-----

3.2.2. <i>Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂/CH₄</i>	148
--	-----

3.2.3. <i>El efecto catalítico del Pd</i>	151
3.3. Conclusiones parciales	152
4. Conclusiones generales	152
Bibliografía	154
<hr/>	
CAPÍTULO 5: ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE CATALIZADORES In/HZEOLITA	156
1. Introducción	157
2. Actividad catalítica y estabilidad de In_x/Hzeolita	159
2.1. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua	159
2.1.1. $In_{0,5}$ /HZSM5	159
2.1.2. $In_{0,5}$ /HMOR	160
2.1.3. $In_{2,0}$ /HZSM5	161
2.2. Estabilidad hidrotérmica	163
3. Actividad catalítica y estabilidad de $LaIn_{0,5}$/Hzeolita	164
3.1. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua	164
3.1.1. $LaIn_{0,5}$ /HZSM5	164
3.1.2. $LaIn_{0,5}$ /HMOR	165
3.2. Estabilidad hidrotérmica	167
4. Caracterización	169

4.1. Análisis por FTIR de CO adsorbido	169
4.1.1. $In_{0,5}/HZSM5$ y $LaIn_{0,5}/HZSM5$	169
4.1.2. $LaIn_{0,5}/HZSM5$ e $In_{0,5}/HZSM5$ usados en reacción	173
4.1.3. $In_{0,5}/HMOR$	174
4.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	176
4.2.1. $In_{0,5}/HZSM5$ y $LaIn_{0,5}/HZSM5$	176
4.2.2. $In_{0,5}/HMOR$ y $LaIn_{0,5}/HMOR$	178
5. Conclusiones generales	180
Bibliografía	181

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	184
1. Conclusiones generales	186

CAPÍTULO 7: ACTIVIDADES FUTURAS	191
--	------------

ANEXO	193
Publicaciones	194
Contribuciones a congresos y simposios internacionales publicados en actas con referato	195
Contribuciones a congresos y simposios nacionales publicados en actas con referato	196

Dedicado en primer lugar a mi “familia chica”, mis tesoros Juli y Pablito que son lo más lindo que tengo en la vida y a Vero por estar siempre a mi lado, brindándome su amor, su apoyo y comprendiendo mis locuras.

A todos los que contribuyeron a mi formación como persona, los que forjaron mi personalidad, me educaron con amor y responsabilidad y me permitieron crecer con felicidad. Por un lado, aquellos que ya no están presentes físicamente; abuelos Tito, Delia y Fichu y tía Susana. También a los que forman parte de “mi familia grande”; Papi y Mami a quienes les agradezco infinitamente su inconmesurable amor y su apoyo incondicional; a mis hermanos Leo, Eve y Caro quienes ocupan un lugar importantísimo en mi corazón; y a la abuela Edith, el tío José Luis, el tío Salva, Fede, Guille y su hermosa familia. También a mis hermanos políticos Gi, Gerard y Gustavo quienes me regalan su amistad y que junto a mis hermanos “crearon” a mis amados sobrinos: Mati, Miqui, Agus; Franqui, Toto, Vale y Cata. A mi “familia política”; mis suegros Tuti e Inés que me hacen sentir como su hijo y que han sido un respaldo invaluable en los momentos difíciles, mis cuñadas Vivi y Caro y mis sobrinos Vale y Pancho.

AGRADECIMIENTOS

Es infinita la cantidad de gente que contribuyó para que pueda alcanzar este logro. Indudablemente la mayor responsabilidad es de Laury y Cabe quienes son los que me guiaron para que la Tesis tenga una riqueza y calidad que no hubiese sido capaz de plasmar solo. También merecen ser mencionados los integrantes de la Academia de Ciencias de Hungría con quienes pudimos realizar varios trabajos conjuntos durante el transcurso del doctorado y que demostraron tener una vasta experiencia, gran profesionalidad y cordialidad. Agradezco a Silvia, Fernanda y Alicia por su ayuda en la realización e interpretación de los resultados de XPS, a Claudio por su asistencia continua y a Elsa por su ayuda con el idioma Inglés.

Además de ellos, me parece oportuno agradecer a los integrantes de Fisicoquímica ya que absolutamente todos me brindaron un afectuoso trato y se mostraron siempre dispuestos a ayudarme y aconsejarme. Cronológicamente, quiero agradecer a Leti y Ceci que fueron las primeras en compartir su tiempo y sus conocimientos cuando recién ingresé al grupo y me hicieron sentir cómodo durante mi adaptación al mundo de la investigación. También quiero recordar en estas líneas a Euge y Lea que, como pasantes, se mostraron siempre muy dispuestos a ayudar y con los que he pasado “horas de trabajo” muy placenteras. Quiero agradecer a “la eminencia” Juanma por su amistad y por hacerme partícipe de parte de su trabajo y contribuir con mi formación. Hablando de amistad, son muchos a los que considero “mis amigos de la Facu” y deseo darles las gracias por su afecto: Juampi C, Tío Coapi, Leti, Sole, Beti y Lea. También a Rami, Nando, Nico, Albana, María Laura, Leo, Caro, Eze, John, Ana, Nadia, Ale y Charly el mexicanote quienes siempre fueron muy cordiales y amables conmigo. Para los mas viejitos (Flaca, Laura, Eduardo, Alicia, Vivi, Beti P., Adolfo e Inés), no tengo más que palabras de agradecimiento por haberme permitido mantener un trato muy cercano a pesar de no tener demasiadas actividades laborales en común.

Finalmente, agradezco a la Facultad de Ingeniería Química de la UNL, la ANPCyT y CONICET por brindarme toda su estructura y aporte financiero posibilitando la realización del doctorado.

RESUMEN

En la actualidad es intensa la labor científica por la búsqueda de fuentes alternativas de energía, pero hasta el momento siguen siendo los combustibles fósiles la principal opción para generar potencia. Su creciente alcance ha obligado a que se establezcan normas cada vez más estrictas respecto a las emisiones de gases nocivos en favor de la conservación del medioambiente. El control de las emisiones de óxidos de nitrógeno formados durante la combustión en motores y centrales eléctricas es uno de los más rigurosos. En condiciones de combustión pobre (alta relación aire/combustible) las plantas de energía de gas natural de pequeño tamaño o los motores de combustión tienen bajo consumo de combustible logrando menos costos adicionales, sin embargo, el tratamiento de los NO_x emitidos en estos casos es un problema que aún no está totalmente resuelto. Especialmente porque los métodos comerciales actuales no son del todo efectivos, es el caso de los catalizadores de tres vías que no funcionan en condiciones pobres y del uso de amoníaco para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO que no resulta práctico para la combustión a pequeña escala debido a su toxicidad. En este sentido, la propuesta de reducir los NO_x con diferentes tipos de hidrocarburos sobre catalizadores zeolíticos o a base de óxidos ha dado resultados prometedores.

Con este marco de interés, es decir intentar hallar catalizadores capaces de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno con hidrocarburos, se presenta esta Tesis en la que se proponen diferentes catalizadores en base a zeolitas modificadas con Pd e In para reducir catalíticamente estos óxidos con metano en presencia de exceso de oxígeno.

Se estudiaron catalizadores zeolíticos a los que se le incorporaron metales activos utilizando diferentes técnicas: intercambio iónico reductivo en estado sólido, impregnación húmeda, intercambio iónico en solución e intercambio iónico oxidativo de zeolitas impregnadas.

El sistema catalítico PdIn/Hzeolita (Mordenita y HZSM5) se estudió para interpretar el mecanismo de la reacción y el rol de las especies superficiales mediante el uso de diversas técnicas de caracterización, incluidas experiencias *in situ*. Se analizaron las modificaciones en las características y distribución de

las especies activas de los sólidos cuando son sometidos a condiciones de reacción.

La estabilidad hidrotérmica de los sistemas zeolíticos es un aspecto que también se contempló en esta Tesis. Con el fin de mejorarla, se incorporó La a la estructura zeolítica, preparándose LaIn/Hzeolita (HMordenita y HZSM5). Estas formulaciones se evaluaron durante 25 horas en corriente reaccionante con alto contenido de agua y elevada velocidad espacial a 500°C. En este trabajo de Tesis las técnicas de caracterización aplicadas involucran: desorción a temperatura programada de NO; estudios de adsorción estática y análisis FTIR utilizando como moléculas sonda CO y NO; reducción a temperatura programada con H₂ o CO; oxidación a temperatura programada con O₂ y NO; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; difracción de rayos X; microscopía electrónica (TEM y SEM); determinación de area BET; análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial (TGA-DTA) y espectroscopia DRIFTS *in situ* (Operando-DRIFTS). Con esta batería de técnicas de caracterización, junto a los resultados catalíticos, se ha logrado relacionar el comportamiento en condiciones de reacción de las formulaciones propuestas con las especies identificadas en la estructura de los catalizadores.

OBJETIVOS GENERALES

Esta Tesis tiene como objetivo la búsqueda de nuevos materiales catalíticos capaces de aportar a la purificación de gases contaminantes provenientes de fuentes de combustión, en especial la eliminación de óxidos de nitrógeno a partir de su reducción catalítica selectiva con metano y oxígeno en exceso. Se propone aplicar y estudiar diferentes métodos de preparación de catalizadores sobre diferentes soportes zeolíticos modificados con cationes metálicos que contribuyan tanto a mejorar el desempeño catalítico como así también su estabilidad con el transcurso del tiempo (alto contenido de agua y elevada temperatura).

Dentro de los objetivos generales se plantea estudiar la incidencia de las diferentes técnicas de incorporación de uno o dos cationes metálicos sobre las estructuras zeolíticas, sobre su actividad, selectividad y estabilidad para la reducción catalítica selectiva de NO con metano y oxígeno en exceso. También se propone analizar comparativamente los catalizadores mono y bimetálicos en cuanto a la actividad y a las especies activas presentes.

La secuencia de trabajo involucra las etapas de preparación, en base a metodologías publicadas en revistas científicas, y la etapa de evaluación catalítica. Se analizará tanto la actividad de los sólidos como su selectividad y su estabilidad bajo condiciones de reacción. Simultáneamente, durante el desarrollo de ambas etapas se aplicarán diversas técnicas de caracterización para determinar las especies presentes, de manera de comprender las razones del comportamiento catalítico observado en cada sólido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar catalizadores basados en zeolitas modificadas con diferentes cationes activos (In, Pd, La) mediante diferentes técnicas de preparación.
2. Caracterizar la estructura y las especies activas de los sólidos.
3. Evaluar los sistemas catalíticos preparados para la reacción test: reducción de NO con CH₄ estudiando la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores.

4. Analizar posibles mecanismos de reacción mediante el estudio de las especies intermediarias de reacción con técnicas *in situ*.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

En el capítulo 1 se desarrolla una introducción detallando las causas que motivaron la realización de esta Tesis y se describen los avances reportados hasta la fecha. Se hace una revisión bibliográfica de los aspectos generales de las zeolitas utilizadas como soporte catalítico y se describen los resultados de trabajos directamente relacionados con el tema en cuestión.

En el capítulo 2 se exponen los diferentes métodos de preparación de los catalizadores; las condiciones de reacción utilizadas para la evaluación de la actividad, selectividad y estabilidad; y se realiza una descripción general de cada una de las técnicas de caracterización usadas.

El estudio realizado sobre el desempeño catalítico de catalizadores monometálicos In-HMOR e In-HZSM5 se desarrolla en el capítulo 3. Allí se estudia el comportamiento de dichos sólidos cuando se modifican diferentes variables, entre ellas: i) carga de Indio, ii) soporte zeolítico, iii) tratamiento térmico de las muestras, y iv) método de preparación. También se caracterizan los sólidos *in situ* y se propone un mecanismo de reacción.

En el capítulo 4 se presentan los catalizadores bimetálicos PdIn/HMOR y PdIn/HZSM5 con diferentes contenidos de In. Aquí se estudia la contribución de ambos elementos (Pd, In) para la conversión de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular con CH₄. La incorporación del indio se realiza por Intercambio Iónico Reductivo en Estado Sólido (IIRES). Se analiza también el comportamiento de los sólidos cuando son sometidos a condiciones de reacción, caracterizando las especies presentes. Por último se realiza un estudio de los mecanismos de reacción involucrados en estos catalizadores.

El capítulo 5 está dedicado al estudio de la estabilidad hidrotérmica de sistemas monometálicos In/HMOR e In/HZSM5 y se analiza si la adición de lantano a la formulación resulta en una mejora de la estabilidad de los sólidos seleccionados. También se estudia el efecto de diferentes soportes zeolíticos y

se relaciona el comportamiento catalítico de los sólidos (actividad, selectividad y estabilidad) con la presencia de las especies detectadas mediante la aplicación de variadas técnicas de caracterización.

En el capítulo 6 se exponen las conclusiones finales a las que se ha arribado en base a los resultados obtenidos y se hace hincapié en los logros alcanzados durante el desarrollo de la Tesis. Finalmente, en el capítulo 7 se remarcan los temas de interés a profundizar en trabajos futuros.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- 1. Fuentes y agentes contaminantes de la atmósfera*
- 2. Estrategias para minimizar las emisiones de NO_x*
- 3. Catalizadores zeolíticos para la RCS de NO_x con CH₄ y O₂ en exceso*

La República Argentina, como país en desarrollo y con aproximadamente el 0,6 por ciento del total de las emisiones mundiales, no está obligada a cumplir las metas cuantitativas fijadas por la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en el Protocolo de Kioto del 11 de diciembre de 1997. Pese a ello, en 2001 ratificó el acuerdo a través de la ley nacional 25.438. En consecuencia, su condición de país adherente hace que deba comprometerse con la reducción de emisiones o, al menos, con su no incremento.

INTRODUCCIÓN

1. FUENTES Y AGENTES CONTAMINANTES DE LA ATMÓSFERA

Entre las principales fuentes de contaminación atmosférica provenientes de procesos que involucran la combustión de hidrocarburos, se pueden citar:

- Las industrias químicas y petroquímicas.
- Las centrales generadoras de energía.
- El transporte automotor.

Los gases efluentes resultantes de dichos procesos presentan habitualmente sustancias nocivas entre las que se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO, CO₂), hidrocarburos no quemados (C_xH_y) y partículas de hollín, que tienen efectos negativos sobre la salud del hombre y el equilibrio ecológico.

En consecuencia, y dado el sostenido crecimiento poblacional e industrial, el aumento del parque automotor y la vigencia de los combustibles fósiles para la

generación de energía, las normas establecidas a nivel mundial son cada vez más estrictas, las concentraciones permitidas en los efluentes gaseosos son reducidas y los controles más rigurosos. Esto promueve la búsqueda de tecnologías que generen menos emisiones nocivas o nuevas alternativas de generación energética [1].

En particular, los compuestos reactivos de nitrógeno (CRN) como NO, NO₂, NH₃, y HNCO, son una amenaza importante para la salud de las poblaciones ya que son precursores de la formación de contaminantes secundarios en el aire (aerosoles) además de ser componentes del material particulado. Adicionalmente, son altamente tóxicos en elevadas concentraciones y participan en el desarrollo de enfermedades crónicas, principalmente en el sistema pulmonar. El transporte a larga distancia de los CRN y posterior deposición conduce al aumento de especies nitrogenadas en ambientes sensibles al nitrógeno (eutrofización) [2,3].

Dentro de las emisiones a la atmósfera, los óxidos de nitrógeno (NO_x) son uno de los agentes nocivos más relevantes para el medio ambiente. En la combustión, los principales NO_x formados son el monóxido de nitrógeno (NO), el dióxido de nitrógeno (NO₂) y el óxido nitroso (N₂O) que es un importante gas de efecto invernadero. Generalmente el principal componente en los gases de escape es el NO aunque en condiciones de combustión en exceso de oxígeno también se forma NO₂.

1.1. Efectos de los óxidos de nitrógeno (NO_x) sobre el medioambiente

Los NO_x tienen la capacidad de generar contaminantes secundarios cuando interactúan con otros contaminantes primarios como carbonilos, radicales alcohol, etc, que provienen de la quema de combustibles fósiles en fuentes fijas como; las calderas industriales, las plantas de energía, los hornos para incineración de residuos, los gasificadores, los motores y las turbinas de gas; o de la descomposición de un gran número de productos orgánicos por la luz y/o los microorganismos. Además, en presencia de oxígeno, el NO se oxida muy

rápidamente a NO_2 , que participa en la formación de la lluvia ácida y el smog fotoquímico.

Es conocido que las sustancias fluorcarbonadas son las principales cuasantes del debilitamiento de la capa de ozono, sin embargo, los óxidos de nitrógeno también aportan a este efecto de consumo de O_3 generando en ambos casos productos cancerígenos. A continuación se resumen y describen los principales efectos nocivos causados por los NO_x .

Lluvia ácida. La lluvia ácida se forma generalmente en las nubes altas donde los NO_x reaccionan con el agua y el oxígeno, formando una solución diluída de ácido nítrico. La radiación solar aumenta la velocidad de esta reacción.



La lluvia, la nieve, la niebla y otras formas de precipitación arrastran estos contaminantes hacia las partes bajas de la atmósfera, depositándolos sobre las hojas de las plantas, los edificios, los monumentos y el suelo. También ocasiona la acidificación del agua, perturbando el ecosistema de ríos, lagos y lagunas y alterando el equilibrio ecológico de los mismos.

Formación de smog fotoquímico. Los hidrocarburos presentes en el aire contaminado (C_xH_y) no reaccionan entre ellos mismos bajo la acción de las radiaciones solares, ni siquiera en un grado muy pequeño, pero muestran una alta reactividad hacia las especies intermedias, como los peróxidos RO_2 . Estas especies reaccionan con los contaminantes primarios, NO , NO_2 , O_3 y C_xH_y , de acuerdo a mecanismos parcialmente conocidos. El complejo fotoquímico $\text{C}_x\text{H}_y - \text{NO}_x - \text{O}_x$ se forma durante las interacciones entre los C_xH_y en el ciclo fotoquímico del NO . La mezcla de productos generados se llama "smog fotoquímico" y contiene O_3 , CO , peroxiacetilnitratos, alquil nitratos, cetonas, etc.

El ciclo fotoquímico comienza con la disociación del NO_2 por acción de la radiación solar:



Luego se produce la formación de ozono según:



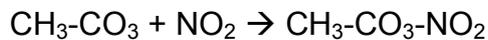
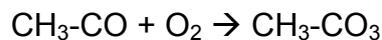
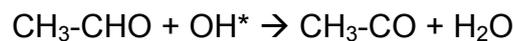
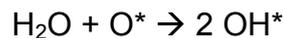
Finalmente el O_3 reacciona con NO para dar nuevamente el NO_2



hasta que se alcanza el equilibrio dinámico



La presencia de hidrocarburos altera dicho equilibrio produciéndose aldehídos, cetonas y nitratos como el peroxiacetil nitrato (PAN) por intermedio de radicales OH^* .



Como consecuencia del smog se producen sobre las personas efectos adversos tales como daño al tejido de los pulmones y reducción de la función pulmonar. También perjudica a la vegetación disminuyendo el rendimiento de cosechas.

Calentamiento global. El óxido nitroso (N_2O) es un gas de efecto invernadero que se acumula en la atmósfera junto a otros gases y causa un gradual incremento de la temperatura terrestre. Esto trae aparejado cambios adversos en el hábitat de las plantas, animales y seres humanos.

Producción de químicos tóxicos. Los NO_x reaccionan rápidamente en el aire con sustancias orgánicas y ozono para formar una variedad de productos tóxicos, algunos de los cuales pueden causar mutaciones biológicas. Ejemplos de estos químicos incluyen radicales nitratos, nitroarenos y nitrosaminas.

A modo de esquema, en la Figura 1.1 se presentan los efectos nocivos antes descriptos. Por dichas alteraciones al medioambiente y sus consecuencias directas sobre los seres vivos, resulta imprescindible profundizar el estudio de la mitigación de las emisiones de óxidos de nitrógeno formados por el uso de combustibles fósiles.

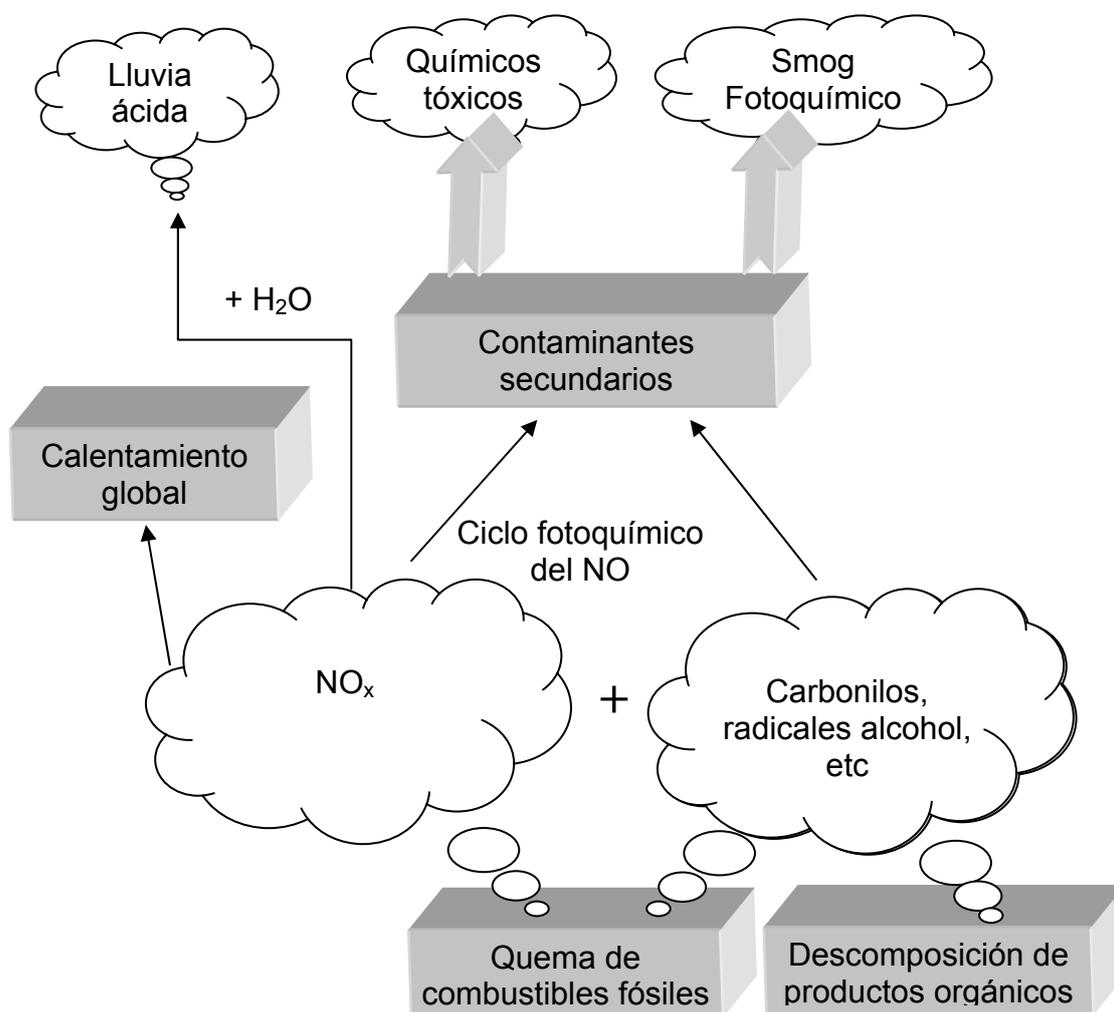


Figura 1.1: Efectos nocivos causados por los NO_x .

Figura 1.1. Efectos nocivos causados por los NO_x .

1.2. Regulaciones de mayor relevancia a nivel mundial

1.2.1. Fuentes móviles

Las emisiones de gases tóxicos provenientes de automóviles son predominantes en las ciudades, en donde generan mayor riesgo en los seres humanos. Las limitaciones más estrictas de las emisiones nacieron principalmente en Estados Unidos [4-5] (en particular el estado de California), la Unión Europea y Japón donde las regulaciones han sido impuestas de manera taxativa. El resto de los países adoptó las determinaciones implementadas por la Unión Europea y Estados Unidos casi sin modificaciones pero con un pequeño retraso en el tiempo.

La implementación de normas restrictivas en los países de Europa se realizó de manera progresiva, comenzando con la etapa conocida como Euro 1 hasta la actualidad en donde está en vigencia la norma Euro 5 desde 2009. La legislación contempla tanto la calidad de los combustibles empleados como el seguimiento de los sistemas de postratamiento, los que requieren un sistema de diagnóstico en el mismo vehículo. En este sentido el primer método, aplicado desde 1996 en Estados Unidos y desde 2000 en la Unión Europea, para eliminar simultáneamente los NO_x , H_xC_y y CO en automóviles fue el catalizador de tres vías (TWC).

En la Tabla 1.I se listan los límites permitidos por la Unión Europea para las emisiones de CO, hidrocarburos no quemados (C_xH_y), óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado (PM) de los motores diesel y nafteros de vehículos de pasajeros. Se detallan los valores establecidos para las distintas fases de la norma (Euro 1 a Euro 6) y el año de implementación de cada una [6].

Tabla 1.I. Emisiones límites establecidas por la Unión Europea para vehículos de menos de 2500 Kg.

Año	1992	1996 ^a	1996	2000	2005	2009 ^b	2011 ^c	2014
	<i>Motores Diesel</i>							
Norma Euro	1	2 DI	2 IDI	3	4	5a	5b	6
CO (g/Km)	2,72	1,00	1,00	0,64	0,50	0,50	0,50	0,50
C _x H _y (g/Km)	-	-	-	-	-	-	-	-
NO _x (g/Km)	-	-	-	0,50	0,25	0,18	0,18	0,08
C _x H _y + NO _x (g/Km)	0,97	0,90	0,70	0,56	0,30	0,23	0,23	0,17
MP* (g/Km)	0,14	0,08	0,10	0,05	0,025	0,005	0,005	0,005
	<i>Motores Nafteros</i>							
Norma Euro	1	2	3	4	5	6		
CO (g/Km)	2,72	2,20	2,30	1,00	1,00	1,00		
C _x H _y (g/Km)	-	-	0,20	0,10	0,10	0,10		
NO _x (g/Km)	-	-	0,15	0,08	0,06	0,06		
C _x H _y + NO _x (g/Km)	0,97	0,50	-	-	-	-		
MP* (g/Km)	-	-	-	-	0,005	0,005		

DI: Inyección Directa; IDI: Inyección Indirecta. * Material Particulado.

^a A partir de 1999 los límites permitidos para DI son los que se definieron para IDI

^b A partir de 2011 para todos los modelos.

^c A partir de 2013 para todos los modelos.

Claramente se puede observar que con el transcurrir de los años se hace especial hincapié en la necesidad de disminuir la emisión de NO_x, siendo el

límite permitido en el año 2000 de 0,5 g/Km y en el año 2014 de 0,08 g/Km, lo que resulta una disminución del 84% del límite de tolerancia establecido.

En la Tabla 1.II se resumen los valores adoptados en Argentina [7], donde desde 2004 las normas están basadas en las regulaciones europeas.

Tabla 1.II. Emisiones límites adoptadas en Argentina.

Año	1994	1996	1998	2000	2004	2007 ^a	2009 ^b
	<i>Motores Diesel</i>						
CO (g/Km)	24,0	12,0	6,2	2,0	Euro 2	Euro 3	Euro 4
C _x H _y (g/Km)	2,10	1,20	0,50	0,03	Euro 2	Euro 3	Euro 4
NO _x (g/Km)	2,00	1,40	1,43	0,60	Euro 2	Euro 3	Euro 4
MP* (g/Km)	-	0,373	0,160	0,124	Euro 2	Euro 3	Euro 4

^aPara los vehículos nuevos; a partir de 2009 para todos los modelos.

^bPara los vehículos nuevos; a partir de 2011 para todos los modelos.

* Material Particulado.

1.2.2. Fuentes fijas

Japón fue el primer país que estableció normas para las emisiones de plantas de energía y a mediados de los 80's Alemania siguió sus pasos. Posteriormente otros países adoptaron dichas regulaciones y se comenzó a trabajar intensamente en el desarrollo y optimización de los quemadores en calderas.

Por otra parte, se han establecido restricciones especiales para determinadas plantas químicas tales como las productoras de ácido nítrico que emiten NO_x.

2. ESTRATEGIAS PARA MINIMIZAR LAS EMISIONES DE NO_x

Durante la combustión, los NO_x se pueden formar mediante varios caminos de reacción entre O₂ molecular y N₂ presentes en el aire o nitrógeno del combustible. Si se alcanza el equilibrio termodinámico a temperaturas inferiores a 700 °C, en teoría no se observarían cantidades apreciables de NO_x sino

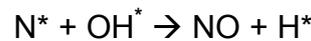
principalmente N_2 . En la práctica esto no sucede debido a la lenta descomposición de NO a N_2 y O_2 , detectándose una considerable concentración de NO_x en los gases de escape de calderas y motores.

Los mecanismos para la formación de los NO_x se dividen en tres categorías:

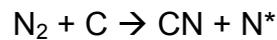
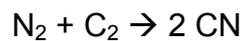
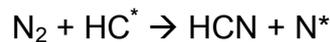
1. Mecanismo térmico: la formación de NO_x térmico requiere altas temperaturas para disociar la molécula estable de N_2 por el mecanismo Zeldovich donde la energía de activación de la primer etapa limita el comienzo de la reacción.



Cuando la temperatura es superior a 1300 °C la cantidad de oxígeno atómico es más alta y se favorece la formación de NO por este mecanismo. Los radicales OH^* puede actuar como oxidante en mezclas ricas en combustible.



2. Mecanismo Prompt: se produce en condiciones ricas en combustible, donde el N_2 reacciona con radicales hidrocarburos (HC^*).



3. Mecanismo Fuel- NO_x : la formación por el mecanismo Fuel- NO_x se origina por la oxidación en fase gas de los compuestos nitrogenados volátiles y es independiente de la temperatura de llama.

El mecanismo térmico es el que predomina en motores y calderas alimentados con diesel, nafta o gas; mientras que en plantas de energía alimentadas con carbón la principal ruta de formación de NO_x es mediante el

Fuel-NO_x. La concentración local de oxígeno tiene un papel crucial en dicha formación.

Existen diversas estrategias para atacar el problema de las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera, siendo uno de los posibles modos de clasificación la siguiente:

- 1) Minimización de la generación de NO_x durante la combustión.
- 2) Eliminación de NO_x post combustión.

2.1. Minimización de la generación de NO_x durante la combustión

En base a los tres mecanismos de formación de NO_x antes descritos, un modo de reducir las emisiones de los mismos es minimizando su formación a través de la modificación de la combustión propiamente dicha. Esta tecnología es aplicable fundamentalmente en la reducción de las emisiones de NO_x de fuentes fijas. Según las diferentes estrategias empleadas podemos clasificar a los métodos en:

- Optimización del diseño del quemador (quemadores de bajo NO_x) realizando la combustión por etapas. Este control se logra a través de características de diseño que regulan la distribución aerodinámica y la mezcla del combustible y el aire.
- Control de la estequiometría de llama regulando la relación combustible/aire suministrado (bajo exceso de aire).
- Incorporación de accesorios al sistema de combustión (ingreso de aire secundario, reducción de potencia, requemado de gases).

Mediante las últimas dos alternativas mencionadas se pretende reducir la temperatura de la llama y la consecuente formación de NO_x térmico. La primera de ellas consiste en suministrar a la cámara de combustión menos aire en exceso que lo normal. La segunda técnica utiliza quemadores convencionales para introducir el combustible y cantidades subestequiométricas de aire de

combustión (aire primario). El resto del aire para la combustión se introduce a cierta distancia de la cámara de combustión a través de puertos aéreos de sobrefuego. Otra alternativa aplicable consiste en la recirculación de gases de combustión que se basa en el reciclaje de parte de los gases fríos a la zona de combustión primaria.

2.2. Eliminación de NO_x post combustión

Dentro de las diferentes posibilidades de postratamiento de los NO_x generados durante la combustión, se pueden mencionar:

- Reducción Catalítica Selectiva de NO_x (RCS).
- Reducción No Catalítica Selectiva de NO_x (RNCS).
- Reducción Catalítica No Selectiva de NO_x (RCNS).
- Descomposición de NO.
- Reducción en fase homogénea.

Para el caso de la RCS, la selección de los diferentes gases reductores está lógicamente asociada a cuestiones de practicidad y aplicabilidad, siendo los más comunes:

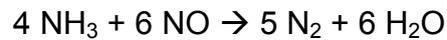
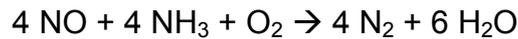
1. Amoníaco, típico de las plantas químicas industriales y las estaciones fijas de energía.
2. CO y/o hidrógeno, típico del control de la contaminación emitida por automóviles.
3. Hidrocarburos, en particular metano, un método que aún no ha llegado a ser desarrollado y que apunta a su aplicación tanto para fuentes fijas y móviles alimentadas con gas natural.

Los primeros métodos comerciales de postratamiento fueron implementados en los 70's tanto para fuentes fijas como para fuentes móviles. Para reducir las emisiones de NO_x en plantas de energía se recurrió a la RCS con amoníaco mientras que para los motores nafteros que operan en condiciones casi estequiométricas se utilizan los catalizadores de tres vías (TWC). En estos

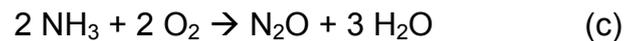
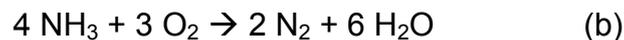
últimos, se reduce no sólo la concentración de NO_x sino también la de CO y C_xH_y (RCNS).

2.2.1. RCS con amoníaco (o urea)

Esta tecnología fue durante mucho tiempo la mejor alternativa para fuentes fijas alimentadas con oxígeno en exceso. Las reacciones globales que ocurren son:

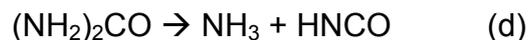


Entre los inconvenientes de este método, se puede mencionar que a bajas temperaturas las reacciones son cinéticamente lentas y por otro lado, a altas temperaturas ($>400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) la oxidación (a) y descomposición de amoníaco (b) evitan la RCS en los catalizadores de vanadia. También, la descomposición de NH_3 a nitrógeno es una reacción indeseada desde el punto de vista de la economía del agente reductor. Por último la formación de N_2O (c) puede proceder parcialmente a partir de la reacción entre dos moléculas de amoníaco.



La otra posibilidad de formación del N_2O es a través de la reducción parcial de NO, que es promovida por sitios activos metálicos y reducidos.

En la actualidad, en Europa está en vigencia una variante de este método aplicada en automóviles alimentados con diesel que consiste en una solución de urea al 32% en agua como agente reductor. La urea a partir de termólisis e hidrólisis produce amoníaco para las reacciones de RCS.



Estas reacciones proceden térmicamente a $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ si el tiempo de residencia es alto y la mezcla es buena. La formación de amoníaco se puede

mejorar mediante un catalizador que controle la hidrólisis de HNCO de modo de minimizar las reacciones (a)-(c).

2.2.2. RCS con hidrocarburos

Actualmente, existe un marcado interés de reemplazar el amoníaco por gas natural u otros hidrocarburos, debido a que el amoníaco es más costoso y presenta problemas de almacenamiento y manejo. La reducción catalítica selectiva de NO_x en exceso de oxígeno usando hidrocarburos como agentes reductores, se encuentra en etapa de desarrollo. Esta tecnología no sólo sería aplicable en fuentes estacionarias, sino también en fuentes móviles. En este último caso, se favorecería la implementación de motores que operan con mayor eficiencia en el uso del combustible. Esto conduciría a una disminución de las emisiones globales de CO₂, causantes del efecto invernadero, y al mismo tiempo se evitarían las emisiones de NO_x e hidrocarburos no quemados.

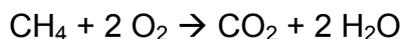
El 95% de las emisiones de NO_x en sistemas de combustión corresponden a NO. Desde el punto de vista termodinámico, este compuesto es inestable:



Sin embargo, la reacción de descomposición se inhibe debido a la alta energía de activación. Además, a pesar de que el NO posee un electrón desapareado, presenta gran estabilidad. Por lo tanto, se requiere un catalizador para bajar la energía de activación y debilitar el enlace N-O a fin de facilitar la descomposición. Además, los sistemas más activos para la descomposición de NO son inhibidos por el oxígeno contenido en los gases de alimentación o desprendido en la descomposición. Para remover el oxígeno superficial se requieren altas temperaturas de reacción y/o gases reductores. Por estas razones, se ha encontrado más viable la reducción catalítica selectiva con agentes reductores. Cuando el agente reductor es metano la reacción deseada es:



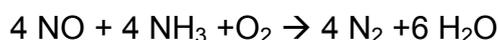
mientras que la reducción no selectiva conduce a la oxidación de metano sin la producción de nitrógeno, según:



Este método de eliminación de NO_x es el que se estudia en esta Tesis y se expresan mayores detalles sobre la evolución histórica de los catalizadores estudiados en el transcurso de este capítulo.

2.2.3. Reducción no catalítica selectiva

Es un proceso de eliminación de NO_x en forma térmica donde ocurren las mismas reacciones que en el proceso catalítico a 200-500 °C. Los óxidos de nitrógeno reaccionan con amoníaco o urea ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) para producir N_2 y H_2O , siendo la temperatura óptima de conversión entre 870–1200 °C. Las reacciones simplificadas son:



A pesar de que la reacción es llamada selectiva, la selectividad no es tan buena como en la RCS por la alta velocidad de oxidación del NH_3 y se necesita una relación NH_3/NO_x alta para alcanzar conversiones del orden del 70 %.

En la práctica surgen problemas asociados a la mezcla incompleta del NH_3 con el flujo de gases calientes y a dificultades con el control de la temperatura. Si la temperatura es muy alta se producirá NO_x a partir de la oxidación del amoníaco y si es muy baja puede producirse la liberación del mismo sin reaccionar con los consiguientes problemas ambientales.

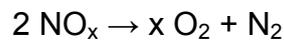
2.2.4. Catalizadores de tres vías

Esta técnica no requiere la inyección de un agente reductor, ya que utiliza un catalizador constituido por una mezcla especial que promueve la reducción simultánea de los NO_x , y la eliminación de los hidrocarburos no quemados y el

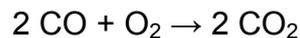
CO. Es efectivo para relaciones aire/combustible cercanas a la estequiométrica y opera en un rango de temperatura de 350–800 °C con una conversión típica de 80 a 95%.

La tecnología consta de tres metales activos; platino (Pt), rodio (Rh) y paladio (Pd) sobre un soporte poroso que contiene alúmina, óxido de cerio y estabilizadores térmicos; soportados en monolitos metálicos o cerámicos. Las reacciones simultáneas que se producen son:

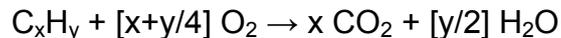
Reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y oxígeno:



Oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono:



Oxidación de hidrocarburos no quemados a dióxido de carbono y agua:



Esta tecnología no es efectiva en las condiciones de operación de motores diesel ya que el exceso de aire inhibe la reducción de los NO_x.

2.2.5. Sistemas de combustión con exceso de oxígeno

Existen diversas razones que invitan a desarrollar un nuevo sistema de RCS con exceso de oxígeno. Entre ellas podemos citar:

1. La actual tecnología de catalizadores de tres vías que utiliza condiciones casi estequiométricas es incapaz de cumplir con las regulaciones futuras en Europa, Estados Unidos y Japón. Particularmente, los motores que operen con alta relación aire/combustible serán deficientes en lo que refiere al límite establecido para las emisiones de NO_x.

2. Hasta principios de los 90's era ampliamente aceptado que en atmósfera oxidante la única tecnología efectiva para la eliminación de los NO_x era la reducción catalítica selectiva con amoníaco. Esta alternativa es aplicable en la actualidad en fuentes fijas pero no lo es en sistemas de pequeña escala o

fuentes móviles donde los aspectos económicos y de manipulación lo tornan inviable.

3. Los motores de combustión contribuyen significativamente al consumo de combustibles fósiles y consecuentemente a las emisiones de CO_2 . La conciencia respecto al cambio climático y su relación con el CO_2 acumulado en la atmósfera y el calentamiento global resaltan la necesidad de disminuir el consumo de combustible. La combustión con exceso de oxígeno propia de motores diesel y motores de combustión de alta relación aire/combustible incrementa significativamente la eficiencia del combustible y por ende disminuye la generación de CO_2 . La aplicabilidad de esta tecnología, desde un punto de vista ambiental implica la minimización de los contaminantes atmosféricos tóxicos, sobre todo las emisiones de óxido nítrico. En los motores diesel se ha logrado dicho fin mediante la utilización de una solución de urea, mientras que por el momento no se ha podido incorporar al mercado una alternativa comercial que cumpla con las exigencias medioambientales para los motores alimentados con una relación aire/nafta elevada.

4. Los límites de emisiones más estrictos han creado una demanda de nuevos métodos de reducción de NO_x que puedan operar sin amoníaco en condiciones de exceso de oxígeno. En ese sentido la RCS con hidrocarburos es una alternativa interesante que aún no ha logrado ser implementada comercialmente. En dichas condiciones (alta relación aire/combustible) se lograría economizar combustible, siendo una tecnología prometedora que mantiene vigente el interés de los especialistas en catálisis heterogénea desde hace más de veinte años.

Teniendo en cuenta las necesidades tecnológicas antes enumeradas, la reducción de NO_x con hidrocarburos no quemados es una de las alternativas que podría satisfacer las restricciones medioambientales. Dentro de la RCS de NO_x mediante hidrocarburos en presencia de exceso de O_2 , el CH_4 resulta un reductor efectivo sobre catalizadores específicos. Esta tecnología puede ser potencialmente aplicable para el control de calderas y motores alimentados con gas natural (GNC) en donde metano es el componente principal, como también

en diversos campos de la industria y el transporte, tales como plantas de energía, calderas industriales, motores de combustión, etc.

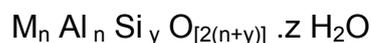
3. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS PARA LA RCS DE NO_x CON CH₄ Y O₂ EN EXCESO

3.1. Soportes zeolíticos

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido. Se pueden considerar como tetraedros TO₄ (T=Si, Al) que forman un sistema tridimensional compartiendo un átomo de oxígeno.

Poseen propiedades de tamices moleculares debido a la existencia de un sistema de cavidades y de canales de dimensiones moleculares [8-11]. Las cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na⁺, K⁺, etc) y pueden retener moléculas huéspedes removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales).

Presentan la siguiente fórmula general:



Donde *M* es un catión de valencia *n*.

Las zeolitas se utilizan en numerosas aplicaciones industriales tales como procesos de adsorción y separación, como agente desecante, como aditivo para detergentes, en el tratamiento de desechos y residuos nucleares, como suplemento alimentario para animales, en aditivos para suelos, etc. Sin embargo, las aplicaciones más interesantes de estos materiales están relacionadas con la catálisis ya que se emplean ampliamente como catalizadores en la industria del petróleo, principalmente en procesos de craqueo catalítico, alquilación e isomerización de hidrocarburos, siendo por ello materiales de alto impacto tecnológico [12].

Las razones por las que resultan de interés en catálisis se deben a las siguientes características:

- 1) Grandes áreas superficiales y alta capacidad de adsorción en su sistema de canales.
- 2) Las propiedades de adsorción pueden controlarse al punto que pueden tornarse sólidos hidrofílicos o hidrofóbicos.
- 3) Es posible generar sitios ácidos en la red cristalina y su fuerza y concentración puede controlarse para una determinada aplicación.
- 4) Las dimensiones de los canales y de las cavidades (3-13 Å) están en un intervalo típico de las dimensiones de las moléculas orgánicas, posibilitando su aplicación como tamices moleculares en la separación de hidrocarburos y otras moléculas.
- 5) Presentan selectividad de forma a los reactivos, productos y/o estados de transición debido a los sistemas de canales, lo que evita o minimiza la formación de subproductos indeseables.
- 6) Poseen buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización en procesos químicos.
- 7) Poseen capacidad de intercambio iónico (por intercambio completo o parcial de los cationes M^{n+})

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros $[SiO_4]$ y $[AlO_4]$ unidos a través de los vértices formando puentes de oxígeno no lineales, originando una gran variedad de estructuras.

El tamaño de las cavidades de las zeolitas está determinado por el número y arreglo espacial de enlaces de tipo T-O-T (T=Si o Al) necesarios para formar los poros. En relación al tamaño de los poros, pueden clasificarse de la siguiente manera: de poros pequeños (anillos conformados por 6 a 8 unidades T-O-T), de poros medianos (anillos con 10 unidades) y de poros grandes (de 12 unidades).

El modo de conexión de los poros que conduce a la formación de canales, puede producirse en una, dos o tres dimensiones. Esta propiedad es especialmente importante para la difusión de reactivos y productos.

El número de tetraedros $[AlO_4]$ varía en un amplio rango y se expresa comúnmente en términos de la relación Si/Al o bien como la relación sílice/alúmina (SiO_2/Al_2O_3). Los tetraedros de $[AlO_4]$ pueden estar unidos sólo a los de $[SiO_4]$, por lo tanto la relación Si/Al mínima posible es igual a uno.

Se conocen cerca de 40 zeolitas naturales y 150 sintetizadas. Las ventajas de éstas últimas es que pueden producirse en fases puras y uniformes y además obtenerse estructuras que no aparecen en la naturaleza.

Las particularidades anteriores han llevado a que las zeolitas se comporten como excelentes catalizadores. El fenómeno estérico, la posibilidad de intercambiar cationes con un grado de dispersión atómico y las características electrónicas de interacción de la estructura, les otorgan características catalíticas únicas con posibilidades de aplicación muy variadas.

3.1.1. Zeolitas modificadas

En la Figura 1.2 se muestran tetraedros del tipo TO_4 , donde T representa un átomo de silicio o aluminio unidos entre sí por un átomo de oxígeno. Como el aluminio es trivalente, cuando reemplaza en la red al silicio tetravalente, el tetraedro queda con carga negativa, la cual es neutralizada por un catión.

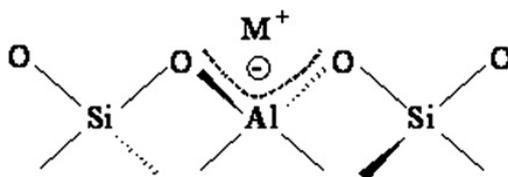
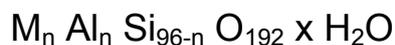


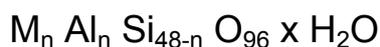
Figura 1.2. Compensación de carga en un tetraedro de zeolita.

En particular, las zeolitas de interés para la RCS de NO_x que se proponen en la Tesis son Mordenita y ZSM5 cuyas fórmulas respectivas son:

ZSM5



Mordenita



Estos soportes serán descritos en el capítulo 2 correspondiente a la metodología experimental.

3.2. Evolución histórica de los catalizadores zeolíticos para la RCS de NO_x con CH₄

En las últimas dos décadas se ha investigado intensivamente la posibilidad de utilizar metano como agente reductor para la RCS de NO_x en exceso de oxígeno debido a que el mismo es utilizado como combustible en muchos motores estacionarios, automóviles y también en plantas de energía. Este difiere particularmente de los hidrocarburos insaturados y oxigenados en su reactividad y la alta energía necesaria para romper el enlace C-H. Los catalizadores activos para la RCS de NO_x con hidrocarburos diferentes al metano, no suelen ser activos cuando el reductor es metano. El estudio de Metal-zeolita (Me-zeolita) para la RCS de NO_x con este hidrocarburo en particular, ha generado un notable incremento en la cantidad de publicaciones sobre el tema, reportándose diferentes aspectos catalíticos y cinéticos así como resultados de caracterización de los sólidos mediante técnicas volumétricas, superficiales y espectroscópicas. Los sistemas propuestos incluyen zeolita tipo Mordenita, Ferrierita, Y-zeolita y ZSM5 modificadas con uno o dos metales entre los que se destacan Co, Ga, Pt, Pd, In, Fe, Ce y otros.

H-zeolita:

En 1993, Yogo et al. [13] estudiaron el comportamiento de HZSM5, HFerrierita, HMordenita, HUSY y Al_2O_3 para la RCS de NO con CH_4 y O_2 en exceso (NO: 1000 ppm; CH_4 : 1000 ppm; O_2 : 10%). Las tres primeras muestran una alta actividad (aprox. 40 % a 500 °C; GHSV = 6000 h^{-1}) y selectividad mientras que las dos últimas no son efectivas para dicha reacción. Además, se demostró que la reacción en ausencia de O_2 o de NO difícilmente procede sobre HZSM5 y si el sistema se alimenta con NO_2 y CH_4 o con NO_2 , O_2 y CH_4 , se obtiene una mayor conversión de NO_x por lo que se deduce que el NO_2 tiene un rol importante en la reacción sobre las H-zeolita.

Co-zeolita:

El uso de Co-zeolita fue un paso importante ya que los típicos catalizadores Cu-zeolita de reconocida efectividad para la descomposición de NO resultan poco activos para la RCS con CH_4 y exceso de oxígeno. En función de la matriz zeolítica se obtienen diferentes comportamientos catalíticos. En particular, en 1992, Li y Armor [14] usando Co-ZSM5 lograron una conversión de NO de 34% en condiciones secas (GHSV: 30000 h^{-1} , 450 °C, $[\text{NO}]/[\text{CH}_4] = 1$ y 2% de O_2) y reportaron que la presencia de oxígeno es favorable. Posteriormente, utilizando Co-Ferrierita, obtuvieron a 500 °C el doble de conversión de NO respecto a Co-ZSM5 con un 86% de selectividad [15]. Las diferencias en actividad, selectividad y en la distribución de los sitios activos en Co-Ferrierita y Co-ZSM5 se relaciona a los diferentes sistemas de canales de las mismas [16].

Otros estudios se enfocaron en la caracterización de las especies activas y su distribución en el soporte. Mediante técnicas espectroscópicas, Dědeček et al. [17] determinaron que la ubicación y distribución de los iones cobalto en la red zeolítica (Ferrierita, ZSM5, Mordenita) tienen un rol importante en la actividad catalítica. La mayor actividad se observa cuando el ión Co^{2+} se encuentra en los canales principales de la Ferrierita y coordinado con cuatro oxígenos de la

red. Por otro lado, los iones cobalto ubicados en la intersección de los canales de ZSM5 muestran mayor actividad que los ubicados en los canales principales de la misma.

En 2006 Chupin et al. [18] caracterizaron mediante DRX, XPS, TEM, y espectroscopia UV-vis, catalizadores Co-ZSM5 preparados mediante intercambio iónico con diferentes cargas de cobalto, reportando tres especies diferentes:

(i) Cationes Co^{2+} en posiciones α y β en los canales de la zeolita (actúan como sitios de adsorción de NO)

(ii) microagregados de cobalto y oxígeno (especies activas para la RCS de NO con CH_4)

(iii) partículas de óxido de cobalto del tipo CoO y Co_3O_4 , e incluso para sólidos sobre-intercambiados silicatos de cobalto (favorecen la combustión de CH_4).

También informaron una disminución de alrededor del 20 % en la actividad en experiencias con presencia de agua y dióxido de azufre y la desactivación irreversible se asigna a un debilitamiento de la interacción entre los clusters internos de cobalto y los grupos OH de la zeolita.

Gutierrez et al. [19] llevaron a cabo una caracterización completa de Co-Mordenita usando TPD-NO, H_2 -TPR, Raman, DRX y FTIR con NO como molécula sonda. Mediante intercambio iónico en solución sobre NH_4 -mordenita se prepararon catalizadores con diferentes cargas de cobalto (8,85; 5,70; 2,91; 2,45 y 1,15 % peso) y se sometieron a diferentes pretratamientos (calentamiento en He, O_2 e H_2). La capacidad de adsorción de NO no sólo dependió de la relación Co/Al y de los tratamientos previos, sino también de la presencia de óxidos de Co. Estas especies probablemente bloquean los canales principales de la mordenita y/o producen la formación de algunas islas de Co en la superficie de la zeolita, reduciendo la cantidad de Co superficial. Un calentamiento en He o H_2 indujo a la estabilización de parte del Co intercambiado en los sitios de menos accesibilidad, mientras que la calcinación

con O₂ produjo la movilización de Co a los sitios más externos. Sin embargo, en las muestras que contienen óxidos de Co la migración de Co es menos evidente. Durante la reacción en condiciones húmedas, se produjo la movilización de cobalto a posiciones ocultas y la formación de Co-óxidos, lo que afectó negativamente tanto a la actividad catalítica como a la capacidad de adsorción de NO.

Ga-zeolita:

Galio soportado en HZSM5 y en Hordenita también son catalizadores activos [20] y su selectividad es muy alta. Mientras que Ga-HY resulta un catalizador muy pobre para esta reacción. En el caso de Ga-HZSM5 su performance es independiente de si el Ga se incorpora por intercambio iónico o impregnación húmeda. La presencia de los sitios ácidos de la zeolita H⁺ es importante; ya que Ga-NaZSM5 resulta inactivo. Es evidente que existe un efecto sinérgico entre el Ga y los H⁺ que activan al metano como reductor del NO. Ga-HZSM5 es más selectivo que Co-ZSM5 pero es más sensible a la desactivación por agua, lo que lo hace menos atractivo para su aplicación comercial.

En 1995 Tabata et al. [21] estudiaron mediante TPR (Reducción a Temperatura Programada) la adsorción de metano en Ga-HZSM5 preparado por intercambio iónico para clarificar el efecto del vapor de agua en la RCS de NO con metano. La cantidad de metano adsorbido disminuye notablemente luego de la preadsorción de agua. Este comportamiento fue comparado con un catalizador In-HZSM5 que no mostró dicha disminución. Los resultados sugieren que una de las razones de la pérdida de la actividad por el vapor de agua en Ga-HZSM5, es su adsorción competitiva que impide la adsorción de metano.

Pd-zeolita:

El desempeño para la RCS de NO con metano en presencia de oxígeno de los catalizadores Pd-Hzeolita intercambiados depende fuertemente de la zeolita de origen y del nivel de intercambio de Pd.

En 1993 Nishizaka y Misono establecieron que la alta actividad obtenida sobre Pd-HZSM5 se debe a la presencia tanto de Pd²⁺ como de sitios protónicos, siendo ésta muy superior a la lograda en los sistemas Cu-ZSM5 o Pd-alumina [22]. Adelman y Sachtler demostraron que los protones zeolíticos y la acidez son necesarios para convertir el óxido de paladio a Pd²⁺ intercambiado [23].

Los trabajos precedentes sugieren que los sitios ácidos Brønsted juegan un rol importante en la estabilización de Pd en un estado altamente disperso y que de este modo se obtiene una alta actividad y selectividad [22,23].

En 1998, Alí et al. [24] encontraron que PdO o Pd metálico son las principales fases de paladio que facilitan la oxidación de metano en ZSM5 con alta carga de Pd mientras que Kikuchi y Ogura [25] observaron que Pd²⁺-HZSM5 tiene una gran habilidad para quimisorber fuertemente NO, lo que relacionaron con su alta actividad. En relación a esto, Shimizu et al. [26] mediante análisis con IR sobre Pd-Hordenita revelaron que el complejo Pd²⁺-NO y NH₄⁺ en sitios ácidos de la zeolita son posibles intermediarios.

Por otro lado, Ohtsuka et al. [27] estudiaron la influencia de la relación Si/Al y la carga de Pd en la actividad y durabilidad de Pd-ZSM5 para la RCS de NO con metano. Ambas variables tienen efecto sobre la desactivación. A baja relación Si/Al, la actividad fue alta y constante y los cationes Pd permanecieron dispersos luego de los test catalíticos, mientras que para alta relación Si/Al la reducción de NO_x fue baja y disminuyó rápidamente durante la reacción observándose la presencia de PdO. La estabilidad de los cationes Pd en Pd-HZSM5 se explicaría al asumir que sólo el Pd²⁺ asociado con un par de sitios aluminio puede ser estabilizado mientras que Pd²⁺ asociado con sólo un sitio Al no es estable conduciendo a la formación de partículas de PdO.

In-zeolita:

Las zeolitas modificadas con indio también se enmarcan dentro de los catalizadores más estudiados para la RCS con hidrocarburos porque sobre ellas aumenta la reactividad del metano.

En 1994 Kikuchi y Yogo [28] encontraron que el catalizador In-HZSM5 preparado por intercambio iónico es activo para la RCS con CH_4 aún en presencia de 10% de agua en la corriente reaccionante. Además concluyeron que la reacción procede en dos etapas: (1) oxidación de NO a NO_2 en los sitios ácidos de la estructura y (2) reacción NO_2 y CH_4 sobre las especies de indio.

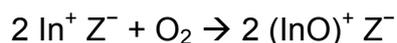
Luego surgieron como especialmente promisorias aquellas formulaciones de In-zeolita preparadas por impregnación de sales y óxidos de In sobre HZSM5, seguido de tratamientos térmicos a elevadas temperaturas. Se encontró que la actividad era proporcional al nivel de In impregnado, aunque un exceso del mismo disminuía la actividad debido a que se sobrepasaba la capacidad de dispersión del óxido de In [29]. Se concluyó que las especies altamente dispersas son los centros activos para la RCS con CH_4 .

Mediante caracterización por TPR (Reducción a Temperatura Programada) y TPD (Desorción a Temperatura Programada) de NH_3 estos mismos autores sugirieron que existe una fuerte interacción entre las especies indio superficiales y los sitios ácidos protónicos del soporte durante la preparación de In-HZSM5 por impregnación [30].

Miró et al. [31] caracterizaron mediante PAC (Correlación Angular Perturbada) y TPR las especies presentes en In-HZSM5 preparados por impregnación húmeda. Encontraron una correlación entre las especies presentes y las actividades y selectividades catalíticas de los distintos sólidos. Las especies de indio presentes fueron In_2O_3 , In^+Z^- , $(\text{InO})^+\text{Z}^-$ y óxidos altamente dispersos fuera de la estructura zeolítica, donde Z^- representa sitios de la zeolita. La presencia y cantidad de estas especies son sensibles al método de preparación utilizado. Por ejemplo, un tratamiento de calcinación con O_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, condujo a catalizadores más activos en los cuales se detectó una apreciable cantidad de especies $(\text{InO})^+\text{Z}^-$ intercambiadas en la matriz.

Se ha propuesto, a partir de evidencias espectroscópicas [32], para el caso de mezclas mecánicas de In_2O_3 y H-zeolita, que tales especies catiónicas de In activas para la RCS de NO, provienen de la reacción en estado sólido entre

In_2O_3 con los protones zeolíticos a temperaturas mayores a 500°C y en presencia de H_2 para formar la especie In^+ intercambiada que luego es fácilmente oxidada con oxígeno, según las siguientes reacciones:



Estudios sobre muestras de In-HZSM5 preparadas por impregnación, confirmaron esta interacción entre los óxidos de In y los sitios protónicos ácidos de la zeolita [30]. Estas especies $(\text{InO})^+$ muestran potenciales redox elevados que promueven la activación del metano para la RCS de NO en corrientes gaseosas secas [33].

Ogura et al. [34] demostraron que el nivel de intercambio por reacción en estado sólido se correlaciona con la acidez de la zeolita empleada, aunque también encontraron que se necesitan mesoporos para una mejor dispersión y difusión de las especies de indio en la estructura zeolítica.

En 2002 Ramallo et al. [35] estudiaron HZSM5 impregnada con 4% de In y calcinada a 500°C en oxígeno, bajo condiciones secas y húmedas de reacción, usando TDPAC (Correlación Angular Perturbada) y TPR. En las muestras frescas se detectó 60 % de In_2O_3 y 40% de $(\text{InO})^+$ (especie activa). Bajo condiciones húmedas por TDPAC se observó la formación de dos especies de hidróxido de indio y la disminución de las especies $(\text{InO})^+$ e In_2O_3 y luego de removida el agua la señal de $(\text{InO})^+$ se mantuvo, apareciendo especies de óxido de indio no activas. En 2003, Beltramone et al. [36] estudiaron la reactividad de NO y NO_2 adsorbidos para catalizadores In-ZSM5 con diferente relación Si/Al y también asociaron la mayor reactividad con la presencia de la especie $(\text{InO})^+$.

Además del uso de ZSM5 como soporte de las especies de In, se ha reportado la utilización de In-HMordenita [37] obtenida por intercambio iónico

reductivo en estado sólido (IIRES) entre HMordenita e In_2O_3 . En ambos catalizadores, el metano reacciona selectivamente con NO_2 , formado por la oxidación de NO en sitios ácidos de la zeolita.

En busca de nuevas alternativas de preparación de In-zeolita eficientes para la RCS de NO, se ha estudiado en profundidad el mecanismo de incorporación de indio a HMordenita mediante intercambio iónico reductivo en estado sólido (IIRES) [38]; intercambio iónico autoreductivo en estado sólido (IIARES) [39] e intercambio iónico oxidativo en estado sólido (IIOES) [40].

Por otra parte, se reportó que el agregado de un metal noble a la In-zeolita promueve la formación del intermediario NO_2 , contribuyendo a mejorar la actividad en presencia de agua [41].

Catalizadores Bimetálicos:

Se han logrado avances en la formulación de catalizadores zeolíticos proponiendo combinaciones bimetálicas con el fin de mejorar su desempeño en cuanto a la actividad, la selectividad y resistencia a la desactivación hidrotérmica. En el caso de In-zeolita el agregado de metales de transición y nobles ha dado resultados promisorios ya que se combinan sitios catalíticos para primero oxidar al NO y luego reducir al NO_2 [41].

Kikuchi et al. [42] obtuvieron resultados interesantes incluso en condiciones húmedas, donde la adición de ciertos metales preciosos (Pt, Ir) a In-HZSM5 mejoró la conversión de NO en la RCS con CH_4 . Ellos sugieren que el carácter bifuncional de dichos sólidos conduce a un efecto cooperativo entre las especies generadas por los cationes intercambiados en los poros de la zeolita. Ogura et al. [43] también observaron un efecto cooperativo entre Pd y Co cuando éstos son incorporados a HZSM5, mostrando una alta actividad catalítica para la remoción de pequeñas concentraciones de NO aún con alta concentración de H_2O en la corriente reaccionante.

La adición de Ir a In-HZSM5 mejora la RCS de NO con CH_4 al acelerar la formación de NO_2 . El mismo efecto fue observado en catalizadores In-ZSM5 e

In-Mordenita con Ce [44]. El Fe agregado a In-HZSM5 también resultó favorable para la actividad catalítica [45,46]. También se estudiaron otras formulaciones bimetalicas entre las que se destacan CoPt-ZSM5 [47], CoPd-zeolita [48], PtCo-Ferrierita [49], CoPt-Mordenita [50], PdIn-HZSM5 [51], PtIn-Ferrierita [52] y PdCo-zeolita [53,54].

Dentro de las formulaciones propuestas, de interés para esta reacción y que arrojaron buenos resultados, pueden mencionarse los sistemas catalíticos estudiados en esta Tesis en base a PdIn-Zeolita.

Se estima que en muchos casos los co-cationes podrían estabilizar el catión primario, mejorar la durabilidad hidrotérmica o contribuir en la formación de NO₂ mientras que el primario sería el sitio activo para la reducción de NO.

La durabilidad de Pd-HZSM5 (0,4% de Pd) en condiciones de reacción húmedas fue mejorada por la adición de Rh, Ag, Ce y Co [55]. Hamon et al. [56] observaron una buena actividad y estabilidad en catalizadores CoPd-Mordenita mientras que Montes de Correa et al. [57] reportaron el mismo efecto del Pt sobre Pd-Mordenita.

Gutierrez et al. [58] analizaron la adición de 0,5% de Pt a In-Ferrierita y encontraron que el Pt promueve la conversión de NO_x a N₂ tanto en condiciones secas como húmedas cuando se redujeron con H₂ a 350 °C o calcinaron a 400 °C en O₂. La caracterización mediante TPR y XPS mostró la presencia de Pt⁰, Pt⁺² e (InO)⁺ en posiciones de intercambio en las muestras con la más alta actividad y selectividad. Ogura et al. [53] estudiaron la incorporación de Co a Pd-Hzeolita y observaron que la adición de 3,3 % de Co mejoró la estabilidad en condiciones húmedas y no se observó desactivación durante 50 hs de operación. Estos autores sugieren que Co²⁺ modifica el entorno de Pd²⁺ intercambiado, favoreciendo una mayor estabilidad y durabilidad respecto a Pd-HZSM5. En 2006 Kubacka et al. [59] observaron en catalizadores CoIn-Ferrierita e InCo-Ferrierita en condiciones húmedas una gran interacción en ambos sólidos bimetalicos con una alta selectividad (NO = 1000 ppm, CH₄ = 2000 ppm, O₂ = 4%, H₂O = 2500 ppm). Además InCo-

Ferrierita resultó estable durante 200 h con 2,5 % de vapor y recuperó su nivel de actividad inicial al interrumpir la alimentación de agua.

En 2007 Ferreira et al. [60] determinaron el efecto de la secuencia de incorporación de Co y Pd en Ferrierita sobre la actividad en condiciones secas y húmedas. La simple variación del orden de intercambio genera especies totalmente diversas (iones Co^{2+} , CoO, oxocaciones de Co y especies Pd) no sólo en tipo y cantidad sino en ubicación dentro de la matriz. En 2008 Capela et al. [61] también analizaron el efecto de la incorporación de Pd a Co-HFerrierita y observaron que con la presencia de paladio se modifican las especies cobalto promoviendo la formación de oxocaciones. Esta modificación tendría un efecto directo en el aumento (30%) de la conversión de NO_x a N_2 . Gil et al. [62] observaron que el agregado de In a Co-Ferrierita mejora la performance catalítica respecto a Co-HFerrierita.

En 2011 Costilla et al. [63] evaluaron y caracterizaron Pd-HMordenita y CePd-HMordenita en la RCS de NO con CH_4 en exceso de O_2 (4,1%) en condiciones secas y húmedas (5% de H_2O) mediante adsorción de CO y NO y posterior análisis FTIR. En condiciones húmedas CePd-HMordenita resultó muy activo ($X_{\text{NO}} = 76\%$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$), selectivo (100% a N_2) y estable. Según estos autores, el Ce inhibiría la transformación de Pd^{2+} a PdO aunque también promovería la combustión de CH_4 en condiciones húmedas.

A pesar de todo, desde el punto de vista de la estabilidad de los catalizadores, no se ha logrado obtener aún resultados concluyentes y en muchos casos, los catalizadores en base a zeolita han resultado activos pero de una pobre estabilidad y aunque se han estudiado diferentes alternativas para mejorar este aspecto, el problema aún no ha sido totalmente resuelto. En este sentido, Gutierrez et al. [64] propusieron incorporar La al sistema Co-HMordenita y reportaron que la presencia de La dentro de la zeolita estabiliza la estructura. Sin embargo la estabilidad y actividad en condiciones rigurosas depende fuertemente del orden de intercambio y del pretratamiento al que se someten los catalizadores durante la preparación.

En este marco, el objetivo central de este trabajo de tesis está orientado a la búsqueda de nuevos materiales catalíticos capaces de aportar a la purificación de gases contaminantes provenientes de fuentes de combustión. Se propone profundizar en el estudio de formulaciones zeolíticas para obtener catalizadores activos, selectivos y estables.

Como objetivo particular se plantea el estudio de la actividad catalítica y estabilidad de catalizadores zeolíticos modificados con distinta carga de indio usando diferentes métodos de preparación sobre soportes tipo HMordenita y HZSM5. También se investiga el efecto del agregado de Pd sobre la conversión de NO a N₂ y de La sobre la estabilidad hidrotérmica. Se plantea también caracterizar los sólidos para correlacionar el comportamiento catalítico con las especies presentes.

Bibliografía

- [1] N. V. Heeb, C. J. Saxer, A. M. Forss, S. Bruhlmann, *Atmosph. Environ.* 42 (2008) 2543.
- [2] C. Kroeze and L. Bouwman, *Current Opinion in Environmental Sustainability* 3 (2011) 1.
- [3] J. W. Erisman, G. Draaijers, *Environ. Pollution* 124 (2003) 379.
- [4] Emission Standards USA (2007).
<http://www.dieselnet.com/standards/us/ld.php>.
- [5] SAE International Journal of Engines June 2011 vol. 4; 143.
- [6] Emission Standards European Union (2011).
<http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>.
- [7] Emission Standards Argentina (2007).
<http://www.dieselnet.com/standards/ar/>.
- [8] G. T. Kerr, *Sci. Am.* 261 (1989) 100.
- [9] D. E. W. Vaughn, *Chem. Eng. Prog.* 84 (1988) 25
- [10] G. Gianneto, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Ed IT, Caracas, (1989).
- [11] F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. E. Rollman, C. Naccache (eds), *Zeolites: Science and Technology*, Martins Nijhoff, Amsterdam (1984).
- [12] J. A. Cusumaro, *Perspectives in Catalysis*, J. M. Thomas and K. Zamarev (eds) IUPAC, *Chemistry for the 21st Century*, Blackwell Scientific Publication (1992).
- [13] K. Yogo, M. Umeno, H. Watanabe and E. Kikuchi, *Catal. Lett.* 19 (1993) 131.
- [14] Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 31.
- [15] Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B* 3 (1993) 1.
- [16] Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 239.

- [17] J. Dědeček, D. Kaucký and B. Wichterlová, *Topics Catal.* 18 (2002) 283.
- [18] C. Chupin, A. C. Van Veen, M. Konduru, J. Després, C. Mirodatos, *J. of Catal.* 241 (2006) 103.
- [19] L. B. Gutierrez, E. E. Miró, M. A. Ulla, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 7.
- [20] Y. Li and J. N. Armor, *J. of Catal.* 145 (1994) 1.
- [21] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Appl. Catal. B* (1995) 225.
- [22] Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.* (1993) 1295.
- [23] B. J. Adelman and W. H. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 1.
- [24] A. Ali, Y. H. Chin and D. E. Resasco, *Catal. Lett.* 56 (1998) 111.
- [25] E. Kikuchi and M. Ogura, *Res. Chem. Intermed.* 26 (2000) 55.
- [26] K. Shimizu, F. Okada, Y. Nakamura, A. Satsuma and T. Hattori, *J. of Catal.* 195 (2000) 151.
- [27] H. Ohtsuka, T. Tabata, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 275.
- [28] E. Kikuchi and K. Yogo, *Catal. Today* 22 (1994) 73.
- [29] X. Zhou, T. Zhang, Z. Xu and L. Lin; *Catal. Lett.* 40 (1996) 35.
- [30] X. Zhou, Z. Xu, T. Zhang, L. Lin, *J. of Mol. Catal. A* 122 (1997) 125.
- [31] E. E. Miró, L. Gutierrez, J. M. Ramallo López, F. G. Requejo, *J. of Catal.* 188 (1999) 375.
- [32] M. Ogura, N. Aratani, E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1593.
- [33] F. W. Schutze, H. Berndt, M. Richter, B. Lucke, C. Schmidt, T. Sowade, W. Grünert, 13th International Zeolite Conference, Montpellier, Francia (2001).
- [34] M. Ogura, T. Ohsaki, E. Kikuchi, *Microp. Mesop. Mat.* 21 (1998) 533.
- [35] J. N. Ramallo López, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F. G. Requejo, E. E. Miró, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [36] A. R. Beltramone, L. B. Pierella, F. G. Requejo and O. A. Anunziata, *Catal. Lett.* 91 (2003) 19.

- [37] C. Schmidt, T. Sowade, F. W. Schutze, M. Richter, H. Berndt, W. Grünert, 13th International Zeolite Conference, Montpellier, Francia (2001).
- [38] H. Solt, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, L. B. Gutierrez, and E. E. Miró, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19423.
- [39] R. M. Mihályi, Z. Schay, Á. Szegedi, Catal. Today 143 (2009) 253.
- [40] J. M. Zamaro, E. E. Miró, A. V. Boix, A. Martínez-Hernández, G. A. Fuentes; Microp. Mesop. Mat. 129 (2010) 74.
- [41] H. Hamada, Catal. Surv. Jpn.1 (1997) 53.
- [42] M. Ogura, S. Hiromoto and E. Kikuchi, Chem. Lett. 12 (1995) 1135.
- [43] M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi and E. Kikuchi, Catal. Lett. 42(1996)185.
- [44] H. Berndt, F. W.Schutze, M. Richter, T. Sowade and W. Grünert, Appl. Catal. B 40 (2003) 51.
- [45] X. Wang, X. Zhao, J. Shen, X. Sun, T. Zhang and L. Lin, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2846.
- [46] R. Serra, M. J. Vecchiatti, E. Miró, A. Boix, Catal. Today 133 (2008) 480.
- [47] A. V. Boix, E. E. Miró, E. A. Lombardo, M. A. Bañares, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, J. of Catal. 217 (2003) 186.
- [48] J. A. Z. Pieterse, R. W. Van den Brink, S. Booneveld and F. A. De Bruijn, Appl. Catal. B 46 (2003) 239.
- [49] A. Boix, R. Mariscal and J. L. G. Fierro, Catal. Lett. 68 (2000) 169.
- [50] L. B. Gutierrez, A. V. Boix, E. A. Lombardo and J. L. G. Fierro, J. of Catal. 199 (2001) 60.
- [51] R. Heinisch, M. Jahn and C. Yalamas, Chem. Eng. Technol. 22 (1999) 337.
- [52] L. B. Gutierrez, J. M. Ramallo-López, S. Irusta, E. E. Miró and F. G. Requejo, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9514.
- [53] M. Ogura, S. Kage, T. Shimojo, J. Oba, M. Hayayoshi, M. Matsukata and E. Kikuchi, J. of Catal. 211 (2002) 75.

- [54] J. -H. Lee, J. -G. Kim, J. -K. Lee and J. -H. Kim, *Catal. Today* 87 (2003) 35.
- [55] M. Ogura, S. Kage, M. Hayayoshi, M. Matsukata and E. Kikuchi, *Appl. Catal. B* 27 (2000) 213.
- [56] C. Hamon, N. Morio, O. Le Lamer, L. Mauillon, J. Saint-Just and F. Delacroix, *Proc. Int. Gas. Res. Conf.* 5 (1998) 288.
- [57] C. Montes de Correa, F. C. Córdoba and F. L. Bustamante, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (edited by Corma et al.) 130 (2000) 1469.
- [58] L. Gutierrez, L. Cornaglia, E. Miró, J. Petunchi; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1535.
- [59] A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 43.
- [60] A. P. Ferreira, S. Capela, P. Da Costa, C. Henriques, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, *Catal. Today* 119 (2007) 156.
- [61] S. Capela, R. Catalão, P. Da Costa, G. Djéga-Mariadassou, F. R. Ribeiro, F. Ribeiro, C. Henriques, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 1033.
- [62] B. Gil, J. Janas, E. Włoch, Z. Olejniczak, J. Datka, B. Sulikowski, *Catal. Today* 137 (2008) 174.
- [63] I. O. Costilla, M. D. Sanchez, M. A. Volpe, C. E. Gigola; *Catal. Today* 172 (2011) 84.
- [64] L. Gutierrez and E. Lombardo, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 107.

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

1. Introducción

2. Preparación de catalizadores

3. Análisis de Actividad Catalítica

4. Técnicas de Caracterización

EXPERIMENTAL

1. INTRODUCCIÓN

Para poder cumplir los objetivos planteados en esta Tesis, se analizaron diferentes alternativas para la síntesis de catalizadores. En este capítulo se presenta una descripción detallada de las técnicas y metodologías empleadas para la preparación de los mismos y de los soportes utilizados.

Por otro lado, también se desarrollan los procedimientos aplicados para la evaluación catalítica de los sólidos y para su caracterización fisicoquímica.

2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Varios investigadores han desarrollado y utilizado diferentes métodos para incorporar metales a soportes zeolíticos. De acuerdo a la técnica aplicada, como así también a los diferentes tratamientos previos (naturaleza de los gases, temperaturas y tiempos de calcinación) y al tipo de soporte zeolítico, se logran fases activas específicas. El agregado de un segundo catión a una zeolita modificada base también incide sobre las especies resultantes que a su vez dependerán del orden de incorporación y del método de síntesis aplicado.

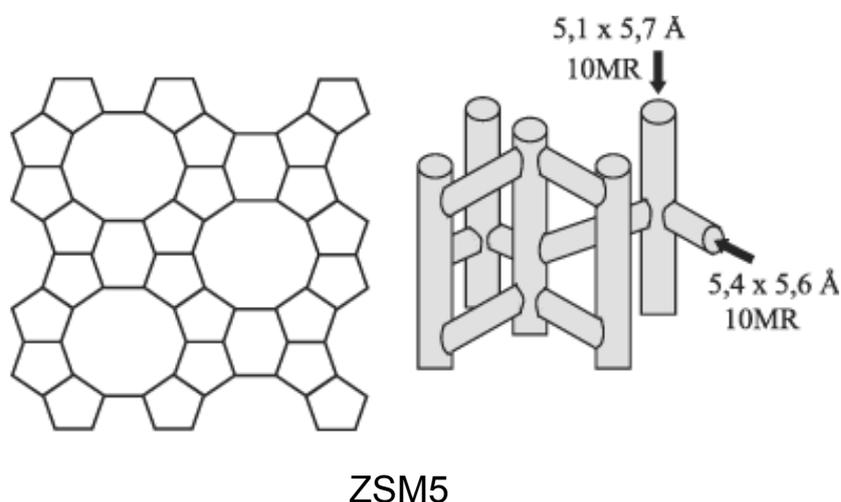
A continuación se describen brevemente los soportes zeolíticos utilizados (ZSM5 y Mordenita) y los catalizadores preparados.

ZSM5:

Es la más importante de la familia de zeolitas llamadas “pentasil”, que se caracterizan por un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al >15). Tiene una estructura compuesta por un sistema de canales con anillos de 10 tetraedros (apertura 5,7 Å), y una estructura secundaria formada por anillos de 5 o 6 miembros (5,6 Å) que contribuyen a un sistema tridimensional, con canales que se interceptan. La celda unitaria contiene 96 tetraedros y su fórmula empírica es:

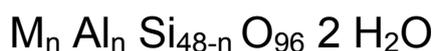


Tanto el tamaño de poro como su alta resistencia térmica e hidrotérmica hace que estas zeolitas sean de gran aplicación en catálisis.

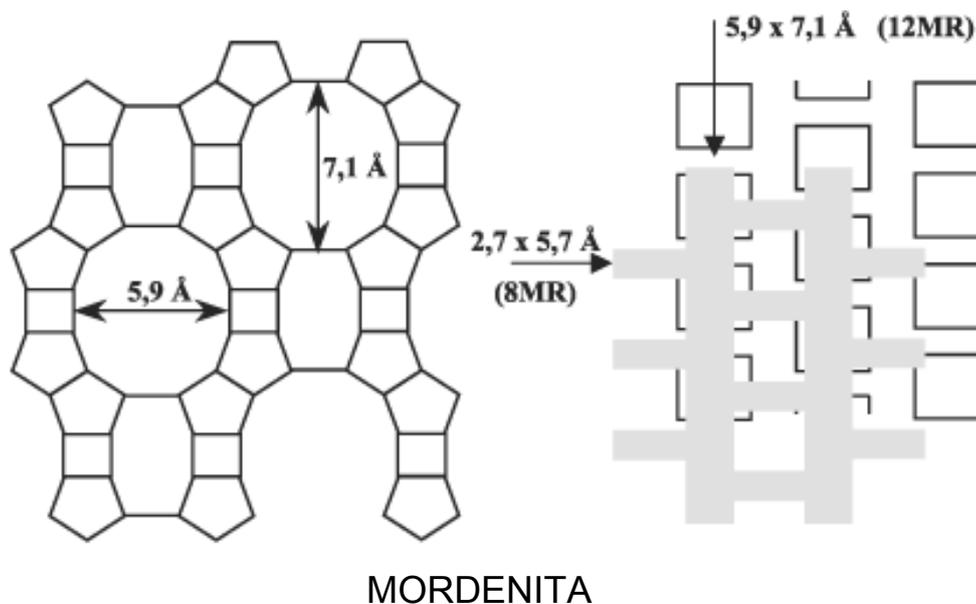


MORDENITA:

Es una de las zeolitas naturales más ricas en silicio, presentando una relación Si/Al de alrededor de 5. La celda unitaria contiene 48 tetraedros y su fórmula empírica es:



Su estructura está formada por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. Estas unidades básicas forman cadenas que al combinarse entre sí originan láminas. La combinación de éstas genera un sistema poroso con dos tipos de canales elípticos: canales principales formados por anillos de 12 uniones T-O-T (T=Si o Al), con una abertura de 7,1 x 5,9 Å y canales secundarios, formados por anillos de 8 uniones T-O-T con una abertura de 5,7 x 2,7 Å, que conectan los canales principales.



2.1. In-Hzeolita

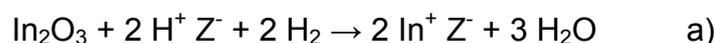
Se prepararon catalizadores con indio intercambiado en zeolita mediante cuatro métodos diferentes que se enuncian y describen a continuación:

- Intercambio iónico reductivo en estado sólido (*IRES*).
- Intercambio iónico por calentamiento oxidativo de Hzeolita impregnadas (*IIOx*).
- Intercambio iónico en fase líquida. (*II*)
- Impregnación húmeda. (*IH*)

La capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas proviene de la carga negativa que lleva asociada la unidad $[\text{AlO}_4]$. Cuando n átomos de Al^{3+} sustituyen a n átomos de Si^{4+} para formar la red zeolítica, es necesario un contracación M^+ para neutralizar la carga negativa resultante. El contracación M^+ suele ser el ion Na^+ o H^+ (en cuyo caso la zeolita constituye un sólido con carácter ácido) y tienen la particularidad de ser fácilmente reemplazables por otros cationes que puedan difundir a través de los canales de la zeolita. Esta técnica ha sido profundamente estudiada [1,2].

2.1.1. In/Hzeolita: Intercambio Iónico Reductivo en Estado Sólido (IIRES)

Esta técnica consiste en someter alternadamente a una mezcla mecánica del soporte zeolítico y In_2O_3 a atmósferas reductoras y oxidantes, con calentamiento a alta temperatura para generar las especies de indio activas intercambiadas. De acuerdo a datos reportados en la literatura, este método permite controlar la carga de cationes de indio sobre zeolitas protónicas y amónicas. El proceso ocurre estequiométricamente en presencia de hidrógeno con formación de iones In^+ monovalentes fijos a las posiciones de cationes zeolíticos. Un tratamiento oxidativo posterior produce la oxidación de In^+ a $(\text{InO})^+$ conservando su localización en posiciones catiónicas [3].



Los catalizadores preparados mediante este procedimiento fueron:

- In/HMOR.
- In/HZSM5.

En la Figura 2.1 se esquematiza la secuencia de preparación mediante IIRES (Intercambio Iónico Reductivo en Estado Sólido) de los catalizadores In/Hzeolita y las reacciones que conducen a la incorporación de indio a la matriz.

Se mezcló mecánicamente en un mortero In_2O_3 (Aldrich; 99,99%) con el soporte HMordenita (Süd Chemie AG, Si/Al = 6,7) o HZSM5 (Si/Al = 33)) en cantidades adecuadas para obtener catalizadores con relaciones molares In/Al = 1/6 y 1/3 (3,42 y 6,84 %p de In respectivamente). Luego la mezcla se redujo en flujo de H_2 a 500°C durante 2h, se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de helio y finalmente se reoxidó en flujo de O_2 a 400°C 1h. De este modo fueron sintetizados los sólidos catalíticos $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$, $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$.

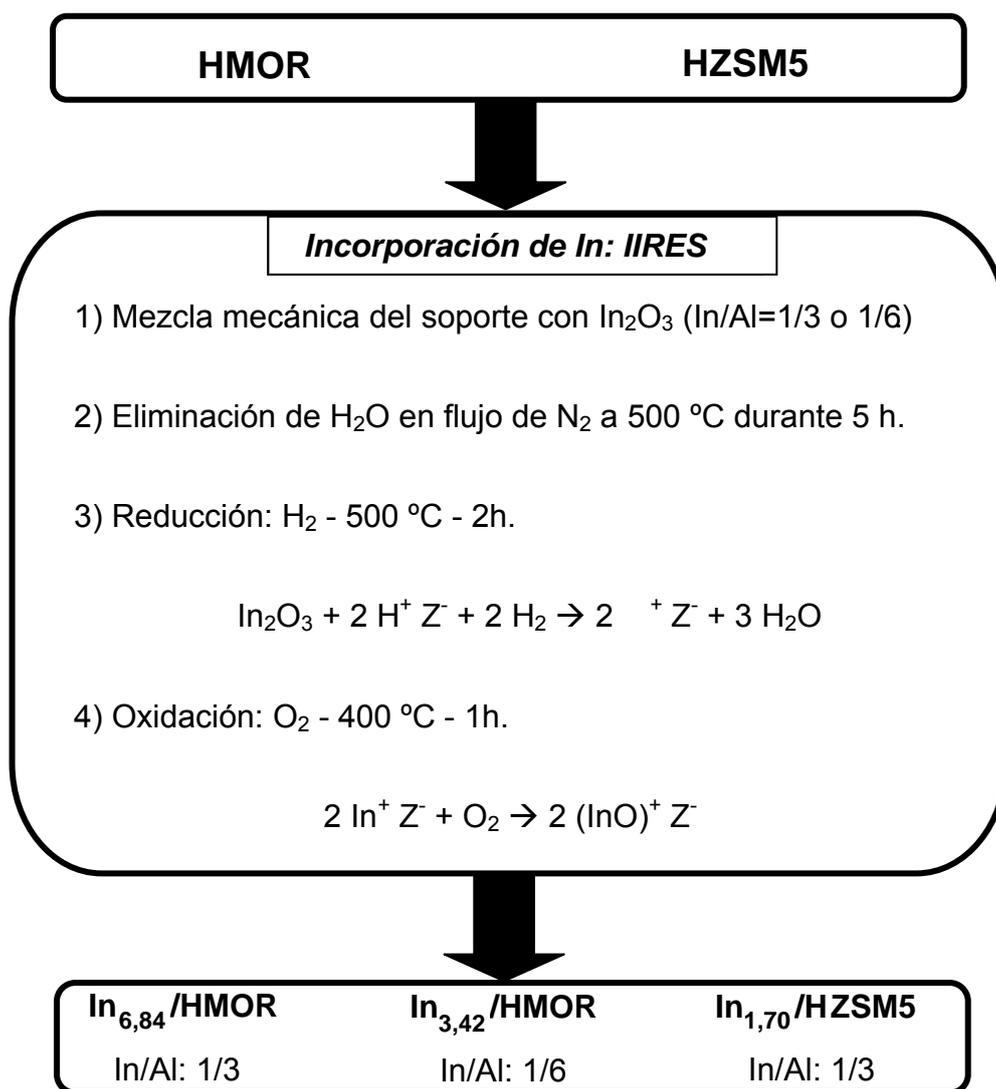


Figura 2.1. Catalizadores In/Hzeolita preparados por IRES.

2.1.2. In_x -Hzeolita: Intercambio Iónico Oxidativo (IIOx)

Un método menos común para intercambiar In en una matriz zeolítica es mediante el calentamiento directo de la zeolita ácida (Hzeolita) impregnada con una sal precursora de indio en una atmósfera oxidante. De esta manera, se han obtenido catalizadores zeolíticos muy activos para la RCS de NO_x [4-6]. El proceso de intercambio involucra un único tratamiento térmico y no requiere cambios de atmósferas reaccionantes, en contraste con el método IRES. Por otra parte, el calentamiento directo de zeolitas impregnadas con metales o con sales puede ser más reproducible que los métodos basados en tratamientos de

mezclas físicas de zeolita y óxido de indio ya que este último depende de las características y proceso de molienda de las partículas.

Se ha demostrado que un tratamiento a alta temperatura de una sal de indio impregnado en Hzeolita provoca que el sesquióxido de indio (In en estado de oxidación +3) reaccione en estado sólido (reacción c) con los protones de la zeolita [5,7,8]. Hay que remarcar que este intercambio es diferente al del método llamado de intercambio oxidativo en estado sólido [9], en el cual el indio se encuentra como In^0 . Entonces, el intercambio entre el indio y los protones de la zeolita no se produce en una reacción redox, sino que lo hace a través de una reacción ácido-base [7]:



Se prepararon catalizadores In-HMOR e In-HZSM5 con 4 y 8 %p de In y cada uno de ellos fue sometido a un tratamiento a 500 °C o 700 °C.

Ambos soportes zeolíticos, NH_4 Mordenita Zeolyst (Si/Al=10) y NH_4 ZSM5 Zeolyst (Si/Al=15), fueron impregnados mediante agitación en un exceso de solución de indio (0,5 g/l de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ Aldrich P.A.). La suspensión resultante se evaporó hasta sequedad y se mantuvo a 120 °C en estufa durante 8 horas. El volumen de la solución de indio se modificó de manera de obtener concentraciones de 4 y 8% p dentro de la estructura. Luego, se llevó a cabo la etapa de calcinación en aire sintético a 10 °C/min hasta 500 °C manteniendo dicha temperatura durante 12 h.

Una alícuota de estas muestras calcinadas a 500 °C fueron sometidas a una etapa de calcinación posterior en flujo de aire sintético a 700 °C por 2 h. De esta manera, se obtuvieron diferentes sólidos tratados en atmósfera de aire a 500 °C y 700 °C con contenidos de indio de 4 y 8 % en peso en ambos soportes. En la Figura 2.2 se representa el procedimiento seguido para la preparación de los sólidos.

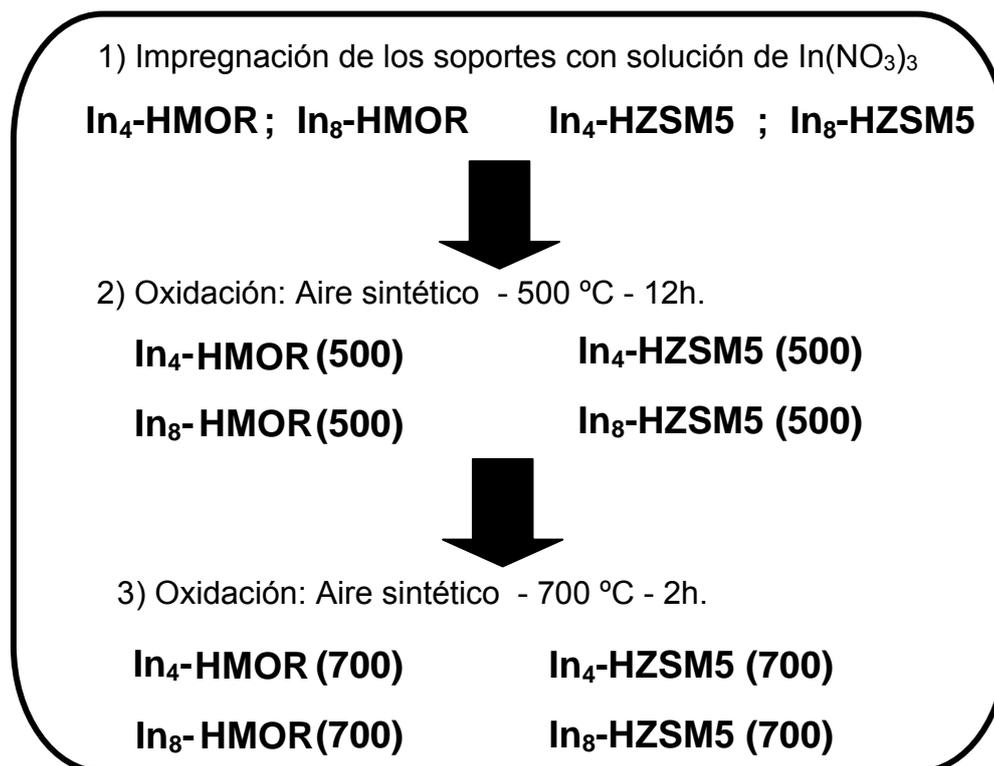


Figura 2.2. $\text{In}_x\text{-Hzeolita}$ preparadas mediante IIOx.

2.1.3. Intercambio iónico en solución (II)

La eficiencia del intercambio iónico en solución en zeolita depende de varios factores [10]:

- ♦ Naturaleza de las especies catiónicas: tamaño, carga iónica, forma, etc.
- ♦ Temperatura de intercambio.
- ♦ pH de la solución de intercambio.
- ♦ Concentración de las especies catiónicas en solución.
- ♦ Especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- ♦ Características estructurales de la zeolita, topología de la red, densidad de carga de la red.

Por este método se prepararon In-HMOR e In-HZSM5 . Se molieron adecuadamente las zeolitas ($\text{NH}_4\text{Mordenita Zeolyst (Si/Al=10)}$ y $\text{NH}_4\text{ZSM5 Zeolyst (Si/Al=15)}$) y se mezclaron dichos soportes con la solución de nitrato de indio necesaria para el intercambio. Dichas soluciones se pusieron en contacto con el soporte lentamente y con agitación para asegurar un contacto íntimo

sólido-líquido, evitando así la aglomeración de partículas. La concentración de la solución se modificó de acuerdo al porcentaje de indio final dentro de la estructura zeolítica. Para todos los intercambios realizados se mantuvo constante la relación entre masa del soporte zeolítico y el volumen de solución de intercambio (g de zeolita/l de solución =1).

La mezcla se agitó durante 24 h a temperatura de 60 °C. Luego se filtró con vacío y se lavó el sólido con agua destilada. A continuación la fase sólida se llevó a estufa a 100 °C hasta sequedad, y finalmente se calcinó (500 °C, 10h).

En la Figura 2.3 se resume la metodología aplicada para la incorporación de In mediante intercambio iónico en solución.

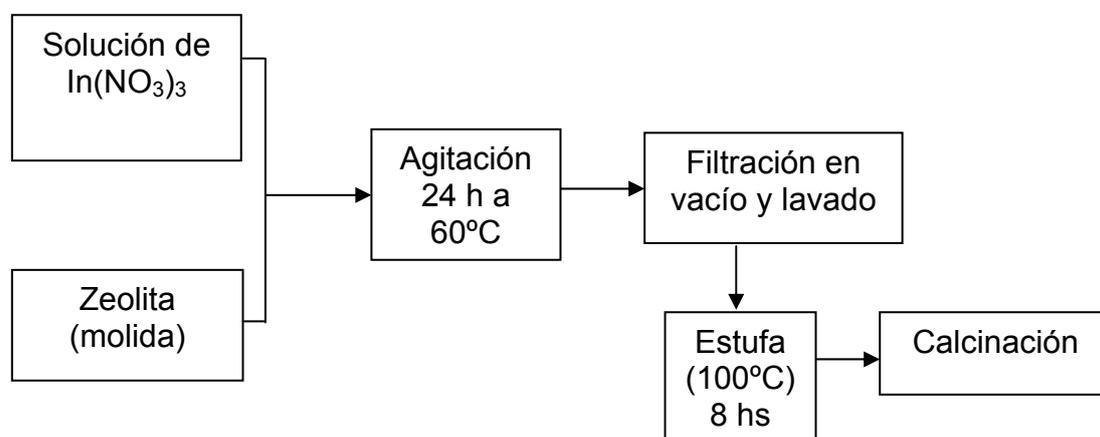


Figura 2.3. Incorporación de indio por intercambio iónico en solución. Relación g de zeolita/l de solución =1.

2.1.4. Impregnación húmeda (IH)

La técnica de impregnación involucra el llenado de los poros del soporte con una solución de la especie de interés (precursor), evaporando el solvente (generalmente agua) y luego descomponiendo o reduciendo el precursor. La concentración metálica en el sólido se puede regular a partir de la concentración de la solución, pudiéndose incrementar por impregnaciones sucesivas.

El llenado de los poros se puede llevar a cabo por dos vías: impregnación a humedad incipiente o impregnación húmeda (exceso de solvente). En el primer caso, la cantidad de solución a agregar es la necesaria para el llenado de los

poros, lo que hace necesario conocer el volumen de los mismos. El método de impregnación está afectado por numerosas variables que pueden modificar las características del sólido final. La eliminación del solvente por evaporación concentra la solución de impregnación. La evaporación no es instantánea, sino que comienza en el borde del gránulo del soporte y procede en forma preferencial, desde las áreas de mayor diámetro de poro hacia aquellas de menor diámetro, debido al efecto de capilaridad.

Mediante esta técnica se prepararon In/HMOR e In/HZSM5. Se mezcló el soporte (NH₄Mordenita Zeolyst (Si/Al=10) o NH₄ZSM5 Zeolyst (Si/Al=15)) con el volumen de solución acuosa de nitrato de indio necesario y se agitó a 60 °C hasta obtener una pasta húmeda que se secó en estufa a 80 °C durante 2 horas y finalmente se calcinó para lograr estabilizar el catión incorporado a la estructura. Para favorecer la formación de la especie (InO)⁺, de reconocida actividad en la RCS de NO, los catalizadores preparados mediante impregnación húmeda fueron sometidos al tratamiento térmico de reducción-oxidación descrito en 2.1.1. De este modo se obtuvieron los sólidos In_x/HZSM5 (x=0,5; 2,0 y 4,0 %p de In) e In_{0,5}/HMOR.

2.2. PdIn/Hzeolita

A los catalizadores In/Hzeolita descritos en el apartado 2.1.1 de este capítulo se les incorporó Pd mediante impregnación húmeda.

En este caso, las muestras HMOR e In/Hzeolita preparadas mediante IRES, se colocaron en una solución de Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ con una concentración adecuada para obtener los sólidos Pd-HMOR y PdIn/Hzeolita con 0,5 % p de Pd. Posteriormente se sometieron a un calentamiento en flujo de O₂ a 350°C durante 1 h. Los sólidos obtenidos se denominan Pd-HMOR, PdIn_{6,84}/HMOR, PdIn_{3,42}/HMOR y PdIn_{1,70}/HZSM5. En la Figura 2.4 puede observarse el procedimiento seguido para la incorporación de Pd mediante impregnación húmeda para las formulaciones Pd-HMOR y PdIn/Hzeolita.

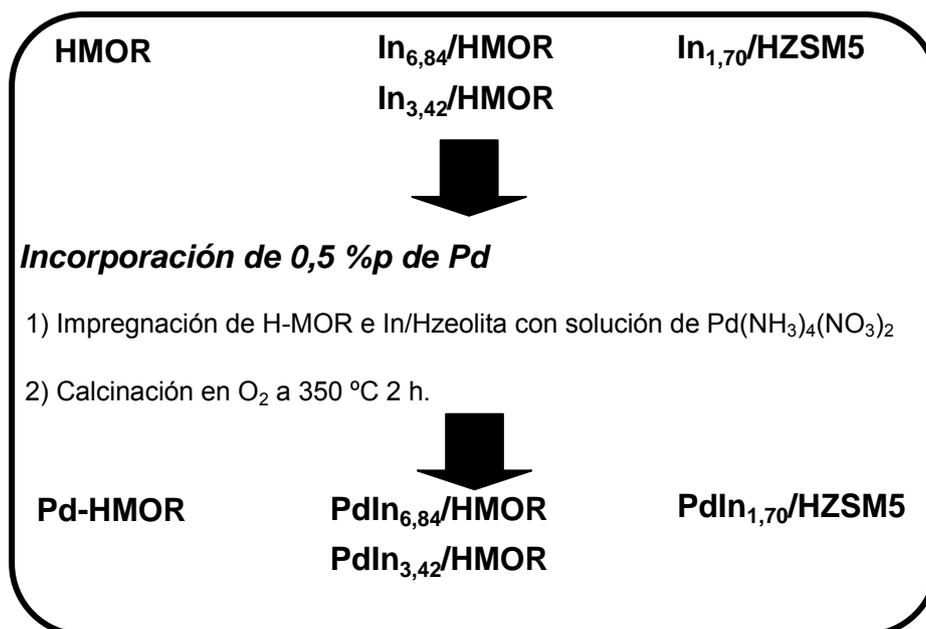


Figura 2.4. Incorporación de paladio por impregnación húmeda.

A modo de resumen, en la Tabla 2.I se listan los catalizadores In/ y PdIn/Hzeolita preparados.

Tabla 2.I. Etapas y métodos para la preparación de los catalizadores In- y PdIn/Hzeolita preparados por IIRES e IIOx.

Etapas 1	Catalizador obtenido (a)	Etapas 2	Catalizador obtenido (a)
IIRES	In _{3,42} /HMOR	Impregnación de Pd.	PdIn _{3,42} /HMOR
	In _{6,84} /HMOR		PdIn _{6,84} /HMOR
	In _{1,70} /HZSM5		PdIn _{1,70} /HZSM5
	-		Pd-HMOR
IIOx. Oxidación a 500 °C	In ₄ -HMOR (500)	Oxidación a 700 °C	In ₄ -HMOR (700)
	In ₈ -HMOR (500)		In ₈ -HMOR (700)
	In ₄ -HZSM5 (500)		In ₄ -HZSM5 (700)
	In ₈ -HZSM5 (500)		In ₈ -HZSM5 (700)

^a El subíndice de la nomenclatura indica el porcentaje en peso del metal.

2.3. LaIn/Hzeolita

Estos catalizadores se sintetizaron con el objetivo de evaluar la incidencia de la incorporación de lantano en la actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica de los sólidos descritos en el apartado 2.1.4. El lantano se incorporó a los

catalizadores In/Hzeolita mediante intercambio iónico en solución, siguiendo la misma metodología detallada en el apartado 2.1.3. En la Figura 2.5 se resume la metodología aplicada para la incorporación de La y en la Tabla 2.II se resumen los catalizadores LaIn/Hzeolita formulados.

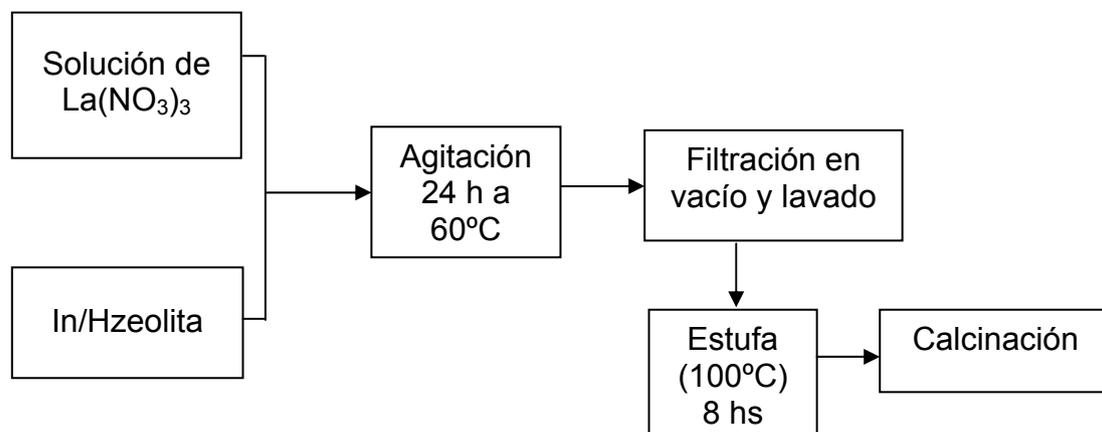


Figura 2.5. Incorporación de lantano por intercambio iónico en solución. Relación g de zeolita/ de solución =1.

Tabla 2.II. Nomenclatura de los catalizadores LaIn/Hzeolita y composición de los metales intercambiados e impregnados en las zeolitas.

Método	Catalizador obtenido ^a	Método	Catalizador obtenido ^a
Impregnación húmeda de indio	In _{4,0} /HZSM5	Posterior Intercambio iónico de lantano	-
	In _{2,0} /HZSM5		LaIn _{2,0} /HZSM5
	In _{0,5} /HZSM5		LaIn _{0,5} /HZSM5
Intercambio iónico de lantano	La/HZSM5		
Impregnación húmeda de indio	In _{0,5} /HMOR	Posterior Intercambio iónico de lantano	LaIn _{0,5} /HMOR
Tratamiento:			
Aire; 500 °C (10 h)			
Aire sintético; 500 °C (10 h) - H ₂ ; 500 °C (2h) - O ₂ ; 500 °C (2h)			

^a El subíndice de la nomenclatura indica el porcentaje en peso del metal.

3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Todos los sólidos preparados se sometieron al test catalítico para cuantificar su actividad para la transformación de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular mediante la RCS con CH₄ y oxígeno en exceso.

Los catalizadores fueron evaluados en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica cuyo esquema se presenta en la Figura 2.6. El mismo está equipado con cuatro controladores de flujo MKS 1159B que permiten regular la alimentación de los reactivos y el gas carrier (NO, CH₄, O₂ y He) a un reactor de cuarzo en cuyo centro se coloca el lecho catalítico entre tapones de lana de cuarzo. Dicho reactor es calefaccionado mediante un horno eléctrico comandado por un programador-controlador de temperatura marca Omega que recibe la información de la temperatura del lecho mediante una termocupla tipo K.

Por otro lado, para estudiar el efecto del vapor de agua sobre la actividad de los sólidos, el equipo consta de un saturador de lecho relleno que contiene agua, calefaccionado con una manta eléctrica para regular la presión de vapor, y por el que circula una fracción del gas carrier.

Con excepción de los catalizadores In_x-Hzeolita preparados mediante IIOx. (apartado 2.1.2), la concentración de los gases alimentados y de los productos de la reacción se midieron con un espectrómetro FTIR Mattson Génesis II equipado con una celda de gases con ventanas de CaF₂. La determinación de la conversión de CH₄ y de NO se realiza en forma directa a partir de su detección por FTIR. Por este medio no es posible cuantificar directamente la concentración de N₂ producido (molécula diatómica homonuclear). La determinación se puede realizar en forma indirecta pues mediante la cuantificación de los diferentes NO_x (NO, N₂O y NO₂) a la entrada y salida del reactor se puede calcular la concentración de N₂ del siguiente modo:

$$[N_2] = \frac{\sum [NO_x]^e - \sum [NO_x]}{2}$$

Donde:

$\Sigma [\text{NO}_x]^0$ = Suma de las concentraciones de los NO_x en la alimentación.

$\Sigma [\text{NO}_x]$ = Suma de las concentraciones de los NO_x a la salida del reactor.

$[\text{N}_2]$ = Concentración de N_2 producido.

Las conversiones de NO_x a N_2 y de CH_4 se calculan del siguiente modo:

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{\Sigma [\text{NO}_x]^0 - \Sigma [\text{NO}_x]}{\Sigma [\text{NO}_x]^0} * 100$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]^0 - [\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]^0} * 100$$

El análisis de la composición de los gases en los experimentos catalíticos de los sólidos In_x -Hzeolita descritos en el apartado 2.2.2 fue realizado con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de zeolita 5A utilizando como gas carrier He. Por este medio la conversión de NO se calcula midiendo la concentración de N_2 producido. Las conversiones de NO_x y CH_4 se calcularon como:

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{2 * [\text{N}_2]}{\Sigma [\text{NO}_x]^0} * 100$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]^0 - [\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]^0} * 100$$

Donde:

X_{NO_x} = Conversión de NO_x a N_2 .

$[\text{N}_2]$ = Concentración de N_2 producido.

X_{CH_4} = Conversión de CH_4 .

$[\text{CH}_4]^0$ = Concentración de CH_4 en la alimentación.

$[\text{CH}_4]$ = Concentración de CH_4 a la salida del reactor.

Un parámetro importante para evaluar la eficiencia del catalizador, es la selectividad del mismo, que relaciona el predominio de la ocurrencia de la reacción selectiva donde el metano es el reductor del NO por sobre la combustión del hidrocarburo con O_2 .

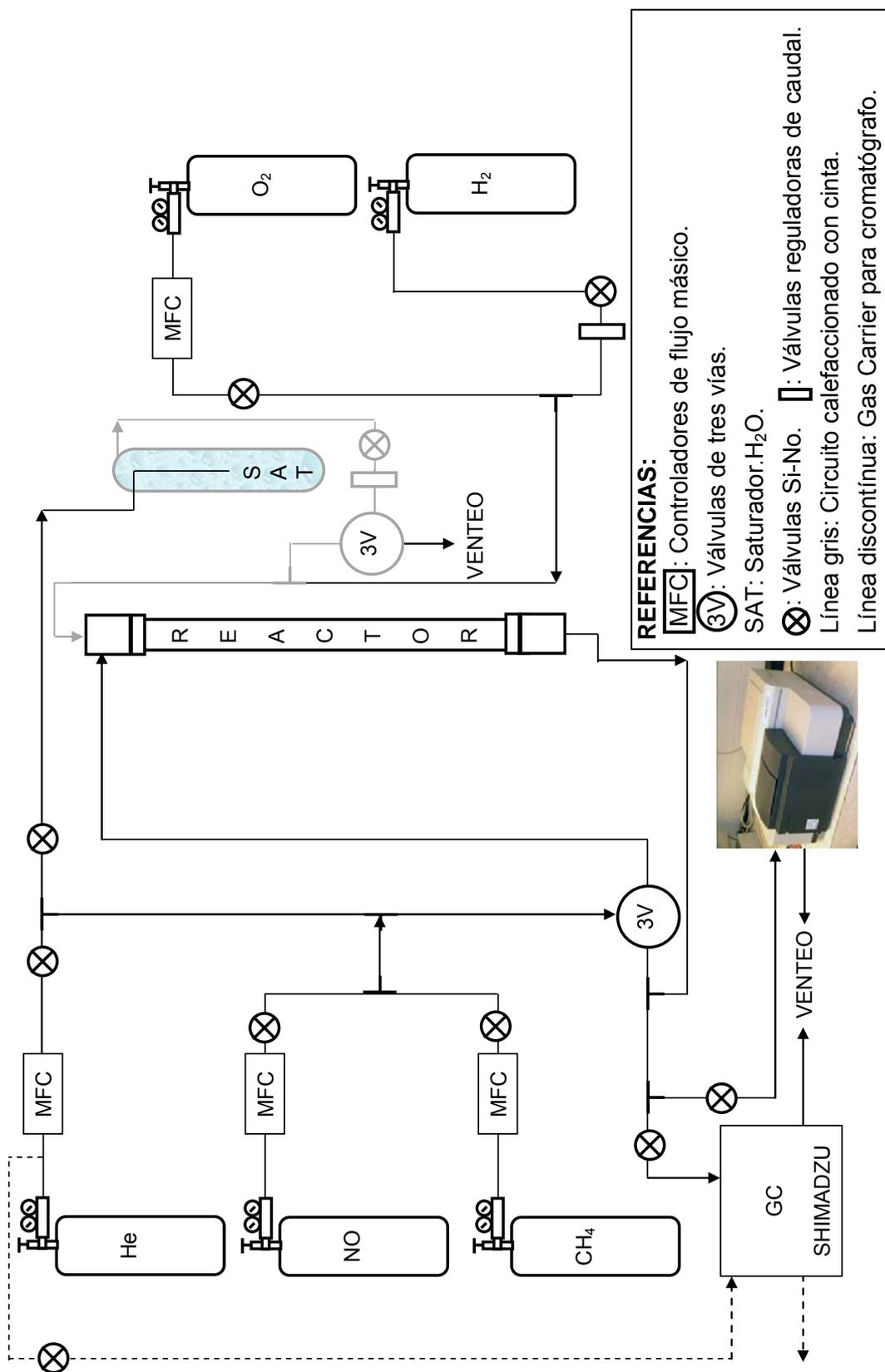


Figura 2.6. Sistema de flujo para evaluación catalítica.

Por otra parte, previo y posterior a cada evaluación catalítica, los catalizadores fueron sometidos a diversas técnicas de caracterización superficiales y volumétricas para dilucidar el grado de modificación de las especies presentes y relacionarlas con la actividad y estabilidad de cada catalizador.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con el objeto de obtener información fisicoquímica de los materiales preparados y evaluados en reacción, se emplearon diversas técnicas de caracterización. A continuación se describen los fundamentos de cada una y se detalla su metodología de aplicación para cada uno de los catalizadores analizados.

4.1. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

El objetivo de esta técnica es la determinación del estado de oxidación y cuantificación de las especies presentes en los sólidos catalíticos a través del registro del hidrógeno consumido cuando se los somete al paso de la corriente reductora (5% H₂/Ar). Las experiencias se llevaron a cabo en un instrumento Okhura TP-2002S equipado con un detector TCD en línea con filamentos de tungsteno para la determinación del consumo de H₂.

Previamente a los experimentos de TPR, las muestras calcinadas (50-100 mg) fueron tratadas in-situ con N₂ durante 30-60 minutos a 300-350°C. Luego, se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de N₂ e inmediatamente se realizó la reducción a temperatura programada con 30 ml/min de gas reductor, calentando a 10 °C/min hasta la temperatura máxima del tratamiento (800-900 °C)

4.2. Reducción a Temperatura Programada con CO (TPR-CO)

Esta técnica se aplicó sobre los catalizadores In_x-Hzeolita con el objetivo de analizar el comportamiento de dichos sólidos cuando son expuestos a un agente reductor más débil que el H₂ pudiéndose diferenciar las especies In_xO_y de las intercambiadas (InO)⁺. Los experimentos con CO se realizaron con una

mezcla de gases al 5% de CO en He. Las muestras (30 mg) se colocaron en un reactor de cuarzo, haciendo circular 25 ml/min del gas reductor durante el transcurso de la experiencia. La temperatura se incrementó desde 20 °C hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10° C/min. El CO₂ generado por la reducción de las muestras fue capturado con una trampa de NaOH/SiO₂ ubicada en la salida del reactor.

4.3. Oxidación a Temperatura Programada con O₂ o NO (TPO)

El objetivo de esta técnica es estudiar el comportamiento del O₂ y del NO en la oxidación de las especies sobre los sólidos In_x/Hzeolita. Para ello las muestras fueron preparadas in situ por IRES al reducir la mezcla In₂O₃/Hzeolita con H₂ a 500 °C. Luego la muestra reducida se sometió al pasaje de una corriente de O₂ o NO calentando a 10 °C/min. En un caso se registró el consumo de O₂ durante el TPO con O₂ y en el otro se registró la aparición de las especies N₂ y N₂O generadas durante la oxidación con NO.

4.4. Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0,7 y 1000 μm. Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (NIR, en sus siglas en inglés, con longitud de onda, λ, entre 0,7 y 2,5 μm, o un número de ondas, ω, entre 14300 y 4000 cm⁻¹), infrarrojo medio (MIR, λ = 2,5 -25 μm, ω = 4000 – 400 cm⁻¹; la región más comúnmente utilizada en espectroscopia IR) e infrarrojo lejano (FIR, λ = 25 – 1000 μm, ω = 400 – 10 cm⁻¹)

La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes (un metileno, CH₂, en un hidrocarburo, un carbonilo, C=O, en una cetona, o un hidroxilo, OH, en un alcohol, son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) en la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de

absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para cuantificar la concentración de estas especies en la muestra.

La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación que emerge de la muestra (I) y la que ésta recibe (I_0). Lo habitual es representar la transmitancia porcentual ($\%T$):

$$T = I/I_0$$
$$\%T = 100 T$$

El parámetro I contiene información de la muestra, pero también contribuciones del espectrómetro y el ambiente. Estas dos contribuciones son las que mide I_0 , que se denomina espectro de fondo (background). Por tanto, al calcular la relación entre I e I_0 , es decir, la transmitancia, las contribuciones del equipo y el ambiente se eliminan.

Espectrómetros con transformada de Fourier

El desarrollo de la espectroscopia FTIR tuvo su inicio en la invención por Michelson, 1891, del interferómetro de doble haz, en el que se basan la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopia IR. El interferómetro de Michelson es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados.

Primeramente se describirán las técnicas mediante las cuales es posible la detección y cuantificación de los NO_x y el CO mediante el estudio de los espectros IR.

4.4.1. Análisis por FTIR de CO adsorbido

Se monta una pastilla autosoportada de la muestra a estudiar en una celda de vidrio con ventanas de CaF_2 . Allí se la somete a un calentamiento programado a través de una cinta calefactora exterior comandada por un programador-

controlador Novus 1100 que recibe la información de la temperatura de la celda a través de una termocupla tipo K. La celda se puede conectar a un equipo de vacío (hasta 10^{-6} Torr) o a un sistema de pretratamiento con flujo de H_2 . El vacío se logra mediante la acción de dos bombas, una mecánica y una difusora.

Una vez que la muestra se evacua hasta 10^{-6} Torr a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h, se deja enfriar a temperatura ambiente y se adquiere un espectro de referencia para la sustracción de fondo con un instrumento Shimadzu Prestige 21 con resolución de 8 cm^{-1} . Luego, consecutivamente se incorporan presiones crecientes de CO puro de manera estática hasta que se alcanza el equilibrio. A cada espectro registrado con las diferentes presiones de CO en contacto con la muestra, se le sustrae el de referencia y se normalizan a igual relación peso/superficie de pastilla.

En caso que se desee pretratar en flujo de H_2 a las pastillas, la celda de vidrio con control de temperatura también permite la circulación de gases a presión atmosférica, por lo que las pastillas pueden ser pretratadas *in situ*.

4.4.2. Análisis por FTIR de NO adsorbido

Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando el mismo espectrómetro descrito en los experimentos de evaluación catalítica. La muestra en polvo a evaluar se prensó (6×10^5 kPa, 5 minutos) formando pastillas autoportadas. Luego se insertaron en una celda de vidrio similar a la utilizada para la adsorción de CO. Se sometió al sólido a un tratamiento previo en He y luego de enfriarse se adquirió un espectro de referencia. El procedimiento consistió en la adsorción de NO diluido en He a temperatura ambiente durante 15 minutos y el barrido con He para eliminar el NO de la fase gaseosa. Entonces, la temperatura se incrementó en varios pasos (100, 120, 150, 200 y $250\text{ }^\circ\text{C}$) y luego de cada paso se adquirió el espectro FTIR a temperatura ambiente. De este modo se pudieron determinar las especies que quedan adsorbidas a cada temperatura. Esta técnica se aplicó para la caracterización de las muestras PdIn/Hzeolita.

4.4.3. Espectroscopia FTIR en Reflectancia Difusa – Modo operando (Operando-DRIFTS)

En colaboración con investigadores del Instituto de Nanoquímica y Catálisis del Centro de investigaciones Químicas de la Academia de Ciencias de Hungría, se utilizó esta técnica para estudiar el mecanismo de reacción para la RCS de NO_x con CH_4 y O_2 en exceso.

Las especies superficiales obtenidas durante la RCS de NO se estudiaron mediante espectroscopia Operando-DRIFTS utilizando un espectrómetro Nicolet 5PC5, equipado con un sistema de espejos de reflectancia difusa COLLECTOR TM II y un reactor de DRIFTS alta-temperatura/alta-presión (Spectra-Tech, Inc.). Las concentraciones de los reactivos y productos efluentes de la celda fueron analizados continuamente por un MS en línea (VG ProLab, Fisher Scientific). El esquema del dispositivo se presenta en la Figura 2.7.

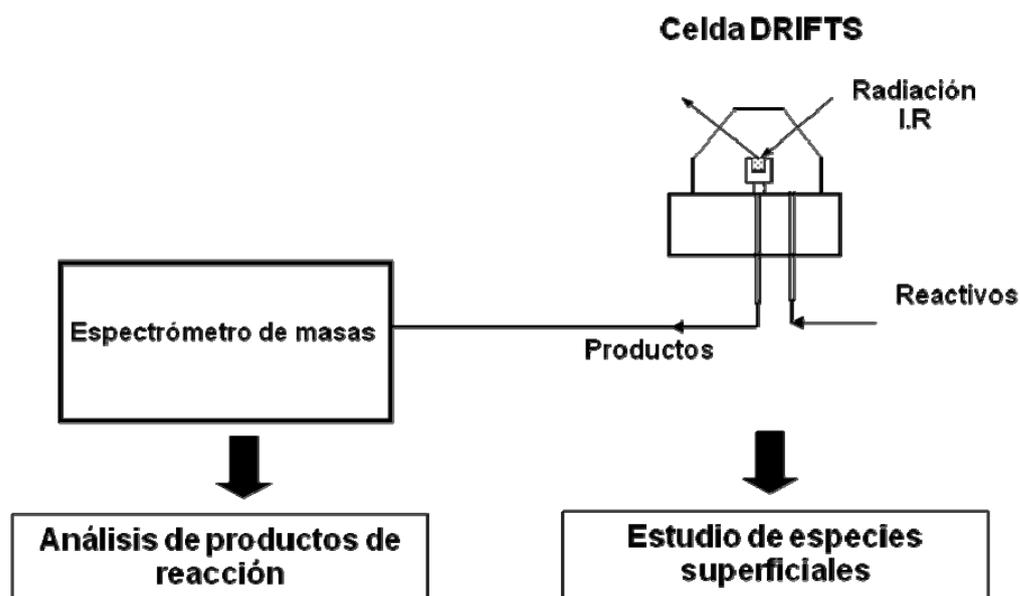


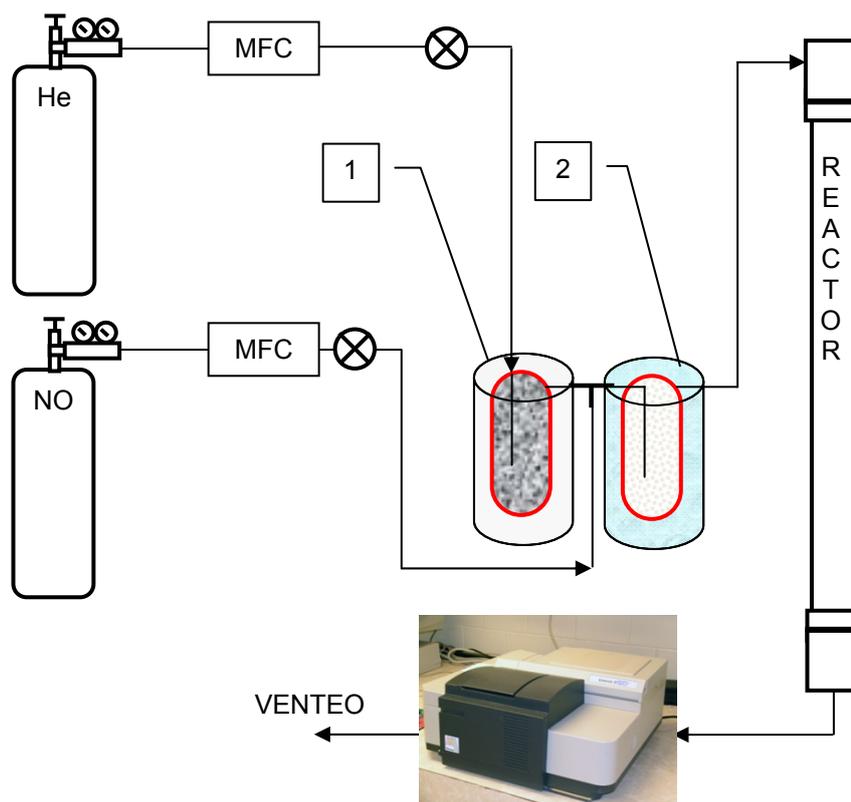
Figura 2.7. Sistema de análisis Operando-DRIFTS.

El recipiente porta muestras de la celda se carga (x mg) con la muestra en polvo y previo a la experiencia de RCS de NO se pretrata en flujo de 10% O_2/He a 500 °C durante 1h. Luego se purga en corriente de He y se enfría a 300 °C para ser contactado con un flujo de 4000 ppm de NO y 2% de O_2 en He o con 4000 ppm de NO; 4000 ppm de CH_4 y 2% de O_2 en He a temperaturas en el rango de 300-550 °C. El montaje experimental permite realizar el cambio

de una corriente de alimentación a la otra. El sistema alcanza un nuevo estado estacionario en alrededor de 4-8 minutos. El espectro del catalizador en polvo se tomó a cada temperatura de reacción seleccionada en contacto con la mezcla de reacción y también en flujo de He.

4.5. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)

Esta técnica permite la determinación de la capacidad de adsorción de NO de las especies presentes en el sólido. Las experiencias se llevaron a cabo en el equipo de flujo descrito en el apartado 3 del presente capítulo. Se colocan 50 mg del sólido en el reactor de cuarzo y se somete al pasaje de un flujo de He a $T=400\text{ °C}$ durante 2 h, previo a la adsorción de NO a temperatura ambiente (Figura 2.8). El objeto de este pretratamiento es eliminar el agua fisisorbida en el catalizador a caracterizar.



REFERENCIAS:

1. Adsorbedor relleno con zeolita 5A refrigerado con N_2 (liq).
2. Adsorbedor relleno con anillos Raschig en baño de hielo.

Figura 2.8. Sistema de flujo para TPD de NO.

Posteriormente se alimenta al reactor una corriente seca de NO diluída en He (5000 ppm). Para lograr la mayor deshidratación posible de ambos gases antes de ingresar al reactor, el He se hace circular por un adsorbedor de zeolita 5A refrigerado con nitrógeno líquido, luego se mezcla con el NO y finalmente pasan a un segundo adsorbedor sumergido en un baño de hielo.

Este acondicionamiento de los gases es importante para asegurar que los resultados de adsorción/desorción no sean afectados por envenenamiento con agua. Luego de un tiempo en circulación (20 min), se interrumpe el suministro de NO y se barre con He de manera que el NO en la fase gaseosa sea eliminado y sólo permanezca NO adsorbido en la muestra. Cuando no se detecta la presencia de NO en la fase gaseosa se comienza con el TPD que consiste en un calentamiento programado del reactor (5-10 °C/min) utilizando como gas carrier helio y se registra cada 2 minutos la concentración de los NO_x desorbidos. El área bajo la curva de los datos adquiridos [NO] vs tiempo, permiten cuantificar la cantidad desorbida de cada especie.

4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

4.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico-gravimétrico es una de las técnicas con la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Se pueden definir, básicamente tres tipos:

1. Análisis térmico gravimétrico isotérmico, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante.
2. Análisis térmico gravimétrico *cuasi*-isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
3. Análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

Esta última alternativa es la empleada para la realización de nuestras determinaciones. La curva que representa la variación de la masa en función

de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

Por otro lado, la curva que se obtiene derivando la del análisis termogravimétrico (DTG) puede dar, en ciertos casos, información adicional a la que se obtiene directamente del termograma.

La información que aporta el DTG es la siguiente:

- Temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima (T_{max}).
- Pérdida de masa proporcional al área del pico del DTG.
- Permite, en determinadas ocasiones, la separación de picos superpuestos e incluso el análisis numérico del registro (deconvolución), con lo que se pueden caracterizar y cuantificar los efectos muy solapados.
- La comparación de los picos del DTG con los obtenidos en los análisis térmicos diferenciales (DTA, que se describirán posteriormente), permiten conocer qué picos del DTA corresponden a pérdidas de peso y cuáles no.
- La altura del pico del DTG a una temperatura determinada informa la velocidad de la pérdida de masa a esa temperatura.

4.6.2. Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA) se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tiene lugar en ella, como los producidos por fusión, ebullición, sublimación, vaporización, cambios de fase, inversiones de estructura cristalina, procesos de adsorción, reacciones químicas de deshidratación, disociación, descomposición, oxidación, reducción, etc. Fenómenos como los de deshidratación, reducción o

cambios de fase, darán lugar a efectos endotérmicos, mientras que reacciones de oxidación, descomposición o procesos de adsorción producirán efectos exotérmicos. Como consecuencia de estos procesos se obtiene un termograma diferencial en el que se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia ($\Delta T = T_m - T_r$) frente a la temperatura del sistema, que se va modificando.

Los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor de la muestra, provocan un aumento de su temperatura con respecto a la referencia y dan lugar a máximos en el termograma. Por el contrario, los procesos endotérmicos originan mínimos en la curva como consecuencia de la adsorción de calor por parte del analito o material bajo estudio. Así, se obtienen picos en los termogramas diferenciales cuyas áreas dependen de la masa de la muestra, de la entalpía del proceso, de la conductividad calorífica de la muestra y de ciertos factores geométricos.

Para la realización de experimentos DTA sobre In_x -Hzeolita, se utilizó un equipo Mettler Toledo con un módulo TGA/SDTA851^e. Primeramente se realizó un pre-secado de la muestra en corriente de N_2 (50 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min desde 30 °C a 150 °C. Luego se realizó la experiencia propiamente dicha desde 150 °C a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en flujo de aire sintético (30 ml/min) empleando 15-20 mg de sólido colocado en el interior un crisol de alúmina de 70 μl . Después del experimento, se obtuvo la derivada del TGA (DTGA) para la determinación exacta de las temperaturas de transición.

Para el análisis SDTA, la diferencia de temperatura se refiere a una señal generada electrónicamente que reproduce la respuesta térmica de una muestra inerte.

4.7. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información "local" del espécimen estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada. Nos proporciona información de áreas mucho menores, por debajo de 10 nm

de diámetro en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y por debajo del nanometro en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

4.7.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo.

Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética. Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras para mejorar la coherencia del haz.

Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

La preparación de las muestras In_x-Hzeolita se hizo mediante una suspensión del polvo en acetona que se dispersó por ultrasonido. Algunas gotas de esta suspensión fueron colocados en una rejilla de cobre recubierta de carbono. Las imágenes TEM se obtuvieron con un instrumento JEOL-2000 FXII con una resolución espacial punto a punto de 0,28 nm, operado a 200 keV.

Para la realización del microanálisis de rayos X y el mapeo elemental se utilizó un microanalizador de rayos X Energy 300 acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400. Los análisis se realizaron en áreas amplias para obtener la composición elemental de las muestras y en áreas seleccionadas más pequeñas, en partículas para realizar un mapeo elemental.

Las muestras fueron dispersadas en acetona, colocadas en un soporte y cubiertas con una fina capa de grafito.

4.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar, además de permitir el examen de la estructura tridimensional y de la textura de las superficies porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes de SEM no son parte del sistema de formación de imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido; el rango de ampliación y la profundidad del campo de la imagen. La profundidad del campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad del campo depende de la convergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios, se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen.

La magnificación de un SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm), aunque en la práctica se queda en 100000 aumentos, y los aparatos menos sofisticados no superan los 30000 aumentos. La resolución final es de alrededor de 5 nm lo cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de la estructura y como la profundidad del campo es alta ($\approx 150 \mu\text{m}$), se pueden obtener imágenes nítidas de superficies rugosas.

4.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta espectroscopia se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura.

La energía cinética medida ($E_{c\ med}$) con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, de la energía de ligadura del electrón y de la función trabajo del espectrómetro (Φ_{espec}). Este factor se puede aproximar a una constante en cada equipo y su valor depende de diferentes valores experimentales.

La cámara de análisis consta de una esfera de metal capaz de operar en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*), sobre la que se van adicionando los demás componentes. A la cámara se acopla un sistema de bombeo capaz de producir Ultra Alto Vacío, en general mediante bombas turbomolecular, iónica, sublimación o criogénicas. La medida y control del vacío se realiza mediante medidores del tipo Pirani. Usualmente los espectrómetros llevan una segunda cámara acoplada a la de análisis, de esta forma permite la realización de tratamientos de las muestras y a continuación realizar un análisis de XPS de las muestras sin tener contacto con el exterior. Esta cámara lleva todos los sistemas necesarios para la realización de los tratamientos, como su propio vacío, controladores de temperatura, entrada y salida de gases, etc.

En nuestro caso, se utilizó un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador Febo hemisférico PHOIBOS 150 operando en un modo de transmisión fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV, con una fuente de rayos X Al $K\alpha$. La presión de trabajo fue inferior a 5×10^{-9} mbar. Los análisis XPS se realizaron sobre catalizadores calcinados y usados tanto en condiciones normales como así también luego de ser sometidos a un tratamiento de reducción con H_2 . Las regiones del espectro que corresponden a In3d, Pd3d, La3d, O1s, C1s, Si2p, y Al2p se registraron para cada muestra. El tratamiento

de los datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas de pico se determinaron mediante el empleo de la integración de un fondo de tipo Shirley. Los picos se consideran como una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una proporción de 70/30. Para la cuantificación de los elementos se utilizaron los factores de sensibilidad proporcionados por el fabricante.

4.9. Análisis textural

Las medidas de adsorción de N₂ a -204 °C dan información sobre el área (externa e interna) y la estructura porosa de los sólidos. Se trata de una adsorción física donde las moléculas de gas se unen a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals) mediante un proceso exotérmico en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 KJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conoce como isothermas de N₂.

El equipo empleado fue un Micromeritics ASAP 2020 que consta de dos zonas: una de desgasificación (2 puertos) y otra de análisis (1 puerto). El análisis se realizó sobre una determinada cantidad de material (nunca se superaron los 100 mg de muestra), que se colocó en un bulbo y se conectó al puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación es necesario para eliminar cualquier impureza adsorbida y consistió en mantener la muestra a 400°C durante 8 h luego de una rampa de calentamiento de 10°C/min. Después se determina el peso exacto de la muestra sin sacarla del bulbo y éste se coloca en el puerto de análisis. El análisis realizado permite calcular las áreas superficiales correspondientes a los diferentes tipos de poros (micro o mesoporos) del material, para ello se suministraron pequeñas cantidades de N₂ hasta alcanzar una presión relativa de 0,01. El equipo alimenta pequeñas cantidades de N₂ para alcanzar diferentes presiones relativas hasta llegar a la saturación de la muestra. Entre cada presión relativa el equipo espera a alcanzar el equilibrio durante un determinado tiempo.

Los datos obtenidos a partir de las muestras preparadas se emplearon para realizar: análisis BET (Brunauer-Emmet-Teller) para calcular el área específica y el método t-plot para calcular el área microporosa y externa.

Bibliografía

- [1] F. Pinna, *Catal. Today* 41 (1998) 129.
- [2] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York (1989) 116.
- [3] R. M. Mihályi, H. K. Beyer, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, Y. Neinska, *Microp. Mesop. Mat.* 24 (1998) 143.
- [4] X. Zhou, T. Zhang, Z. Xu, L. Lin, *Catal. Lett.* 40 (1996) 35.
- [5] E. E. Miró, L. Gutierrez, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, *J. of Catal.* 188 (1999) 375.
- [6] J. M. Ramallo-López, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F. G. Requejo, E. E. Miró, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [7] E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. of Catal.* 161 (1996) 465.
- [8] X. Zhou, Z. Xu, T. Zhang, L. Lin, *J. Mol. Catal. A* 122 (1997) 125.
- [9] H. Solt, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, L. B. Gutierrez, E. E. Miró, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 19423.
- [10] J. W. Ward, *Molecular Sieves Catalysis*, *Appl. Ind. Catal.* 3 (1984) 271.

CAPÍTULO 3: CATALIZADORES *In*-HZEOLITA

1. *Introducción*

2. *Catalizadores *In*/HMOR (IIRES)*

3. *Catalizadores *In_x*-Hzeolita (IIOx)*

4. *Catalizadores *In*/Hzeolita (IH)*

5. *Conclusiones generales*

CATALIZADORES In-HZEOLITA

En este trabajo de Tesis se prepararon sólidos In-Hzeolita por intercambio iónico reductivo en estado sólido (IIRES), intercambio iónico oxidativo (IIOx.) e impregnación húmeda (IH). En este capítulo se presentan los resultados catalíticos y la caracterización de los sólidos para determinar las especies presentes en ellos.

1. INTRODUCCIÓN

Entre las combinaciones metal-zeolita exploradas para controlar las emisiones de NO_x a través de la reducción catalítica selectiva con metano en exceso de oxígeno, las que se basan en indio aparecen como muy prometedoras, en particular In-HZSM5 e In-HMOR [1-8] como así también In-HFER [9,10]. Se han desarrollado diferentes métodos para incorporar indio a la estructura zeolítica, los cuales determinan el tipo de fases dispersas [11]. Entre ellos se pueden mencionar los siguientes: intercambio iónico reductivo en estado sólido (IIRES) [4, 8, 12], intercambio iónico con una solución de sal de indio [5, 7, 10], precipitación de indio [4], sublimación y tratamientos térmicos de mezclas físicas de zeolita y óxido de indio [3, 13, 14], los cuales están bien descritos en la literatura [4,11].

El objetivo de este capítulo es estudiar el desempeño catalítico de los sólidos preparados y relacionarlo con las especies dispersas formadas en In-Hzeolita con distinta carga de indio, luego de ser sometidos a diferentes métodos de preparación.

i) IIRES: Reducción en H_2 a 500 °C y reoxidación en O_2 a 400 °C (Capítulo 2, apartado 2.1.1).

ii) IIOx: calcinación a 500 y/o 700 °C (Capítulo 2, apartado 2.1.2).

iii) IH: Impregnación húmeda y tratamiento reductivo y reoxidativo (Capítulo 2, apartado 2.1.4).

Diversas técnicas de caracterización superficiales y volumétricas se aplicaron con el fin de identificar las especies presentes en el sólido catalítico antes y luego de ser sometido a las condiciones de reacción.

2. CATALIZADORES In/HMOR (IIRES)

Se estudió el efecto del contenido de indio de los sólidos sintetizados descritos en el capítulo 2 (apartado 2.1.1), sobre el comportamiento catalítico para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso. Los catalizadores se caracterizaron mediante: i) adsorción de N_2 , ii) desorción a temperatura programada de NO, iii) reducción a temperatura programada con H_2 y iv) análisis por FTIR de CO adsorbido.

2.1. Resultados y discusión

2.1.1. Actividad catalítica

Estos sólidos fueron evaluados para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso. Pevio a la realización del test catalítico fueron sometidos a un tratamiento de calcinación que consistió de un calentamiento en flujo de He y O_2 hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo dicha temperatura durante 8 hs y luego enfriando hasta temperatura ambiente en flujo de He. Los valores de actividad catalítica de $In_{6,84}/HMOR$ e $In_{3,42}/HMOR$ para la reducción catalítica selectiva de NO a nitrógeno se muestran en la Figura 3.1.

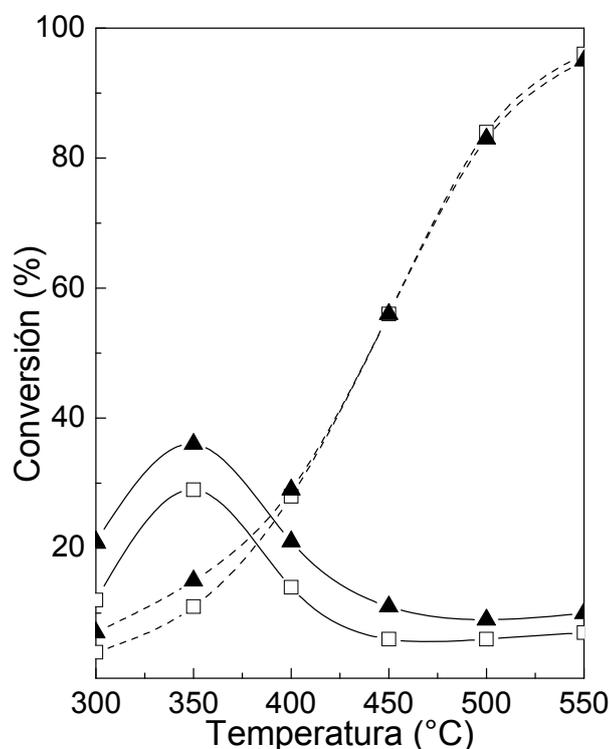


Figura 3.1. Actividad catalítica de $In_{6,84}/HMOR$ e $In_{3,42}/HMOR$. (—): Conversión de NO a N_2 . (---): Conversión de CH_4 a CO_2 . (\square): $In_{6,84}/HMOR$, (\blacktriangle): $In_{3,42}/HMOR$. $[NO] = [CH_4] = 4000$ ppm; $[O_2] = 2\%$, GHSV: 15000 h^{-1} balance en helio.

Las condiciones del test catalítico fueron: $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 4000 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, balance en helio y la velocidad espacial fue de 15000 h^{-1} . Los sólidos evidencian una conversión de NO a N_2 con la forma típica de un volcán, donde la formación de N_2 disminuye a partir de 350°C , debido a que predomina la combustión de metano. Los valores máximos de conversión de NO a N_2 registrados a dicha temperatura fueron de 29% para el catalizador $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ y de 36% para $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ indicando que la mayor carga de indio no es una condición necesaria para obtener una actividad más elevada.

La curva de conversión de metano para ambos catalizadores resultó casi idéntica en todo el rango de temperatura evaluado y se observa que por encima de 400°C la conversión de metano se produce mayoritariamente a partir de su combustión, siendo muy pobre su aporte como reductor de NO.

2.1.2. Caracterización

2.1.2.1. Adsorción de N_2

En la Tabla 3.I se recopilan los resultados de adsorción de nitrógeno. El área BET de la mordenita es $409 \text{ m}^2/\text{g}$ y decrece con la incorporación de indio como una consecuencia de la presencia de especies $(\text{InO})^+$ e In_xO_y en el interior de los canales de la mordenita. Así, la muestra con el mayor contenido de indio tiene el área superficial más baja.

Tabla 3.I. Resultados de adsorción de N_2 .

ÁREA	Catalizador calcinado	
	$\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$	$\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$
Área superficial BET: (m^2/g) (*)	355	335
Área de Microporos t-Plot: (m^2/g)	314	292
Área superficial t-Plot: (m^2/g)	41	43

(*) HMOR: $409 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.1.2.2. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)

Para interpretar los efectos de la incorporación de diferentes cargas de In en los catalizadores In/HMOR, se realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de NO. En la Figura 3.2 y en las tablas 3.II y 3.III se

muestran los resultados. En estos sólidos se observa la desorción de NO_2 además de NO , con diferentes proporciones según la carga de indio y si el sólido fue sometido a las condiciones de reacción o no. Cabe aclarar que se simuló un experimento en ausencia de catalizador con las mismas condiciones experimentales y se confirmó que la conversión de NO a NO_2 es despreciable.

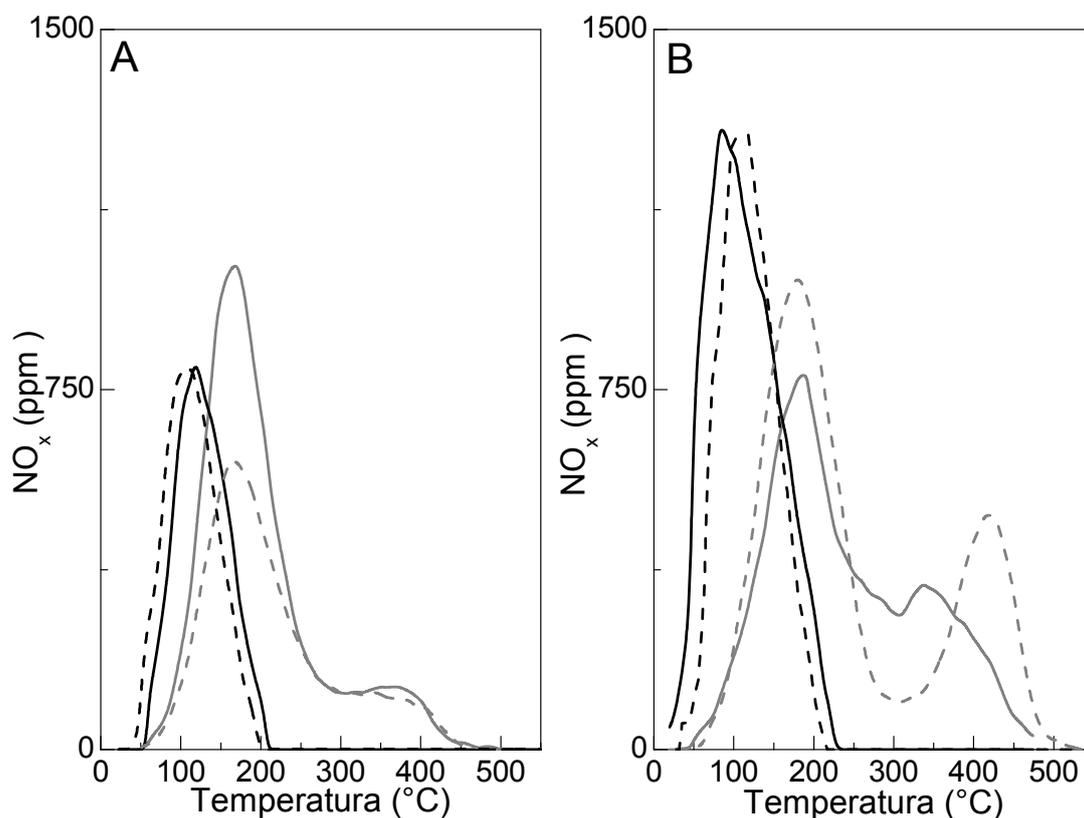


Figura 3.2. Perfiles de TPD de NO_x sobre: A) $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$. B) $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$. Sólidos calcinados: NO (—); NO_2 (—). Sólidos usados: NO (- - -); NO_2 (- - -).

El NO_2 es el principal gas evolucionado, presentando dos picos de desorción, mientras que la aparición de un pico a baja temperatura corresponde a NO . La formación de NO_2 se asocia con la presencia de oxígeno adsorbido en la superficie de la zeolita o a la oxidación de NO sobre las especies indio dispersas, tales como $(\text{InO})^+$ intercambiado y probablemente también sobre otros óxidos muy dispersos como los In_xO_y [15].

La Tabla 3.II resume los resultados de TPD para las muestras In_x/HMOR estudiadas, mostrando la relación entre las áreas integradas de los picos. Se puede observar que hay cambios en la cantidad relativa de NO_2 totales evolucionados en los catalizadores calcinados (NO_2^{C}) y los usados (NO_2^{U}) para

las diferentes cargas de indio ($\text{NO}_2^{\text{C}}/\text{NO}_2^{\text{U}}$). Por otra parte, la relación entre los picos de NO_2 a baja y alta temperatura cambia ($\text{NO}_2^{\text{L}}/\text{NO}_2^{\text{H}}$) (L: 70 - 300 °C; H: 300 - 500 °C). Para ambos sólidos, el pico de NO_2^{L} disminuye con respecto a NO_2^{H} cuando el catalizador es sometido a las condiciones de reacción. Particularmente, para la muestra con mayor carga, la relación es notoriamente más baja y su variación como consecuencia del uso del sólido es menor (Tabla 3.II).

Tabla 3.II. TPD de NO de In_x/HMOR . Áreas relativas de especies desorbidas.

Áreas relativas	In_x/HMOR			
	3,42%p In		6,84%p In	
	Calcinado [C]	Usado [U]	Calcinado [C]	Usado [U]
$\text{NO}_2^{\text{L}}/\text{NO}_2^{\text{H}}$ (a)	6,00	4,15	2,61	2,38
NO_2/NO	1,82	1,25	1,00	1,40
$\text{NO}_2^{\text{C}}/\text{NO}_2^{\text{U}}$ (b)	1,43		0,85	
$\text{NO}^{\text{C}}/\text{NO}^{\text{U}}$ (c)	0,98		1,25	
$\text{NO}^{3,42}/\text{NO}^{6,84}$ (d)			0,47	
$\text{NO}_2^{3,42}/\text{NO}_2^{6,84}$ (d)			0,87	

(a) NO_2^{L} : desorción de NO_2 a baja temperatura; NO_2^{H} : desorción de NO_2 a alta temperatura.

(b) NO_2^{C} : NO_2 total desorbido por la muestra calcinada; NO_2^{U} : NO_2 total desorbido por la muestra usada.

(c) NO^{C} : NO desorbido por la muestra calcinada; NO^{U} : NO desorbido por la muestra usada.

(d) Relación entre los NO_x desorbidos por las muestras calcinadas, con distinta carga de indio.

También se observa una disminución de la desorción de NO con el uso en el catalizador con mayor carga de indio ($\text{NO}^{\text{C}}/\text{NO}^{\text{U}}=1,25$).

Respecto a la cantidad relativa de NO_x desorbidos por las muestras frescas con diferente carga de indio, cuando se incrementa el contenido del mismo, la proporción de NO desorbido se hace más importante que la de NO_2 . Además, en $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ el pico de desorción de NO_2 a alta temperatura (NO_2^{H}) se hace más intenso en relación al de baja temperatura (NO_2^{L}) (Figura 3.2.B).

Tabla 3.III. Desorción a Temperatura Programada de NO_x. Áreas relativas al contenido de indio.

Catalizadores		TPD-NO	
		NO/In*	NO ₂ /In*
In _{6,84} /HMOR	Calcinado	0,59 (85 °C)	0,57 (180 °C)
	Usado	0,48 (110 °C)	0,67 (180 °C)
In _{3,42} /HMOR	Calcinado	0,55 (120 °C)	1,00 (165 °C)
	Usado	0,56 (110 °C)	0,70 (165 °C)

(*) Entre paréntesis temperatura del pico máximo.

Relacionando los resultados de actividad catalítica con la proporción NO₂/NO desorbidos que se muestra en la Tabla 3.II se puede notar que un incremento en la formación de NO₂ coincide con una mejora en la actividad catalítica por lo que se deduce que esta última está influenciada por la capacidad del catalizador para formar NO₂.

Estas evidencias experimentales permiten obtener información sobre la dispersión de las especies indio presentes en las zeolitas relacionando las señales de NO₂ con las especies más dispersas ((InO)⁺ e In_xO_y) que son las especies activas, mientras que las señales de NO con las menos dispersas. Por lo tanto, los resultados sugieren que a elevada carga de indio la presencia de especies poco dispersas (probablemente partículas grandes de In_xO_y) disminuyen la capacidad de adsorción de NO₂ y NO. Para evaluar la proporción de las especies indio formadas se analizaron los sólidos mediante TPR.

2.1.2.3. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

En la Figura 3.3 se muestran los termogramas de TPR con H₂ de los catalizadores frescos y usados y en la Tabla 3.IV se reportan los correspondientes consumos de H₂.

Para ambas muestras In/HMOR, el pico principal de reducción es inferior a 400 °C lo que sugiere la presencia de (InO)⁺ en posiciones de intercambio en la zeolita, asociadas con las especies activas para la RCS de NO_x con CH₄ [16].

No se observan picos de reducción a temperaturas superiores a 600 °C, por lo tanto, no habría In_2O_3 cristalino en la matriz.

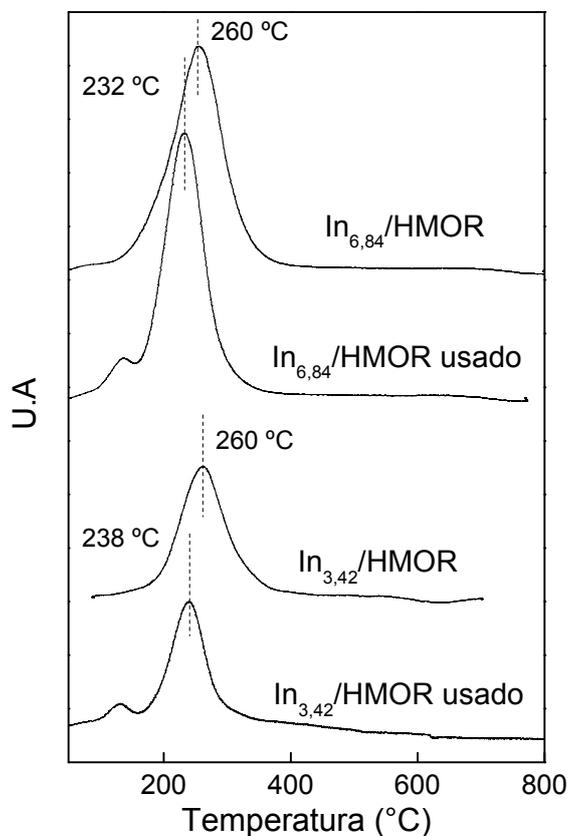


Figura 3.3. TPR- H_2 de $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ frescos y usados.

La asimetría y el ancho de los termogramas también podrían estar relacionados con la contribución de partículas muy dispersas de In_xO_y .

Cuando los sólidos son sometidos a las condiciones de reacción, ambos muestran una disminución similar de la temperatura del pico de reducción (de 260 °C a 232 °C el catalizador $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ y de 260 °C a 238 °C el catalizador $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$). Esto sugiere que las especies indio migran parcialmente hacia el exterior de la matriz zeolítica. También es menor el consumo de hidrógeno de ambas muestras (Tabla 3.IV), siendo más notorio en $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ (0,92 a 0,74). El consumo de H_2 (Tabla 3.IV) corresponde a la reducción de las especies más dispersas ($(\text{InO})^+$ e In_xO_y), siendo el cociente entre los consumos de H_2 de los catalizadores frescos y usados un indicador de la variación de estas como consecuencia de las condiciones de reacción. Dicha relación es mayor a uno

en ambos sólidos, indicando que hay una disminución de las especies dispersas para $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ usados. Estos cocientes siguen la misma tendencia que la relación $\text{NO}_2^{\text{C}}/\text{NO}_2^{\text{U}}$ calculada en las experiencias de TPD (Tabla 3.II) por lo que se confirma que la formación de NO_2 sucede en los sitios $(\text{InO})^+$ e In_xO_y .

Tabla 3.IV. Reducción a Temperatura Programada. Consumos de H_2 en catalizadores calcinados y usados.

Catalizadores		Consumo de H_2	
		$\text{H}_2/\text{In}^{\text{a}}$	TM ($^{\circ}\text{C}$) ^b
$\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,88	260
	Usado	0,80	232
$\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,92	260
	Usado	0,74	238

^a Relación Molar. ^b Temperatura del pico máximo.

2.1.2.4. Análisis por FTIR de CO adsorbido

Esta técnica fue aplicada como una herramienta adicional para verificar que el indio incorporado al soporte se encuentra como $(\text{InO})^+$ intercambiado. Esta especie es inactiva a la adsorción de CO pero su presencia debería producir una modificación con respecto al espectro de adsorción del soporte debido a su intercambio con los OH de la estructura. Para este análisis se estudiaron los sólidos HMOR e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ a fin de identificar las bandas de CO adsorbido.

El espectro de adsorción observado en el soporte zeolítico (Figura 3.4.A.) fue el típico de HMOR reportado por varios autores [17,18]. De acuerdo a esto, en el rango de estiramiento de CO, las bandas a 2220 cm^{-1} (fuerte) y 2195 cm^{-1} pueden ser asignadas a CO adsorbido sobre especies aluminio extra-red (sitios ácidos Lewis), frecuentemente observadas en sistemas zeolíticos dealuminizados. La banda más intensa es prácticamente independiente del cubrimiento por lo que se supone que existe una alta interacción electrostática. También se observa una señal a 2167 cm^{-1} que es asignada a sitios ácidos Brönsted (Al-OH) y cuya intensidad se incrementa con la presión de CO [19]. A altas presiones de CO se desarrolla una banda de adsorción de IR a 2138 cm^{-1} debido a la fisisorción de CO dentro de los canales de la zeolita.

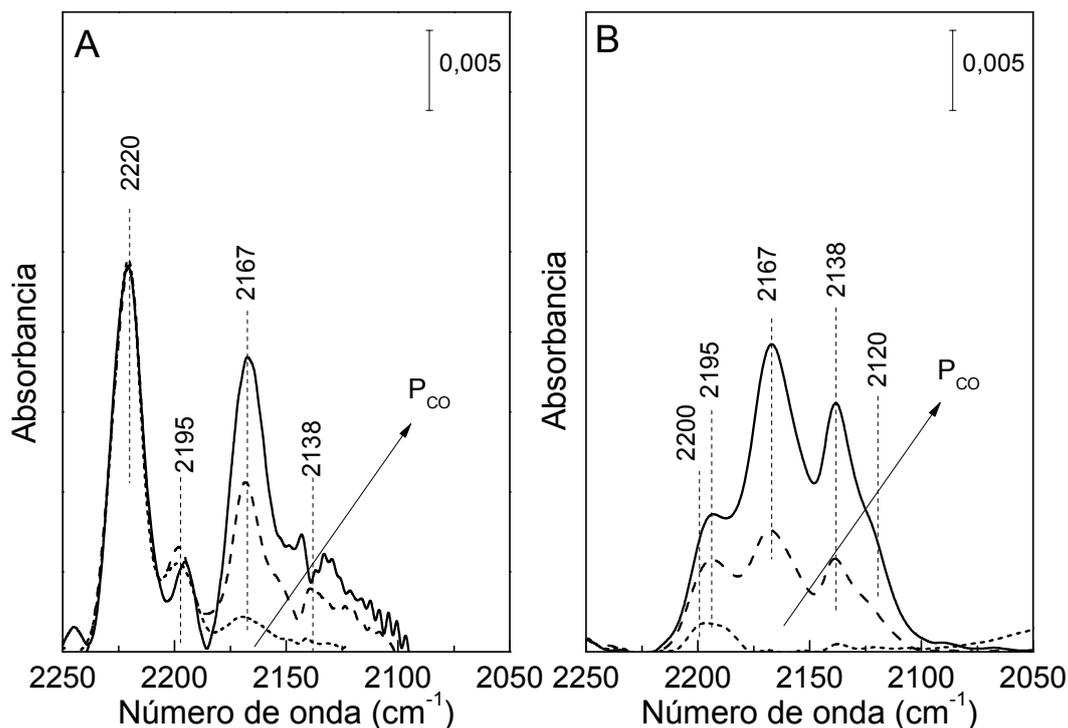
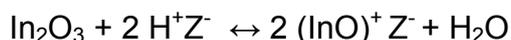


Figura 3.4. Espectros de adsorción de CO sobre: A) HMOR; B) $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$. (----): $P_{\text{CO}} = 5$ Torr; (- - -): $P_{\text{CO}} = 50$ Torr; (—): $P_{\text{CO}} = 105$ Torr.

En los espectros obtenidos sobre el sólido $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ no se observa la señal a 2220 cm^{-1} (Figura 3.4.B) sugiriendo que el indio ocupa sitios muy cercanos a los sitios ácidos Lewis impidiendo su interacción con CO [20]. Además la señal a 2200 cm^{-1} se hace más ancha respecto a la de HMOR, lo que podría ser debido a Al^{+3} extrared y/o $(\text{InO})^+$ en posiciones de intercambio diferentes con un entorno particular. Esto ha sido reportado por Mihályi y Beyer [21] quienes afirmaron que $(\text{InO})^+$ se comporta como un sitio Lewis. La intensidad de la señal correspondiente a la adsorción de CO sobre sitios Brønsted (2167 cm^{-1}) fue menor en comparación a HMOR confirmando que el indio intercambiado reemplaza a los sitios protónicos durante el tratamiento térmico según:



En vista de los resultados catalíticos obtenidos, se seleccionó al sólido $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ para determinar cuáles son los intermediarios de la RCS de NO, dónde se generan y qué papel tienen en la formación de N_2 . Con fines comparativos el análisis se realizó también sobre $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$. La relación Tatom/In es un indicador de la proximidad de especies indio incorporadas al soporte, siendo Tatom la suma de los átomos de Si y Al de la matriz. Se

centrará el estudio sobre $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ de manera que Tatom/In será 46 y 102 respectivamente. De este modo se analizará la incidencia de esta variable en los resultados obtenidos.

2.1.3. Mecanismo de reacción

La actividad y selectividad de los diferentes catalizadores In-zeolita reportadas en la bibliografía son muy dispares, dependiendo, entre otras variables, del entorno de las especies activas [5,7,13,22-26]. El papel de la estructura zeolítica y la composición es un punto importante en el mecanismo de la reacción. Se sabe que la reacción catalítica comienza con la oxidación de NO a NO_2 y continúa luego con la formación de un intermediario sobre la superficie del sólido que es capaz de oxidar el metano [5, 25, 27-30]. Como ya se mencionó, la especie $(\text{InO})^+$ cierra el balance con las cargas negativas de la red zeolítica y la formación del intermediario principal es la quimisorción de NO_2 formado en dichos oxocaciones [5, 25, 28, 29].

Primeramente ambos soportes zeolíticos se sometieron a las condiciones de reacción y se determinó su muy baja actividad para la RCS de NO con metano en las condiciones adoptadas. Con la incorporación de In la actividad mejoró aunque la respuesta fue distinta según se trate de $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ (Figura 3.1) o $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$. En la Tabla 3.V se muestran los valores de conversión de NO a N_2 del sólido $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ desde 300 a 450 °C (ver condiciones experimentales en Figura 3.1).

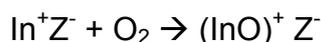
Tabla 3.V. Actividad catalítica de $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ para la RCS de NO con metano.

Temperatura (°C)	Actividad catalítica	
	Conversión de NO (%)	Conversión de CH_4 (%)
300	3	2
350	10	6
400	28	16
450	32	20

2.1.3.1. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Con el objetivo de estudiar el efecto del NO y del O₂ sobre la oxidación de las especies en los sólidos In_{3,42}/HMOR e In_{1,70}/HZSM5, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada utilizando ambos agentes oxidantes (Figura 3.5). Para ello, las muestras fueron preparadas in situ por IIRES al reducir la mezcla In₂O₃/H-zeolita con H₂ a 500 °C.

La temperatura de oxidación de In⁺Z⁻ con O₂ en In_{3,42}/HMOR es alrededor de 200 °C menor que la de In_{1,70}/HZSM5 (Figura 3.5.A).



Por otro lado, la oxidación con NO se cuantificó mediante el seguimiento de los productos de reducción del NO (N₂ y N₂O). Se observó que la especie In⁺ se oxida con NO en ambos sólidos a temperaturas por debajo de 100 °C (Figura 3.5.B). Estos resultados sugieren que la activación de NO u O₂ para la oxidación catalítica del CH₄ procede a través del par redox In⁺/(InO)⁺ en la zeolita. El O₂ compite con el NO efectivamente por la oxidación del metano sobre In_{3,42}/HMOR debido a la fácil activación del O₂. Esto explica la baja selectividad para la reducción de NO de este sólido.

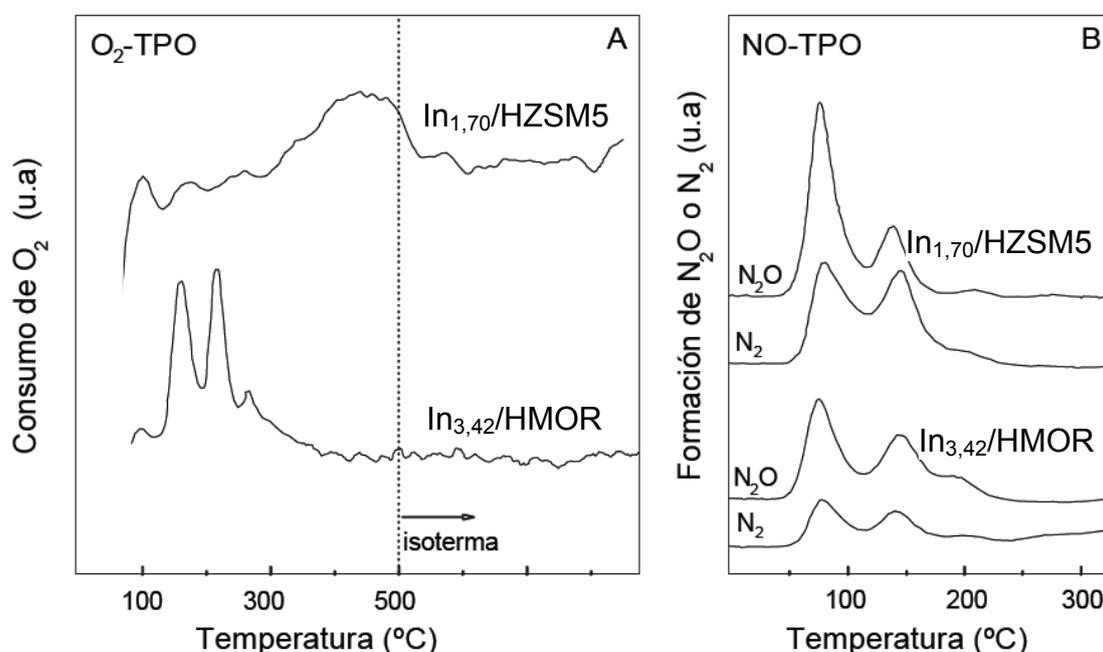


Figura 3.5. Oxidación a Temperatura Programada (TPO) en In_{1,70}/HZSM5 e In_{3,42}/HMOR con A) O₂ y B) NO. Muestras preparadas in situ por IIRES al reducir la mezcla In₂O₃/H-zeolita con H₂ a 500 °C.

2.1.3.2. Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presentan los espectros DRIFTS obtenidos luego de la adsorción de la mezcla NO/O₂ en HZSM5 y HMOR respectivamente. Las bandas a 2128 y 1634 cm⁻¹ (Figura 3.6.B) corresponden a la vibración de NO⁺ y H₂O adsorbidos sobre HZSM5 [31].

La formación de las especies adsorbidas fue acompañada por la disminución de los grupos OH como se ve en las bandas negativas correspondientes (Figura 3.6.A). Estos resultados coinciden con estudios previos [30-33] que explican estas bandas por la reacción:

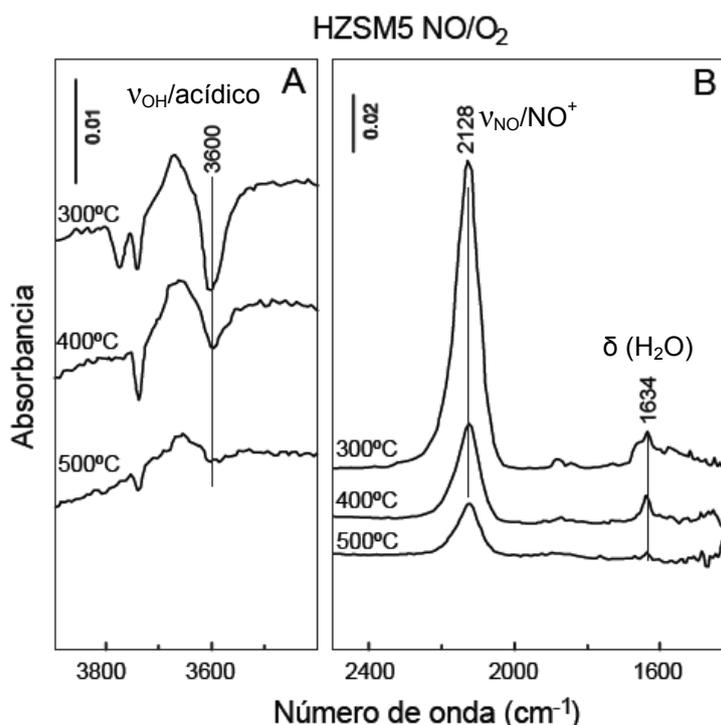


Figura 3.6. Espectro DRIFTS de A) región de νOH de HZSM5 y B) especies superficiales formadas. [NO] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 30000 h⁻¹ balance en helio.

La pérdida de intensidad de la banda de los grupos hidroxilo ácidos (OH⁻) se produce debido al reemplazo de los protones por NO⁺ y a la interacción de los mismos con el agua formada. Un aumento de temperatura hace que las bandas sean más débiles (Figuras 3.6 y 3.7) y una posterior disminución permite recuperar su intensidad (no se muestra). Por otro lado, se observa la remoción

de todas las señales cuando se somete a las muestras a un flujo de helio a 500 °C. Estos resultados revelan que la adsorción es relativamente débil y reversible.

La adsorción sobre HMOR (Figura 3.7) resultó similar a la observada en HZSM5, siendo simultánea la formación de NO^+ (banda ancha a 2210 cm^{-1}) y agua (3 bandas anchas a 2860 , 2380 y 1700 cm^{-1}). Sin embargo, el incremento de la temperatura resultó en una menor disminución de la intensidad de la señal de NO^+ respecto a HZSM5, indicando una estabilización más efectiva de la especie NO^+ sobre mordenita. Al analizar el espectro de la región de los OH se observa que la disminución de la banda a 3570 cm^{-1} corresponde a la adsorción de la mezcla NO/O_2 sobre los OH ubicados en los bolsillos laterales de la mordenita mientras que no se observa adsorción a 3610 cm^{-1} (OH en los canales principales).

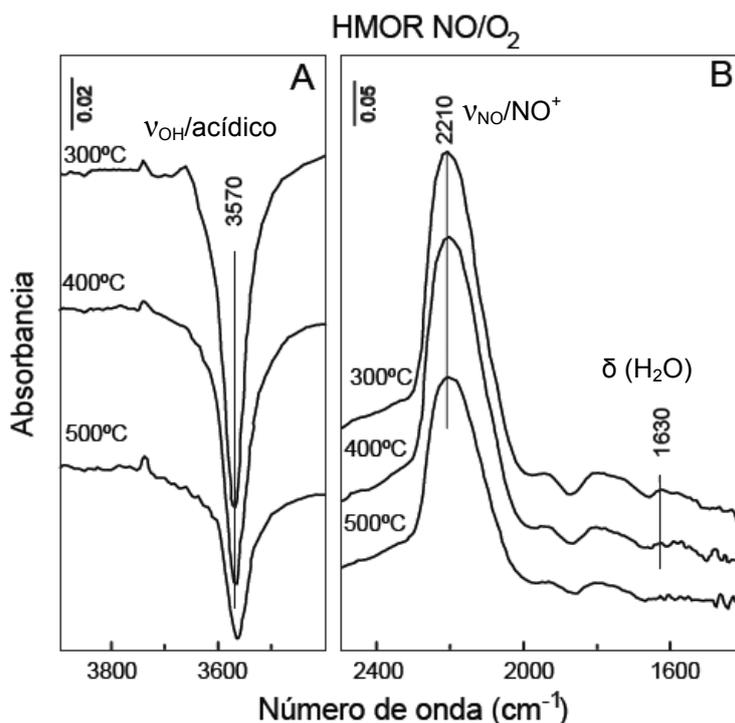


Figura 3.7. Espectro DRIFTS de A) región de νOH de HMOR y B) especies superficiales formadas. $[\text{NO}] = 4000\text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio.

La adsorción de la mezcla NO/O_2 sobre $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ arrojó espectros similares a los de los soportes, con la aparición de algunas señales adicionales. En el caso de $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ se observan dos bandas positivas a 1606 y 1574 cm^{-1} y una banda negativa a 3632 cm^{-1} . En $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ las

bandas positivas se observan a 1612 y 1575 cm^{-1} y la banda negativa se presenta como un hombro a alrededor de 3645 cm^{-1} . Las bandas positivas en el rango de 1630–1550 cm^{-1} son asignadas a la adsorción de NO_2 en sitios $(\text{InO})^+$ [5,24, 28-30]. Las bandas a 1612-1606 cm^{-1} y a alrededor de 1575 cm^{-1} son atribuidas a nitratos bidentados puente y quelato y a especies nitrato respectivamente (Figuras 3.8 y 3.9). La asignación de estas bandas (NO_3^-) concuerdan con estudios previos de adsorción de NO/O_2 sobre Cu-HZSM5 [34], Co-HZSM5 [35] y Fe-HZSM5 [36].

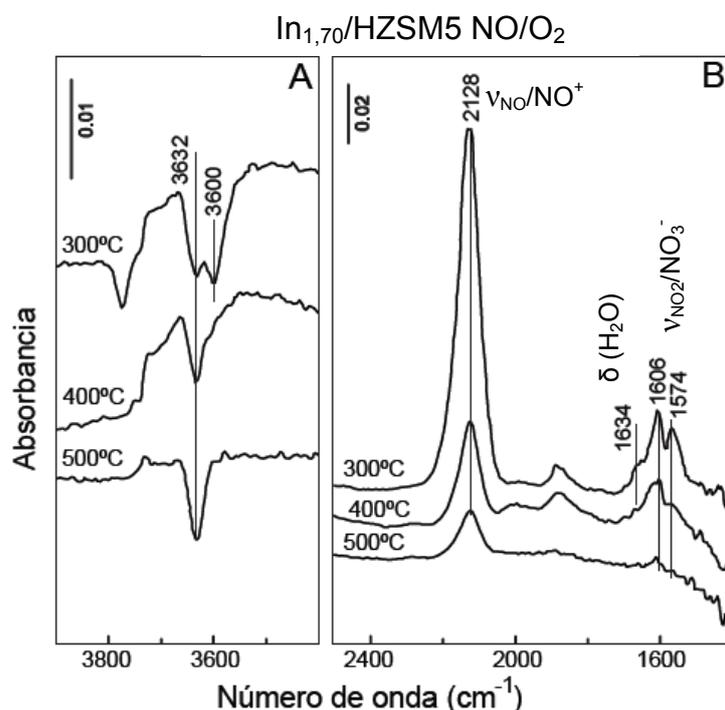


Figura 3.8. Espectro DRIFTS de A) región de νOH de $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ y B) especies superficiales formadas. $[\text{NO}] = 4000 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio.

Las bandas negativas a 3632 cm^{-1} (Figura 3.8.A) y a 3645 cm^{-1} (Figura 3.9.A) sustentan la participación de $(\text{InO})^+$ en la formación de especies nitrato. Las bandas de los OH en el rango de 3630–3690 cm^{-1} provienen de la adsorción de agua polarizada o heterocíclicamente disociada en el campo electrostático de cationes como Co^{2+} , Fe^{2+} o Cu^{2+} [33,37-40]. Los oxocaciones $(\text{InO})^+$ pueden coordinar agua a temperaturas de hasta 300 °C [12,41]. De acuerdo a estudios previos [37,38] la pérdida de intensidad de las bandas de OH en el rango 3630–3690 cm^{-1} , además de la aparición de las bandas correspondientes a

NO^+ y nitrato es una evidencia de que las moléculas coordinadas de agua fueron reemplazadas por especies NO^+ y nitrato.

Este mecanismo sobre In-Hzeolita provee NO^+ con la subsecuente formación de nitrato mediante un mecanismo diferente a la ecuación (1). Las especies generadas sobre $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ son algo diferentes. En $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ la adsorción de NO^+ genera una señal a 2128 cm^{-1} mientras que en mordenita se observan dos señales a 2185 y 2220 cm^{-1} (Figuras 3.8.B y 3.9.B). Las bandas correspondientes a especies nitrato se presentan en los espectros de ambos sólidos a 1574 y alrededor de 1610 cm^{-1} .

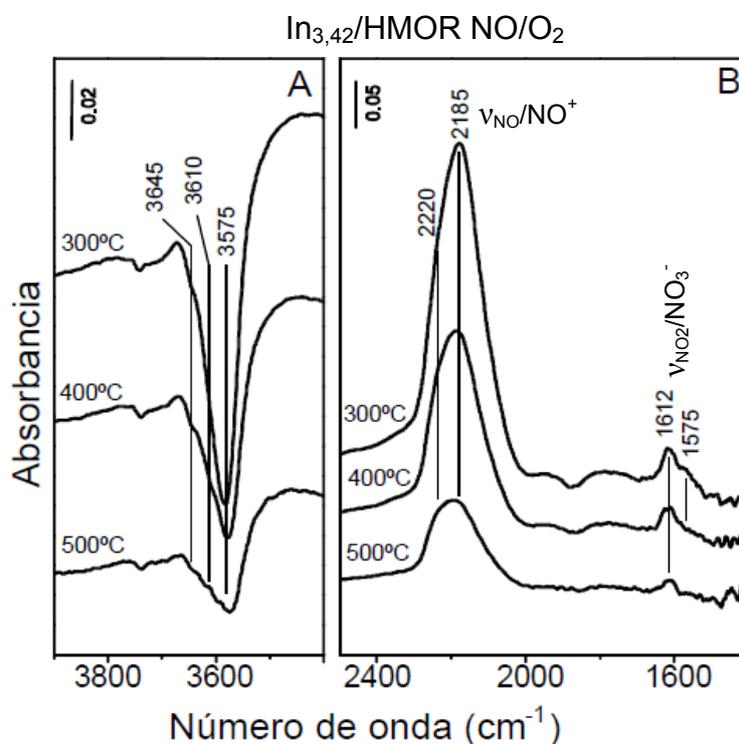


Figura 3.9. Espectro DRIFTS de A) región de νOH de $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ y B) especies superficiales formadas. $[\text{NO}] = 4000\text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio.

Para el caso de $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$, a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ prácticamente desaparece la banda negativa de OH ácido y la banda de agua adsorbida. La pérdida de adsorción induce deshidroxilación y la ausencia de agua adsorbida sugiere que no se han formado especies NO^+ a partir del mecanismo de la ecuación (1), o si se formaron, no se retuvieron a esas temperaturas.

Las dos bandas correspondientes a la adsorción de especies NO^+ sobre $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ están relacionadas a dos tipos diferentes de interacciones. Por un

lado se observa al igual que en el caso de HMOR, la adsorción de NO^+ por intercambio de un protón en los bolsillos laterales de la mordenita (2220 cm^{-1}) y la banda negativa de OH a 3575 cm^{-1} . Los resultados también sugieren que la otra banda de NO^+ a 2185 cm^{-1} se generó con la participación de especies $(\text{InO})^+$. Se ha demostrado que la frecuencia de vibración de NO^+ varía en función de su localización en los canales principales o los bolsillos laterales de la mordenita [42]. Una parte de las especies NO^+ probablemente se encuentre en los canales principales que se hallan ocupados por iones $(\text{InO})^+$.

En la Figura 3.10 se muestra la deconvolución de los espectros en la región de vibración de las especies OH a 300 °C y en flujo de helio. Se observa que con la presencia de indio la banda a 3610 cm^{-1} (OH en canales principales) disminuye, siendo la señal a 3575 cm^{-1} (OH en bolsillos laterales) la predominante. Esta evidencia indica que $(\text{InO})^+$ ocupa posiciones de intercambio preferencialmente en los canales principales y confirma que la señal a 2185 cm^{-1} corresponde a especies NO^+ en dichos canales.

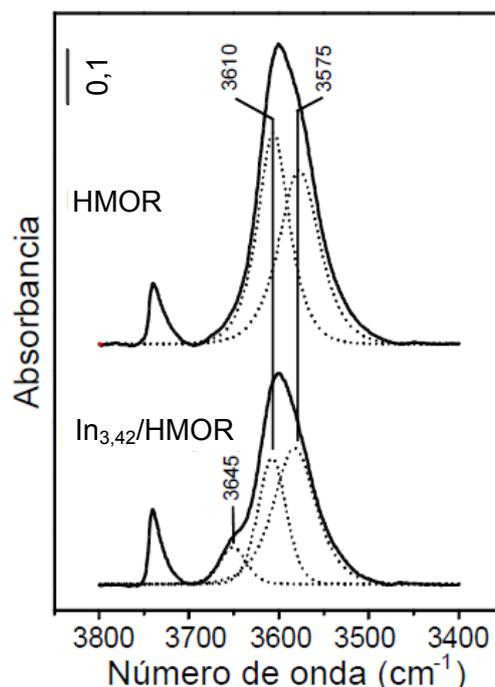


Figura 3.10. Espectro DRIFTS de la región νOH de HMOR e $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ en flujo de helio a 300 °C .

La contribución de la primera ruta de reacción en la formación de NO^+ en los canales principales es casi nula teniendo en cuenta la moderada formación de agua indicada por la baja intensidad de las señales a alrededor de 2380 y 1700

cm^{-1} y la ausencia de la banda negativa a 3610 cm^{-1} (Figura 3.9.B). La participación de los oxocaciones explica la aparición de las bandas de nitrato.

2.1.3.3. Especies superficiales generadas durante la adsorción de $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4$

Luego de que los catalizadores en contacto con la mezcla NO/O_2 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ alcanzaron el estado estacionario se incorporó a la alimentación CH_4 (4000 ppm). La banda aguda a 3014 cm^{-1} y sus bandas rotacionales laterales indican la presencia en la fase gas del metano. La concentración de las especies activas adsorbidas es menor a la obtenida en las experiencias sin metano, siendo la magnitud y velocidad del cambio un fiel reflejo de la actividad de cada catalizador.

La presencia de metano no produjo cambios en las especies adsorbidas sobre HMOR, donde el NO^+ se encuentra bien estabilizado en los bolsillos laterales de la estructura (Figura 3.11.A) mientras que en HZSM5 se observa una pequeña disminución de la banda a 2128 cm^{-1} (Figura 3.11.B). A pesar de ello no se detectaron en la fase gaseosa los productos de reacción de la RCS (CO_2 y N_2) por lo que la disminución de la concentración de NO^+ se atribuye a la inversa de la ecuación (1). Esta baja reactividad de NO^+ adsorbido con el metano coincide con el comportamiento catalítico de las H-zeolita estudiadas.

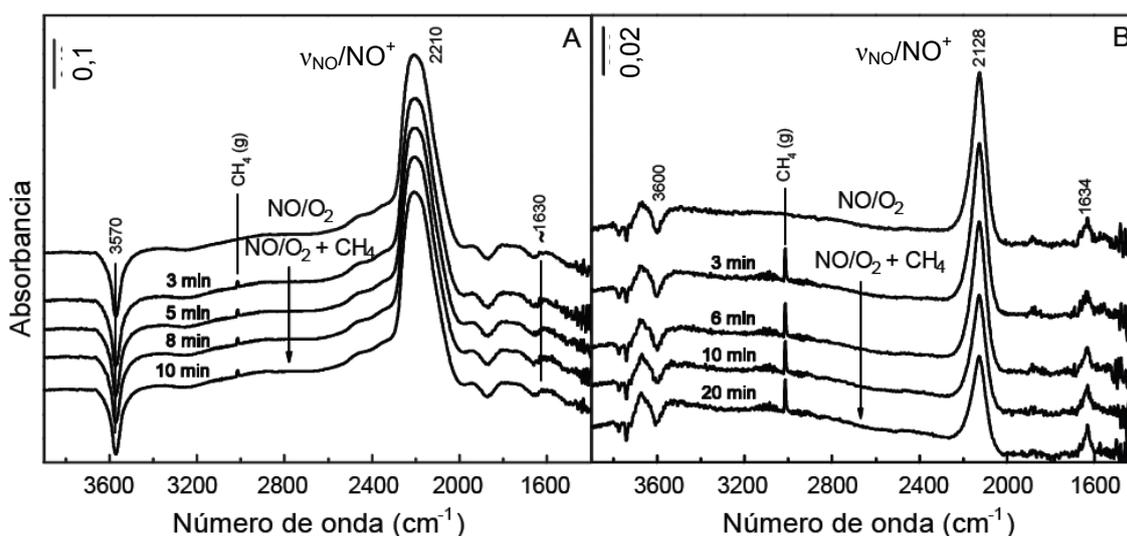


Figura 3.11. Operando DRIFTS del sistema Hzeolita/reactivos. A) HMOR y B) HZSM5 se contactaron con $[\text{NO}] = 4000 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio hasta alcanzar el estado estacionario. Luego se adicionaron 4000 ppm de CH_4 y se registraron los espectros en los tiempos indicados. $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para el caso de los catalizadores In/Hzeolita (Figura 3.12), el metano removió simultáneamente el NO^+ y el nitrato más rápidamente sobre $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ que sobre $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$. Es razonable pensar que ambas especies formadas simultáneamente son preferencialmente eliminadas en forma paralela. Más importante aún, el consumo de estas especies coincidió con la formación de CO_2 (bandas a 2362 y 2332 cm^{-1}) y N_2 detectados en los gases efluentes. El comportamiento observado sobre $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ es similar, disminuyendo la intensidad de las bandas de NO^+ a 2180 cm^{-1} y de nitrato a 1615 y 1580 cm^{-1} , que se formaron simultáneamente en los canales principales sin la participación de los grupos OH.

Se observó también la formación de los productos de la RCS. Las especies NO^+ (2210 cm^{-1}) que se formaron en los bolsillos laterales con participación de los OH (Ecuación 1) no reaccionaron con CH_4 .

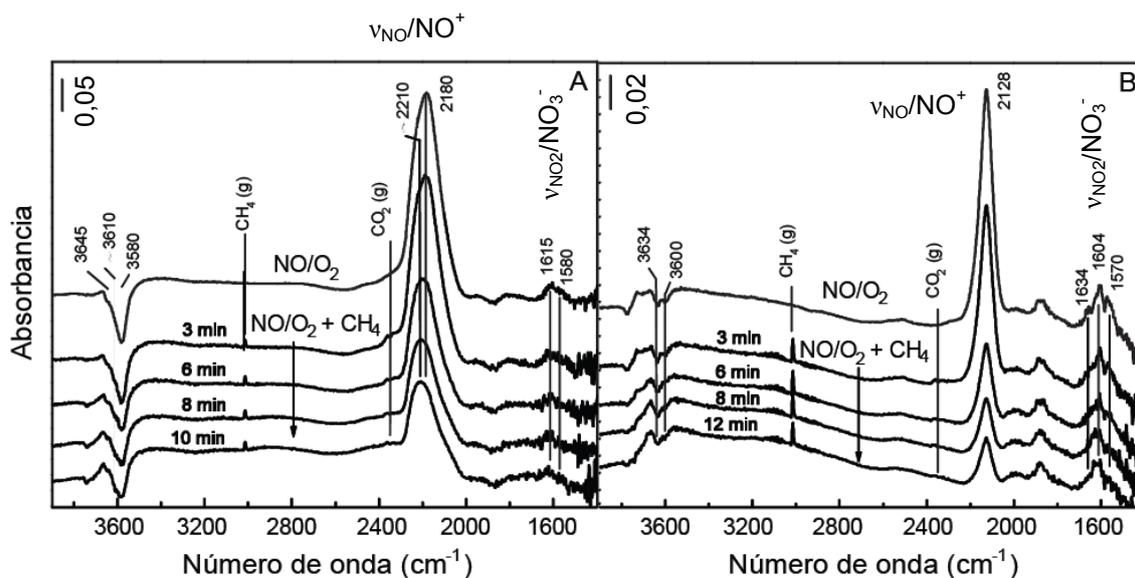


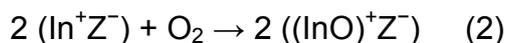
Figura 3.12. Operando DRIFTS del sistema In-Hzeolita/reactivos. A) $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ y B) $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ se contactaron con $[\text{NO}] = 4000$ ppm; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio hasta alcanzar el estado estacionario. Luego se adicionaron 4000 ppm de CH_4 y se registraron los espectros en los tiempos indicados. $T=300$ $^{\circ}\text{C}$.

2.1.3.4. Estructura zeolítica y actividad

La selectividad de los sólidos depende tanto de la temperatura como del soporte, siendo mayor sobre HZSM5 en el rango 300 - 450 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.1, Tabla 3.V). El catalizador preparado sobre HMOR presenta un incremento de la

conversión de CH₄ especialmente rápido mientras que la de NO comienza a caer a partir de 350 °C, por lo que se deduce que la combustión de metano es la principal ruta de conversión del mismo.

La asignación de los diferentes picos de TPO no es clara aún, pero resulta obvio que la oxidación de In⁺ en la mordenita se obtuvo a temperaturas mucho menores que en HZSM5 (Figura 3.5.). En esta última, la baja actividad en la combustión de metano y la alta selectividad en la reducción de NO parece ser favorecida por la lenta reacción de oxidación de In⁺ con O₂ a (InO)⁺ [41,43]. Debido a que este proceso requiere la transferencia de cuatro electrones de dos cationes In⁺ a dos átomos de oxígeno (como se detalla en (2)) es lógico pensar que la reacción es más fácil que ocurra en In_{3,42}/HMOR donde hay mayor concentración de indio (átomos T/In=46) y como consecuencia menores distancias entre dos de sus cationes. En In_{1,70}/HZSM5 la concentración de indio es menor (átomos T/In=102) y las distancias entre iones In⁺ probablemente sean mayores.



Los resultados presentados en las Figuras 3.8. y 3.9. sostienen que algunos de los iones In⁺ se encuentran en los bolsillos laterales de la mordenita. En contra de lo que se podía suponer, los iones In⁺ fueron más fáciles de oxidar en dichos bolsillos que en los canales principales más accesibles de HZSM5 (Figura 3.5.A). Esto soporta la idea de que la cinética de la oxidación con O₂ depende más de la concentración de In⁺ que del entorno del catión.

A diferencia del TPO con O₂, el TPO con NO resulta similar para bajas y altas concentraciones de In⁺ y no depende de la estructura de la zeolita. La presencia como productos de la reacción de N₂O y N₂ sugiere que la oxidación puede proceder en dos reacciones:

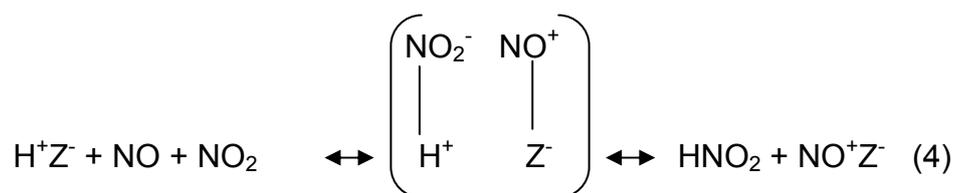


Varios estudios reportados en los que la relación In/Al de los catalizadores era cercana a uno y la relación Si/Al del soporte era elevada, arrojaron poca actividad pero alta selectividad [22, 24, 25, 29], mientras que en los casos con

baja relación Si/Al la selectividad resultó pobre [7,44]. Esto sugiere que la alta densidad de In junto a una baja relación Si/Al es lo que genera propiedades catalíticas pobres.

2.1.3.5. Mezcla de NO y O₂. Especies superficiales

Al estar presente en altas concentraciones respecto a NO y CH₄, el oxígeno oxida NO a NO₂ y el equilibrio de dicha reacción está determinado por la temperatura. Además, dada la separación de cargas de NO y NO₂ en el campo electrostático de los poros de la H-zeolita [31, 45, 46], los iones NO⁺ y NO₂⁻ son estados de transición, que se relajan a través de la reacción con los OH de la zeolita dando como resultado la deshidroxilación y la adsorción de NO⁺ para compensar la carga negativa de la red [26] ((4) y (5)).

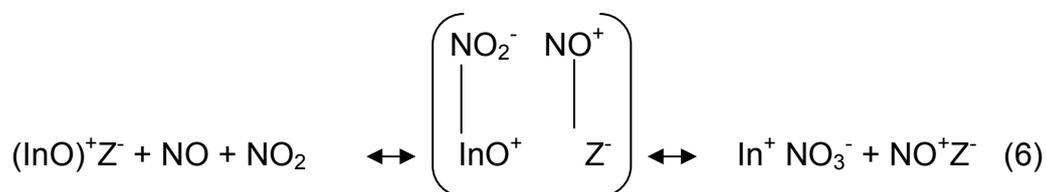


Nuestros resultados sugieren que los OH de los bolsillos laterales de la mordenita participan preferencialmente en las reacciones precedentes (4 y 5). La banda negativa de OH a 3570 cm⁻¹ (Figura 3.7.A) indica que la generación de NO⁺ elimina principalmente los OH de los bolsillos laterales y se deduce que la banda a 2210 cm⁻¹ (Figura 3.7.B) corresponde a la adsorción de NO⁺ en dichas posiciones, en coincidencia con lo propuesto por Henriques et al. [42].

A diferencia de las H-zeolita, los catalizadores que contienen metales de transición, en contacto con NO/O₂ inician la formación del nitrato superficial [34, 47,48] aunque aún no están claros los detalles del proceso de formación. Ninguno de los mecanismos descritos previamente explica cómo se mantiene la neutralidad eléctrica del sistema cuando se genera la especie NO₃⁻. Algunos trabajos simplemente describen la interacción gas-sólido como una adsorción (InO)⁺-NO₂ [5,25,28,29] aunque hay evidencias espectroscópicas de la formación de nitrato. Se sugirió recientemente que las especies NO⁺ se

generan primero en los OH ácidos según (1) y luego reaccionan con los oxocaciones para producir el nitrato superficial [30]. Mediante cálculos de densidad funcional se sustenta la posibilidad de su formación mediante la reacción de NO_2 e $(\text{InO})^+$ [49,50]. Como consecuencia de esto se deduce que la oxidación de NO a NO_2 es una etapa decisiva en la formación de nitrato.

Los sólidos In/Hzeolita contienen suficientes cationes $(\text{InO})^+$ y H^+ disponibles para compensar la carga negativa de la red zeolítica y de los aniones nitrato por lo tanto es posible que se forme NO^+ a través del mecanismo propuesto por (4) y (5). Los resultados de este estudio sugieren que existe otra ruta donde se forman simultáneamente NO^+ y nitrato al reaccionar NO, NO_2 e $(\text{InO})^+$ ((6)).



La formación simultánea de NO^+ y NO_3^- es un claro indicador de la participación de $(\text{InO})^+$ en el proceso de formación de NO^+ . Caso contrario la formación se da a través de la participación de los grupos OH ((4) y (5)). Independientemente del mecanismo de formación, el entorno químico de todas las especies NO^+ en $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$ debe ser similar ya que se observa una sola banda de vibración. Las dos bandas de adsorción de NO^+ sobre mordenita se corresponden con la presencia de dos especies diferentes. Se demostró que los oxocaciones $(\text{InO})^+$ se encuentran en los canales principales mientras que los bolsillos laterales están ocupados principalmente por protones (Figura 3.10) siendo probable que la señal a 2185 cm^{-1} corresponda a NO^+ formado a través del mecanismo descrito por (6) y coordinado a la red en los canales principales.

De acuerdo a (6) la reducción de In^{3+} a In^+ ocurre paralelamente a la oxidación de los dos átomos de nitrógeno en NO y NO_2 ($1e^-$ cada uno). Cuando se realiza la adsorción de NO/ O_2 sobre las H-zeolitas se observa la formación de NO^+ , sin embargo estos sólidos fueron poco activos para la RCS con

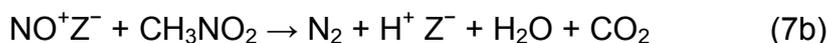
metano, por lo que se deduce que NO^+ no es el intermediario activo [32] o es sólo una de las especies necesarias para iniciar la reacción con metano.

El nitrógeno de NO^+ posee un estado de oxidación +3 y tiene que reaccionar con compuestos que contengan nitrógeno en un estado de oxidación -3 para generar N_2 . La formación de esta especie activada a través del metano parece ser la etapa elemental controlante en la RCS de NO [33,51-54]. Estudios previos sugieren que el nitrato superficial puede reaccionar con metano para generar especies como nitrosometano (CH_3NO), nitrometano (CH_3NO_2), isocianato (NCO^-), nitrilo (CN^-), o especies NH_x (NH_3 o NH_4^+) [48]. Entre ellos, se ha considerado como el más probable al nitrometano [47,52,53]. El estado de oxidación de los átomos de nitrógeno en NO^+ y NO_3^- formados juntos en el par de sitios $(\text{InO})^+\text{Z}^-$ (6) es +3 y +5 respectivamente por lo que NO^+ está listo para reaccionar con otro intermediario formado en su cercanía por la reacción de In^+NO_3^- y metano.

En la reacción de nitrato y metano se debe cerrar el ciclo catalítico con la regeneración del sitio activo. Suponiendo al nitrometano (al ser elevada su velocidad de reacción no se detectó en los espectros) como el intermediario para la RCS de NO con metano [47,52,53] el ciclo catalítico propuesto es el siguiente ((7a)–(7d)):



Luego la formación de N_2



Posteriormente



La reacción (7c) es la ruta de reacción para el intercambio iónico reductivo en estado sólido usado para la preparación de estos catalizadores In-Hzeolita.

Finalmente los resultados de TPO muestran que la oxidación de los cationes In^+ a $(\text{InO})^+$ mediante NO se produce a temperaturas mucho más bajas que la menor temperatura de la RCS (300°C). Esta reacción de oxidación regenera los sitios activos y completa el ciclo catalítico.



Este mecanismo de regeneración es similar al propuesto en catalizadores Co-Hzeolita [33]. Cabe aclarar que las etapas elementales de la reacción de oxidación de metano (7a) aún no han sido totalmente comprobadas.

2.2. Conclusiones parciales

A partir de los resultados catalíticos y de caracterización mediante TPD de NO, TPR con H_2 y adsorción de CO como molécula sonda y posterior estudio FTIR sobre los catalizadores $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ fue posible determinar una relación directa entre la conversión de NO a N_2 obtenida en los tests catalíticos y la capacidad del sólido de formar NO_2 en las experiencias de desorción a temperatura programada de NO (TPD-NO). Además, mediante TPD-NO y reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2) fue posible relacionar la formación de NO_2 con las especies activas para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso ($(\text{InO})^+$ e In_xO_y).

Por otra parte, mediante un detallado estudio del mecanismo de reacción, se determinó que los iones nitrosonio $(\text{NO})^+$ se pueden formar en dos procesos sobre In/Hzeolita. Uno de ellos procede con la participación de los protones de la zeolita (H^+Z^-), mientras que el otro, con la participación de los sitios activos $(\text{InO})^+$. Este último proceso conduce a la formación simultánea de las especies NO^+ y NO_3^- . Sólo las especies nitrato pueden oxidar el metano para generar intermediarios activos para la reacción. Estos intermediarios reaccionan con el NO^+ para generar N_2 .

3. CATALIZADORES In_x -HZEOLITA (IIO_x)

Se estudió el efecto del contenido de indio, del tipo de soporte zeolítico y de la temperatura de pretratamiento de los sólidos sintetizados descritos en el capítulo 2 (apartado 2.1.2), sobre el desempeño catalítico para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso. Los catalizadores se caracterizaron mediante: i) desorción a temperatura programada de NO, ii) reducción a temperatura programada con H_2 , iii) reducción a temperatura programada con CO, iv) microscopía electrónica por transmisión, v) microanálisis de rayos X y vi) análisis termogravimétrico.

3.1. Resultados y discusión

3.1.1. Actividad catalítica

La Figura 3.13 muestra el comportamiento catalítico de In_x -HMOR e In_x -HZSM5 para la RCS de NO_x . Para ambos soportes, los catalizadores calcinados a 700 °C tienen mayor conversión de NO_x que los tratados a 500 °C. También se observa que el máximo nivel de conversión de NO_x de In_x -HMOR (700) es menor que el obtenido con In_x -HZSM5 (700).

La RCS de NO_x involucra tres reacciones principales: la oxidación de NO a NO_2 , la reacción entre los NO_x y el metano para dar N_2 y CO_x (reacción selectiva), y la reacción del hidrocarburo con el oxígeno (reacción no selectiva). Entonces, cuanto más activo es el catalizador para la reacción no selectiva, menor es la conversión de NO_x obtenida como consecuencia de una menor disponibilidad del hidrocarburo. Al comparar las curvas de la Figura 3.13 se puede ver claramente que In_x -HMOR es más activa para la combustión de metano que In_x -HZSM5, lo que explica la menor actividad de la primera para la reducción de NO_x . Esto ya fue observado en el estudio de los sólidos $\text{In}_{3,42}$ /HMOR e $\text{In}_{1,70}$ /HZSM5 preparados mediante IRES. Más aún, en In_4 -HMOR se alcanza el 100% de conversión de CH_4 a 500 °C (Figura 3.13.C), mientras que en el caso de In_4 -HZSM5 se llega sólo a 57-67% de conversión de CH_4 (Figura 3.13.A).

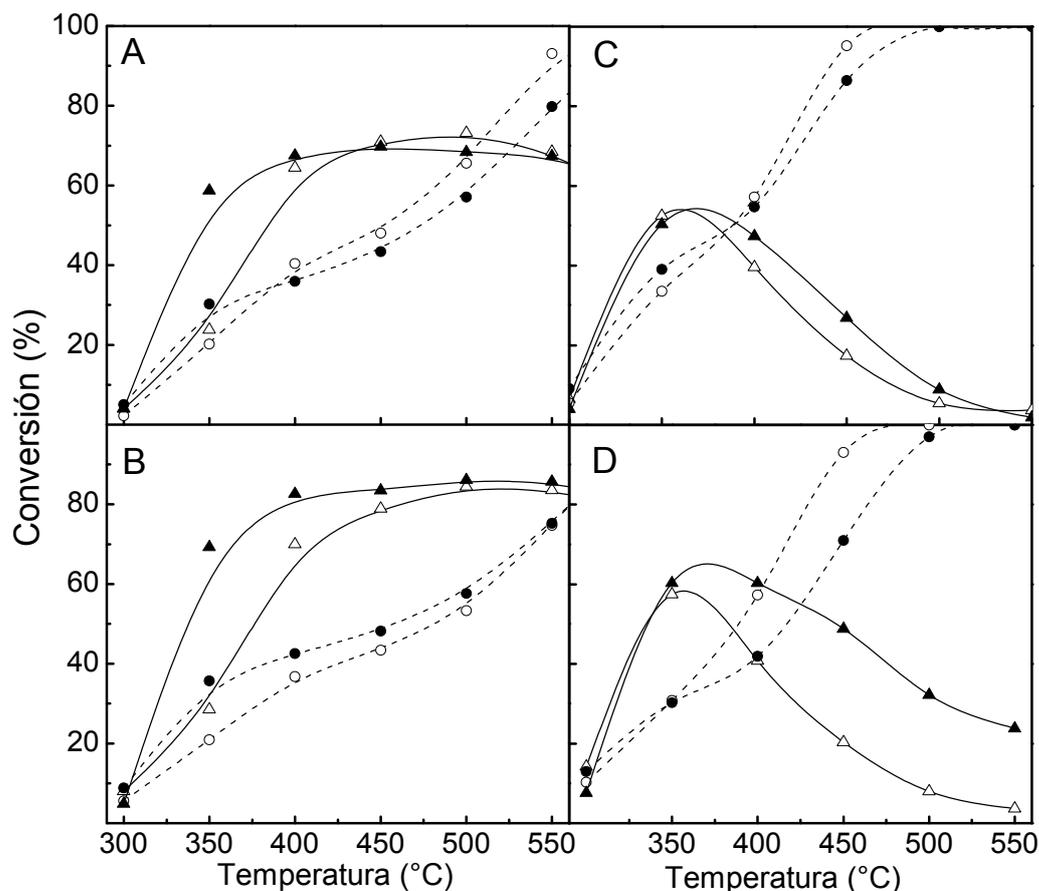


Figura 3.13. Actividad catalítica de In_x -Hzeolita tratadas a 500 y 700 °C: A) In_4 -HZSM5; B) In_8 -HZSM5; C) In_4 -HMOR; D) In_8 -HMOR. Sólidos tratados a 500 °C (Δ : X_{NO} ; \circ : X_{CH_4}); Sólidos tratados a 700 °C (\blacktriangle : X_{NO} ; \bullet : X_{CH_4}). $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 15000 h^{-1} balance en helio.

Con el catalizador In_8 -HZSM5, la actividad es mayor que en In_4 -HZSM5 (Figura 3.13.B). Se puede observar que el tratamiento a 700 °C aumenta la amplitud de la ventana de alta conversión de NO_x en ambas zeolitas. En In_x -HMOR lo hace hacia temperaturas más altas, mientras que en In_x -HZSM5, hacia el rango de temperaturas más bajas. Esta situación es clara para In_8 -HMOR (Figura 3.13.D) en donde una disminución de la conversión de metano junto con el aumento del nivel de reducción de NO_x por encima de 350 °C resulta en un aumento significativo de la selectividad para la RCS.

3.1.2. Caracterización

3.1.2.1. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)

En la Figura 3.14 se muestran los resultados experimentales de TPD de NO sobre In_4 -HMOR, In_8 -HMOR, In_4 -HZSM5 e In_8 -HZSM5, preparados mediante impregnación y posterior calcinación en aire a 500 y 700 °C.

En todos los catalizadores In_x -Hzeolita analizados se observaron dos especies desorbidas en coincidencia con lo observado para los sólidos preparados mediante IRES (apartado 2.1.2.2). Al igual que en dichos sólidos, el NO_2 es el principal gas evolucionado, presentando dos picos de desorción, mientras que la aparición de un pico a baja temperatura corresponde a NO. Como ya se mencionó, la formación de NO_2 es asignada a la oxidación de NO sobre las especies indio dispersas, tales como $(\text{InO})^+$ intercambiado y sobre otros óxidos muy dispersos como los In_xO_y .

En el caso de In_4 -HMOR (Figura 3.14.A) se puede observar una diferencia notable en la cantidad de NO_2 desorbido por ambas muestras, siendo mucho mayor en el sólido calcinado a 700 °C; mientras que la cantidad de NO desorbido es más importante en el sólido calcinado a 500 °C. En la Tabla 3.VI se presenta la cuantificación de las experiencias.

En la Figura 3.14.B los resultados de desorción para la muestra In_8 -HMOR muestran a diferencia de In_4 -HMOR, que la cantidad de NO_2 desorbido por los sólidos pretratados a 500 y a 700 °C es menor a la desorción de NO de cada uno.

Al efectuar el análisis sobre las muestras soportadas sobre HZSM5 (Figura 3.14.C y D) se observa claramente que la desorción de todos los NO_x es menor a la registrada en los catalizadores In_x -HMOR (ver escalas). En particular, en In_8 -HZSM5 es marcada la similitud de los picos de desorción de NO_2 de los sólidos pretratados a 500 y 700 °C. Además, el pico de NO evolucionado en el sólido calcinado a 700 °C es del orden de los picos de desorción de NO_2 .

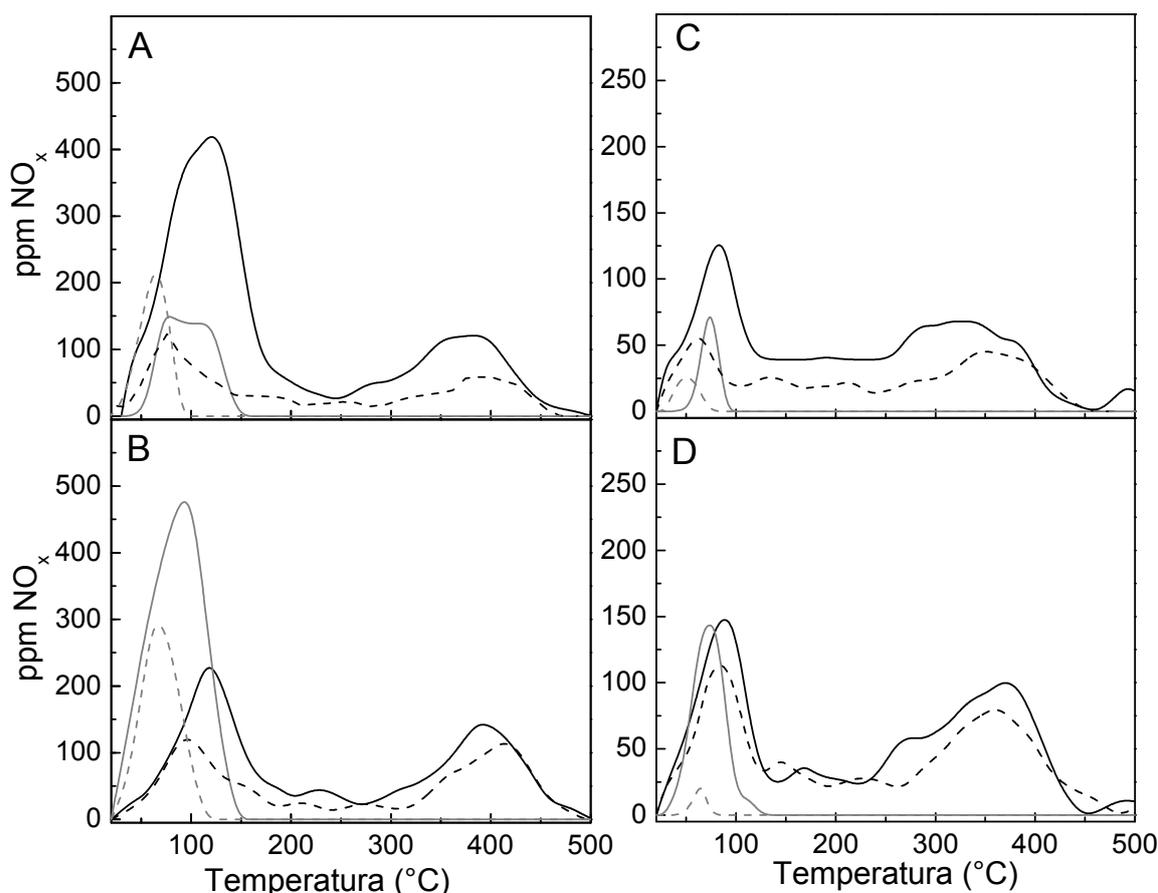


Figura 3.14. Perfiles de TPD de NO_x sobre: A) In_4 -HMOR; B) In_8 -HMOR; C) In_4 -HZSM5; D) In_8 -HZSM5. Sólidos tratados a 500 °C: NO (-----); NO_2 (-----). Sólidos tratados a 700 °C: NO (——); NO_2 (——).

La Tabla 3.VI resume los resultados de TPD para las In_x -Hzeolita estudiadas, mostrando la relación entre las áreas integradas de los picos.

Se puede observar que hay cambios en la cantidad relativa de NO_2 totales evolucionados en los catalizadores calcinados a 700 °C ($\text{NO}_2^{\text{T}700}$) y a 500 °C ($\text{NO}_2^{\text{T}500}$) para las diferentes cargas de indio ($\text{NO}_2^{\text{T}700}/\text{NO}_2^{\text{T}500}$). Por otra parte, para In_x -HMOR la relación entre los picos de NO_2 de baja y alta temperatura cambia ($\text{NO}_2^{\text{L}}/\text{NO}_2^{\text{H}}$) (L: 70 - 110 °C; H: 350 - 400 °C). El pico de NO_2^{L} aumenta con respecto a NO_2^{H} en In_4 -HMOR como resultado del tratamiento a alta temperatura, mientras que para la muestra con mayor carga esta variación es menor (Tabla 3.VI).

Tabla 3.VI. TPD de NO de In_x-Hzeolita. Áreas relativas de especies desorbidas.

Áreas relativas	In _x -HMOR			
	4%p In		8%p In	
	500 °C	700 °C	500 °C	700 °C
NO ₂ ^L /NO ₂ ^H (a)	1,35	2,53	0,88	1,29
NO ₂ ^{T700} /NO ₂ ^{T500} (b)	3,21		1,55	
NO ⁷⁰⁰ /NO ⁵⁰⁰ (c)	1,32		2,40	

Áreas relativas	In _x -HZSM5			
	4%p In		8%p In	
	500 °C	700 °C	500 °C	700 °C
NO ₂ ^L /NO ₂ ^H (a)	0,72	0,81	0,91	0,88
NO ₂ ^{T700} /NO ₂ ^{T500} (b)	1,92		1,25	
NO ⁷⁰⁰ /NO ⁵⁰⁰ (c)	2,05		9,75	

(a) NO₂^L: desorción de NO₂ a baja temperatura; NO₂^H: desorción de NO₂ a alta temperatura.

(b) NO₂^{T700}: NO₂ total desorbido por la muestra tratada a 700°C; NO₂^{T500}: NO₂ total desorbido por la muestra tratada a 500°C.

(c) NO⁷⁰⁰: NO desorbido por la muestra tratada a 700°C; NO⁵⁰⁰: NO desorbido por la muestra tratada a 500°C.

También se observa un aumento de la desorción de NO con los tratamientos de alta temperatura y las cargas de indio (NO⁷⁰⁰/NO⁵⁰⁰). Por otro lado, en los catalizadores preparados sobre ZSM5, la cantidad de NO₂ desorbido es menor que en las muestras sobre mordenita y los tratamientos de mayor temperatura no modifican sustancialmente la relación NO₂^L/NO₂^H de esta zeolita. Estas evidencias experimentales demuestran nuevamente que las señales de NO₂ están relacionadas con las especies más dispersas, mientras que las señales de NO con las menos dispersas. La formación de NO₂ se corresponde con la cantidad total de las fases dispersas, mientras que NO₂^L/NO₂^H indica la relación de las especies presentes; (InO)⁺ intercambiada e In_xO_y dispersa.

Las observaciones indican que el tratamiento a alta temperatura y el contenido de indio en las zeolitas aumentan la cantidad tanto de las especies dispersas (InO)⁺ e In_xO_y como también de las fases menos dispersas In₂O₃.

3.1.2.2. Reducción a Temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2)

Los termogramas de TPR de In_x -HMOR muestran dos picos principales en el rango de temperatura 150–450 °C. El pico a mayor temperatura no fue observado en los sólidos preparados mediante IRES por lo que se deduce que la formación de la especie está relacionada con el tratamiento oxidativo. En la Figura 3.15, los perfiles obtenidos sobre los sólidos In_x -HMOR indican que a igualdad de carga de In, el pico de reducción de menor temperatura sufre un corrimiento a mayores valores luego del tratamiento a 700 °C.

Al comparar los termogramas de In_4 -HMOR e In_8 -HMOR calcinados a 500 °C, el pico de reducción a 350 °C se incrementa en la muestra con mayor contenido de indio y el perfil muestra una cola a mayores temperaturas. Además, la reducción de In_8 -HMOR calcinado a 700 °C muestra no sólo un aumento de la intensidad de los picos de desorción a baja temperatura sino también la aparición de una nueva señal a 750 °C.

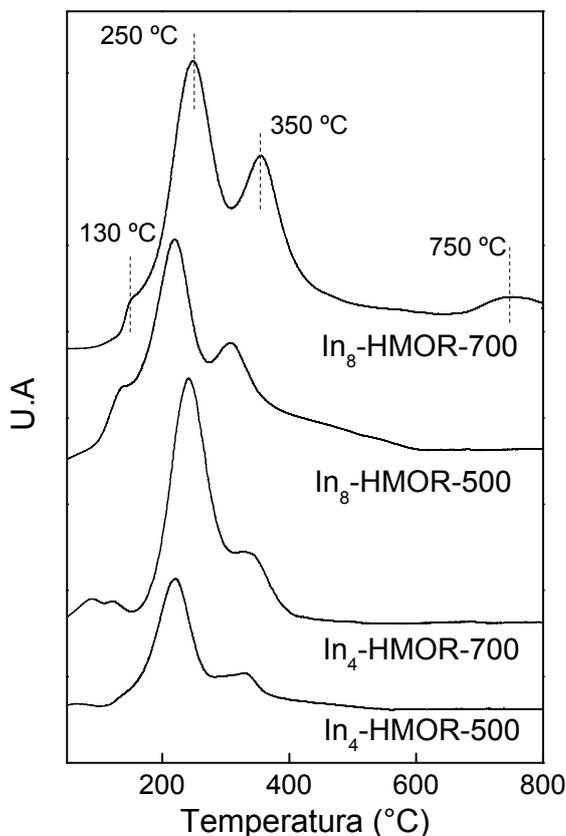


Figura 3.15. TPR- H_2 de In_x -HMOR calcinados a 500 y 700 °C.

Al estudiar estos perfiles de reducción, los picos a baja temperatura se pueden atribuir a fases de indio dispersas fácilmente reducibles, tales como $(\text{InO})^+$ e In_xO_y [16,17]. El pico a mayores temperaturas corresponde a la reducción de partículas In_2O_3 bulk, formando In^+Z^- [16]. Los perfiles de In_x -HMOR siguen la misma tendencia indicada por los resultados de TPD de NO para las muestras con diferente contenido de indio y tratamiento térmico; las especies altamente dispersas ($(\text{InO})^+$ e In_xO_y) aumentan con el tratamiento a alta temperatura mientras que las menos dispersas aumentan con el contenido de indio (Figura 3.15).

Los picos principales de reducción de los catalizadores In_x -HZSM5 (Figura 3.16) se encuentran en el rango entre 200 y 450 °C.

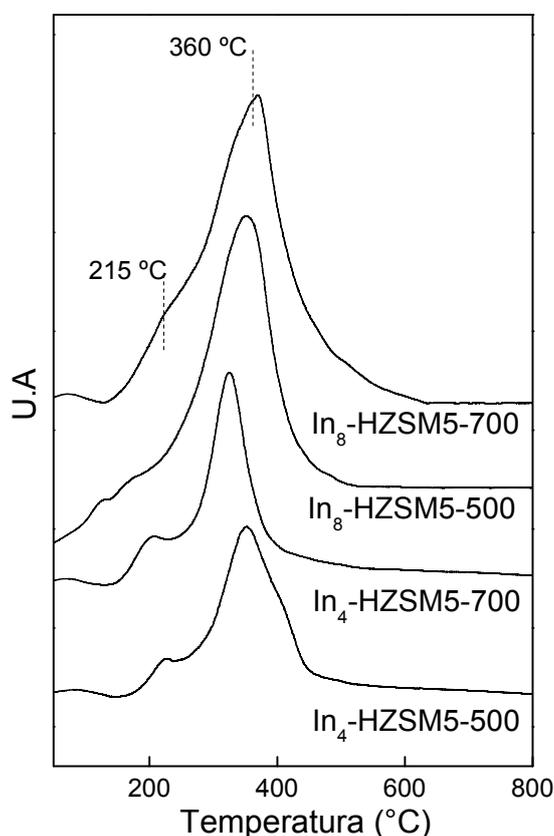


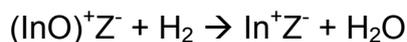
Figura 3.16. TPR- H_2 de In_x -HZSM5 calcinados a 500 y 700 °C.

La muestra In_4 -HZSM5 calcinada a 500 °C tiene una pequeña proporción de fases poco dispersas (hombro alrededor de 450 °C) que luego del tratamiento a 700 °C desaparece y aumenta el pico de baja temperatura. Para las muestras con mayor carga de indio, los picos de TPR no sólo son más intensos sino

también más anchos, lo que sugiere la presencia de una mayor cantidad de fases dispersas con diferente entorno dentro de la matriz.

El pico de reducción a alta temperatura asignado a In_2O_3 bulk no fue observado a pesar de que su presencia cristalina en esta muestra fue confirmada por DRX [54]. Por lo tanto, estos cristales de indio estarían en alta interacción con esta zeolita y corresponderían a la cola del perfil de TPR a una temperatura superior a 400 °C (Figura 3.16).

En la Tabla 3.VII se resumen los consumos de hidrógeno de los sólidos con diferente contenido de indio y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación. En todos los casos el consumo de H_2 por mol de indio es mayor a uno. Si las especies indio estuvieran exclusivamente como $(\text{InO})^+$ la estequiometría de la reacción es uno, según:



La estequiometría de la reducción de las especies In_xO_y es superior a uno. Por ello, cuanto más superior a uno sea el consumo de H_2 por mol de indio, mayor proporción de especies In_xO_y se encuentran en el sólido. Como se ve, las muestras tratadas a 700 °C son las que tienen el mayor consumo de H_2 . Este efecto es más notorio en los catalizadores soportados sobre HMOR, lo que sugiere que el tratamiento a 700 °C afecta más a estos sólidos que a los soportados sobre HZSM5.

Tabla 3.VII. Reducción a Temperatura Programada. Consumos de H_2 en catalizadores In_x -Hzeolita.

Catalizadores	Consumo de H_2	
	Tratamiento	H_2/In
In_4 -HMOR	500 °C	1,04
	700 °C	1,80
In_8 -HMOR	500 °C	1,32
	700 °C	1,82
In_4 -HZSM5	500 °C	1,04
	700 °C	1,07
In_8 -HZSM5	500 °C	1,12
	700 °C	1,32

3.1.2.3. Reducción a Temperatura Programada con CO (TPR-CO)

La menor capacidad de reducción del CO en comparación a la de H₂ permite diferenciar las especies fácilmente reducibles (oxigenadas) de aquellas con mayor interacción dentro de la estructura.

La reducción de óxidos de indio por CO se produce por la substracción de átomos de oxígeno disponibles en estas especies para formar CO₂. La capacidad de los óxidos de indio de perder átomos de oxígeno se mostró en los estudios previos de TPD de NO. En la Figura 3.17 se presentan los TPR de CO de In_x-HZSM5 e In_x-HMOR. Todas las curvas están desplazadas a mayores temperaturas de reducción (arriba de 400 °C) en comparación a los TPR de H₂ ya que el CO es un agente reductor más débil que el H₂.

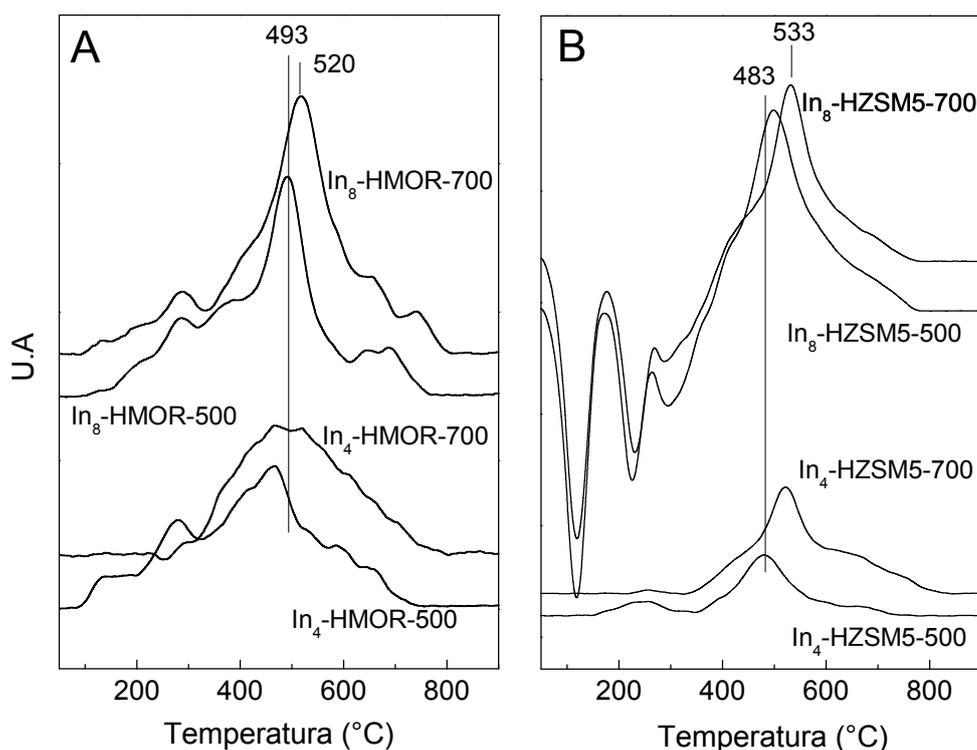


Figura 3.17. TPR-CO de In_x-Hzeolita calcinada a 500 y/o 700 °C. A) In₄-HMOR e In₈-HMOR; B) In₄-HZSM5 e In₈-HZSM5.

En In_x-HMOR, el tratamiento a 700 °C genera un incremento de las señales con un desplazamiento hacia mayores temperaturas. En un estudio de TPR de CO sobre In-HMOR, Schütze et al. [55] observaron una señal amplia entre 250 y 600 °C que asignaron a especies oxocatiónicas, como (InO)⁺. Teniendo en

cuenta los resultados de TPD de NO y TPR de H₂, estos cambios estarían asociados al desarrollo de fases dispersas de indio oxigenadas, mientras que los cambios en el rango de baja temperatura podrían deberse a la presencia de óxidos de indio con baja dispersión, por ejemplo cristales de In₂O₃.

Por otro lado, en las muestras In_x-HZSM5 (Figura 3.17.B) los termogramas resultaron similares a los de In_x-HMOR. Tanto con el tratamiento a alta temperatura como con el aumento de la carga de indio, se observó un incremento de las fases dispersas. Sin embargo, aparece un pico negativo en las muestras con mayor carga, debido a la desorción de CO fisisorbido durante el TPR. (Figura 3.17.B). Esta desorción no se observó en los catalizadores In₈-HMOR, sugiriendo que la presencia de partículas de In₂O₃ poco dispersas en la muestra In₈-HZSM5 son las responsables de dicha adsorción. Se sabe que las nanopartículas de In₂O₃ son sensibles a adsorber CO [56] en diferente grado según el tamaño y forma de la partícula. Como se vió por TPR de H₂ hay diferencias entre los cristales de In₂O₃ presentes en la mordenita y en HZSM5, más probablemente debido al hecho de que el tamaño de los cristales produce diferentes interacciones con la matriz zeolítica. Para confirmar esta suposición se realizaron estudios de microscopía electrónica por transmisión.

3.1.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 3.18 se muestran las imágenes TEM de In₈-HMOR e In₈-HZSM5 tratados a 700 °C. En la primera (Figura 3.18 A y B) aparecen un gran número de islas en forma de manchas oscuras extendidas sobre la superficie de los cristales de zeolita. Estas partículas son atribuidas a óxido de indio y tienen un tamaño en el rango de 4 a 10 nm. En la muestra In₈-HZSM5 (Figura 3.18. C y D), también se observan partículas segregadas. Sin embargo, su tamaño es mucho menor comparado con las de mordenita. Las partículas detectadas son menores de 3 nm y se alinean a lo largo de los bordes de los cristales de la zeolita, probablemente debido a la acumulación de los precursores en los espacios intercristalinos.

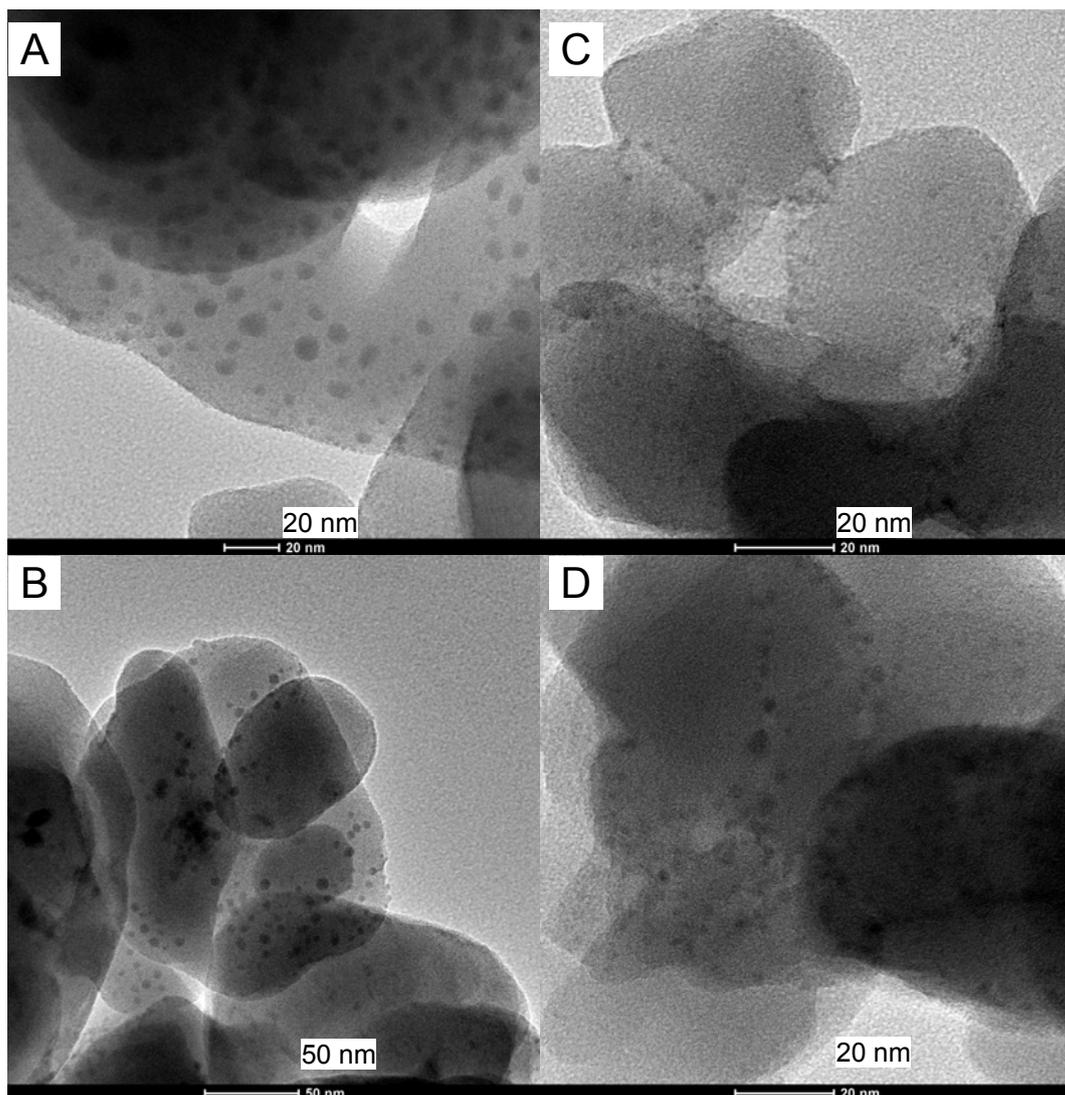


Figura 3.18. Imágenes de Microscopía de transmisión electrónica (TEM): A) y B) In_8 -HMOR tratada a 700 °C; C) y D) In_8 -HZSM5 tratada a 700 °C.

La presencia de partículas de mayor tamaño de In_2O_3 en In_8 -HMOR-700 está de acuerdo con el H_2 -TPR de esta muestra, que presentó un pico de reducción de especies In_2O_3 bulk. El tamaño de partículas más pequeñas de In_2O_3 en In_8 -HZSM5-700 es consistente con la mayor interacción del óxido de esta zeolita, que también se observó en experimentos de TPR de H_2 (cola por encima de 450 °C). No se detectaron óxidos dispersos por TEM en las muestras que contienen 4 % en peso de indio. La diferencia en el tamaño de las partículas de In_2O_3 en los catalizadores con alta carga de indio podría conducir a una interacción distinta con la zeolita, derivando en un comportamiento de adsorción de CO como el observado en los TPR de CO de las dos muestras.

3.1.2.5. Microanálisis con rayos X y mapeo de indio elemental

El análisis de los catalizadores con mayor carga de indio por SEM en modo de retrodispersión de electrones muestra algunas zonas brillantes en las partículas de zeolita como se ve en las Figuras 3.19. A y B. El aumento de la densidad de electrones en estos sectores se debe a la mayor retrodispersión de los mismos debido a los átomos de indio más pesados.

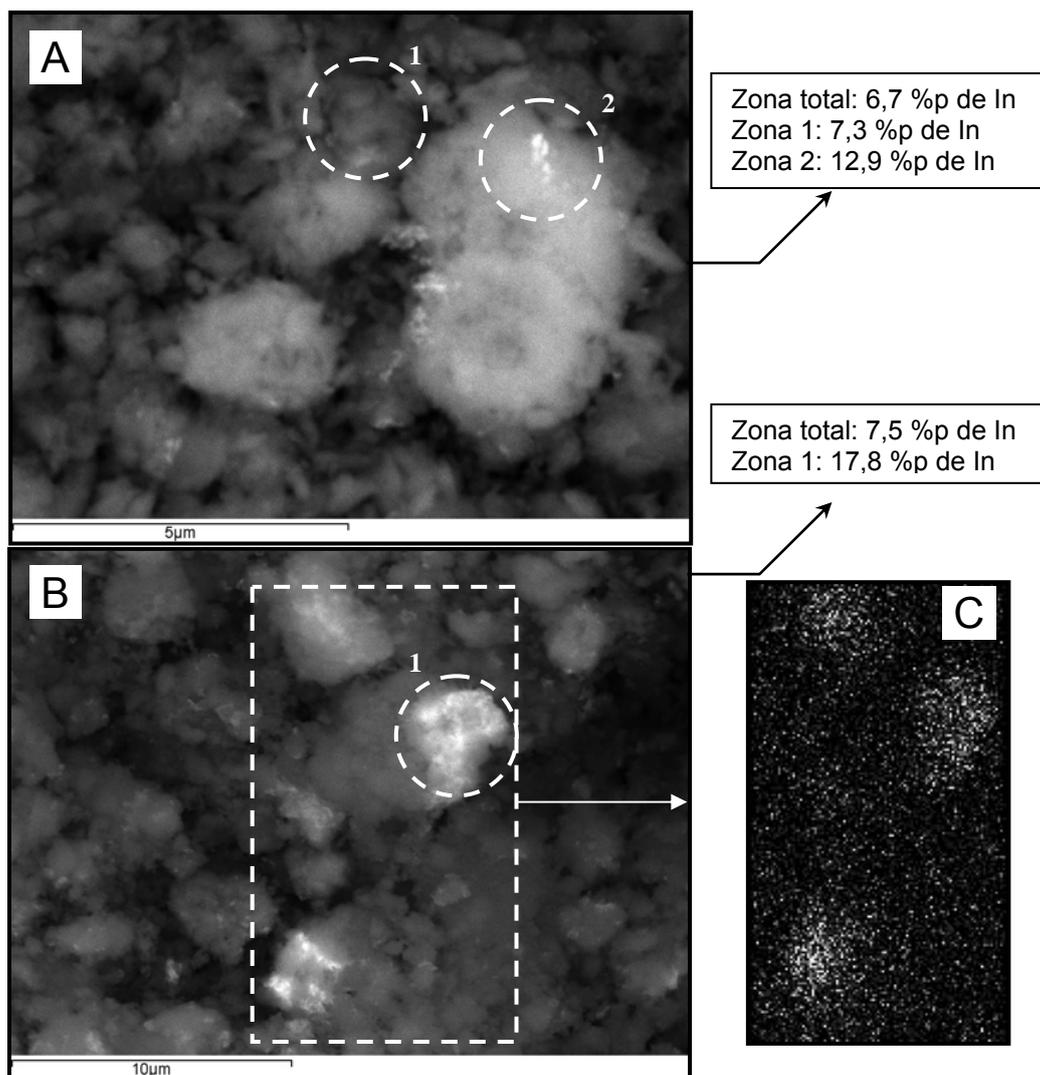


Figura 3.19. Imágenes por retrodispersión de electrones y análisis de Indio por rayos X: A) In₈-HMOR-700; B) In₈-HZSM5-700; C) Mapeo en el sector indicado en Figura B.

Los análisis locales de rayos X en esas áreas mostraron una mayor concentración de átomos de indio que el contenido de In teórico en el catalizador (8%). Los círculos dibujados indican el área aproximada de interacción durante el análisis y la Figura 3.19.C presenta el mapeo con rayos

X sobre una zona de In₈-HZSM5-700, en el que se ve claramente que la mayor concentración de indio coincide con las zonas de más electrones retrodispersados en la imagen de la Figura 3.19.B. Las partículas de óxido de indio segregadas en los cristales de zeolita, según lo observado por TEM, originan una distribución no uniforme de indio en el catalizador. Sin embargo, en las muestras con menor contenido de indio la distribución es homogénea según se pudo observar mediante mapeo de rayos X (no se muestra).

3.1.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simple (SDTA)

Durante un tratamiento térmico, las zeolitas impregnadas con indio (no calcinadas) exhiben cambios de masas asociados a evoluciones físicas y químicas (descomposición, evaporación, intercambio, etc). Para evaluar estos cambios se realizó la oxidación de los sólidos impregnados y se registraron los cambios mediante TGA-SDTA. El TGA de NH₄MOR (Figura 3.20.A) muestra una pérdida de peso a baja temperatura debido a la liberación de agua seguida de otro proceso que se inicia cerca de 350°C, asociado con la evolución de NH₃ (pérdida total de masa a baja temperatura de 10,5 % en peso), mientras que otra caída de masa por encima de 600 °C se debe a efectos de deshidroxilación. Estos son los principales procesos que pueden ocurrir en el soporte, y según la curva SDTA se trata de procesos endotérmicos, en concordancia con dichas evoluciones. Dicha curva presenta dos picos a 760 y 925 °C asociados a la pérdida de especies OH en distintas posiciones en la estructura zeolítica. Esto coincide con estudios de FTIR donde se muestran bandas en la región de 3600-3800 cm⁻¹ debido a las vibraciones de diferentes OH ácidos [54, 57]. Para la zeolita NH₄ZSM5 también hay una pérdida de 6,4 % de peso debido a la eliminación de H₂O y NH₃ y otra pérdida de masa que comienza cerca de 600 °C por la deshidroxilación térmica (Figura 3.20.C). Sin embargo, el perfil de SDTA en la zona de alta temperatura sólo mostró un gran pico endotérmico que se centra a 850 °C.

Para el análisis de las curvas TGA-SDTA, los cambios que aparecen después de 600 °C serán de interés para la discusión siguiente. La Tabla 3.VIII resume

la pérdida de masa normalizada y las relaciones SDTA tanto para NH_4 zeolita como para In-Hzeolita por encima de 600 °C.

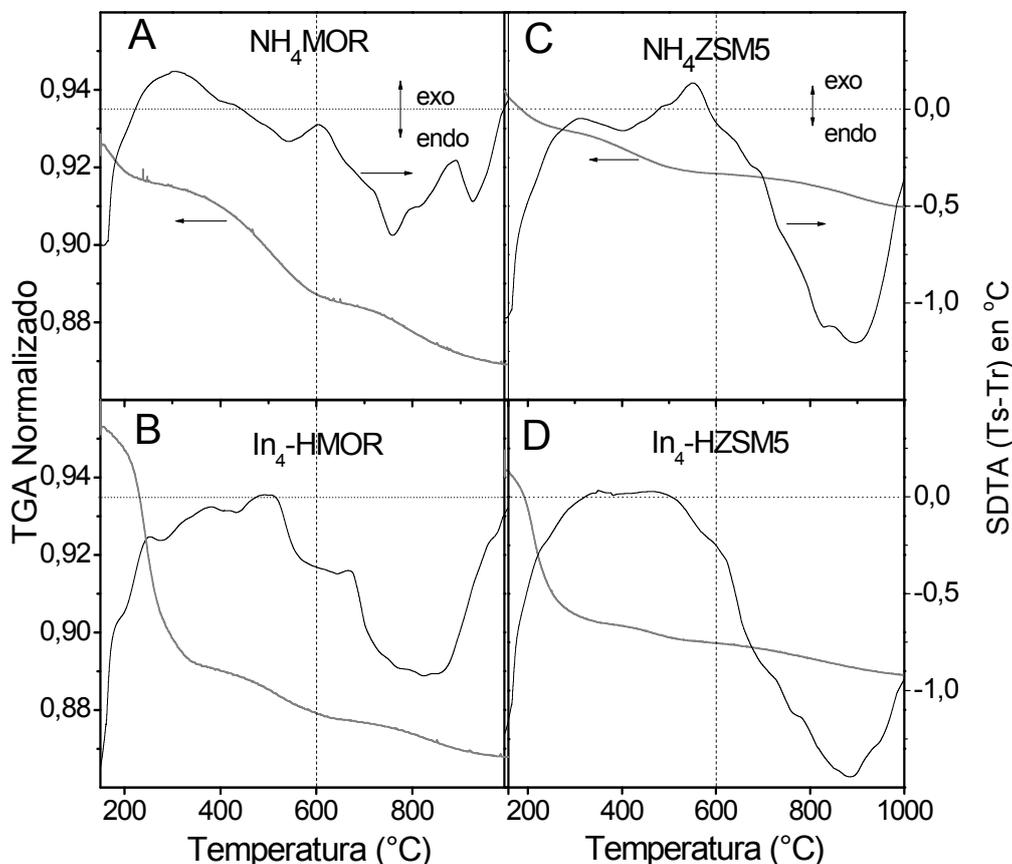


Figura 3.20. Análisis térmico: A) NH_4 MOR; B) In_4 -HMOR. C) NH_4 ZSM5; D) In_4 -HZSM5.

Se puede observar que el tratamiento térmico origina una pérdida de masa menor a temperaturas superiores a 600 °C en NH_4 ZSM5 que en NH_4 MOR (relación de 0,46), lo cual es indicativo de una menor magnitud de deshidroxilación en el primer sólido. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3.VIII las relaciones entre las áreas integradas de las señales normalizadas SDTA a temperaturas superiores a 600 °C, tienen tendencias opuestas (relación de 1,55).

En vista del hecho de que la señal SDTA es proporcional a la masa y el calor (ΔH) involucrados en los procesos, la relación mencionada representaría las diferencias de ΔH durante la deshidroxilación entre ambas zeolitas. La mayor magnitud de deshidroxilación en NH_4 MOR, aunque con menor energía (ΔH) en comparación con NH_4 ZSM5, es consistente con la mayor cantidad de grupos

OH presentes en esta zeolita y su menor estabilidad térmica [54]. Estas variables son relevantes para el proceso de intercambio de indio en estado sólido. En las muestras con indio impregnado, las curvas de TGA muestran una pérdida de peso mayor a bajas temperaturas (Figura 3.20) en los catalizadores In_4 -HMOR e In_4 -HZSM5, debido a la eliminación de agua, amoníaco y descomposición de nitrato proveniente del precursor (pérdida total de peso a baja temperatura de 13,2 % y 9,5%; respectivamente).

Tabla 3.VIII. Relaciones entre señales TGA y SDTA a temperaturas superiores a 600°C para NH_4 - e In_x -Hzeolita. (*)

Contenido de In (% p)	TGA $\text{NH}_4\text{ZSM5}/$ $\text{NH}_4\text{Mordenita}^{(a)}$	SDTA $\text{NH}_4\text{ZSM5}/$ $\text{NH}_4\text{Mordenita}^{(b)}$	SDTA $\text{In}_x\text{-HMOR}/$ $\text{NH}_4\text{Mordenita}^{(c)}$	SDTA $\text{In}_x\text{-HZSM5}/$ $\text{NH}_4\text{ZSM5}^{(c)}$
0	0,46	1,55	1	1
4	-	-	1,38	1,30
8	-	-	2,35	1,62

(a) Relación entre las pérdidas de masa de las NH_4 -zeolita entre 600 y 1000 °C.

(b) Relación entre las áreas integradas de las señales SDTA de los soportes entre 600 y 1000°C.

(c) Relación entre las áreas integradas de las señales SDTA de In_x -Hzeolita y los soportes entre 600 y 1000°C.

(*) Las señales TGA y SDTA se normalizaron respecto a su masa a 600 °C.

Para las muestras con 8 % de indio, la pérdida de peso total correspondiente a baja temperatura fue de 15,4 % para In_8 -HMOR y 11,2 % para In_8 -HZSM5 (no se muestra). Las diferencias en las señales de SDTA por encima de 600 °C de las In-Hzeolita son notorias. Para In_4 -HMOR (Figura 3.20.B), se observa una sola señal ancha endotérmica con mayor intensidad que NH_4MOR y para In_8 -HMOR, esta señal aumenta aún más, pero este incremento no es proporcional al contenido de indio (Tabla 3.VIII). Este resultado sugiere que se producirían dos procesos con diferentes energías, que podrían asignarse al intercambio de indio en los distintos sitios OH presentes en esta zeolita, uno ubicado en los bolsillos laterales y otro en los canales principales, los primeros con mayor acidez y más reactivos [57]. La diferente reactividad de los grupos OH también se reportó para mordenita intercambiada con cobalto [58]. El aumento de las

señales SDTA con la carga de indio se corresponden con un nivel de intercambio más alto de indio. En $\text{In}_x\text{-HZSM5}$ (Figura 3.20.D), el análisis SDTA por encima de 600 °C muestra una única señal endotérmica y amplia que se incrementa proporcionalmente con el contenido de indio (Tabla 3.VIII). Esto implica sitios reactivos indistintos durante el intercambio. La similitud de los OH ácidos en HZSM5 (sitios de intercambio) se ha determinado mediante análisis espectroscópico, por el entorno químico similar de los OH puente en esta zeolita [59], apoyando las observaciones SDTA. De los resultados anteriores, se puede inferir que en ambas NH_4 zeolita impregnadas con indio, el tratamiento térmico en aire provoca el intercambio en estado sólido del indio al mismo tiempo que una deshidroxilación térmica de las zeolitas. El primero, con más energía, se produce probablemente en dos posiciones en $\text{In}_x\text{-HMOR}$, que corresponden a diferentes sitios OH ácidos.

3.2. Conclusiones parciales

Para ambos tipos de soporte, los catalizadores tratados a 700 °C muestran mayor conversión de NO_x que los tratados a 500 °C. Ya que se ha establecido que $(\text{InO})^+$ intercambiado es el principal sitio activo para la reacción [3, 6, 23], la tendencia observada concuerda con el aumento de la cantidad de esta especie con los tratamientos de alta temperatura. Los experimentos de TPD de NO y TPR indican un aumento de la concentración de las especies indio altamente dispersas en las muestras tratadas a 700 °C. La cantidad de estas especies fue mayor para $\text{In}_x\text{-HMOR}$, sin embargo el máximo nivel de conversión de NO_x de esta $\text{In}_x\text{-Hzeolita}$ resultó menor que la obtenida con $\text{In}_x\text{-HZSM5}$ (Figura 3.13). Este hecho indicaría que otras especies de indio influirían en el comportamiento catalítico.

Cuanto más activo es el catalizador para la reacción no selectiva, menor es la conversión de NO_x obtenida como consecuencia de una menor disponibilidad del hidrocarburo. La alta actividad para la reacción no selectiva de $\text{In}_x\text{-HMOR}$ estaría relacionada con la formación de especies indio no selectivas en esta zeolita. En cuanto a estas especies, la caracterización indica que hay una mayor cantidad de In_xO_y dispersos en la mordenita, por lo que podrían ser las

responsables de la menor selectividad y actividad de los catalizadores preparados sobre mordenita. Cuando el contenido de indio es mayor en ambas zeolitas, las especies indio dispersas siguen presentes y en mayor proporción como se observa en las caracterizaciones de TPD de NO y TPR.

La actividad de $\text{In}_8\text{-HZSM5}$ es mayor que la de $\text{In}_4\text{-HZSM5}$ (Figura 3.13.D) de acuerdo con cantidades más altas de sitios activos $(\text{InO})^+$. El nivel de actividad también muestra que el exceso de indio producido en esta zeolita como los óxidos de baja dispersión, como se muestra en TPR y TEM, no perjudican la actividad del catalizador. Por lo tanto, estos no deberían bloquear de manera significativa la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos, en contraste con otros casos [2]. Respecto a las muestras con alta carga de indio, el aumento de la actividad con el tratamiento a alta temperatura se puede atribuir no sólo a mayores cantidades de $(\text{InO})^+$, sino también a la disminución de las fases In_xO_y no selectivas que pueden sinterizar y formar In_2O_3 . Esta situación es clara para $\text{In}_8\text{-HMOR}$ (Figura 3.13.D) en donde una disminución de la conversión de metano junto con el aumento del nivel de actividad de eliminación de NO_x por encima de 350 °C resulta en un aumento significativo de la selectividad para la RCS.

4. CATALIZADORES In/HZEOLITA: (IH)

A fin de completar el estudio del desempeño catalítico de los catalizadores zeolíticos se sintetizaron diferentes sólidos In/Hzeolita con 0,5; 2,0 y 4,0 % de indio, incorporando el indio a la matriz mediante impregnación húmeda con $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Posteriormente fueron sometidos a un pretratamiento que consistió en una calcinación a 500 °C en aire, seguida por una reducción y reoxidación como la realizada en la síntesis de los sólidos preparados por IRES. Estos catalizadores fueron luego utilizados para la preparación de los sólidos $\text{LaIn}/\text{Hzeolita}$ y para estudiar su estabilidad en condiciones húmedas de reacción. Estos resultados se presentan en el capítulo 5 y además allí se incluye su caracterización mediante FTIR con adsorción de CO como molécula sonda y XPS.

4.1. Resultados y discusión

4.1.1. Actividad catalítica

En la Figura 3.21 se muestra la actividad catalítica de los sólidos $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ para la RCS de NO con metano. El sólido $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ (Figura 3.21.A) muestra una alta actividad desde 300 a 600 °C mientras que $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ tiene una actividad mucho menor a temperaturas superiores a 400 °C (Figura 3.21.B). También se puede observar que la conversión de metano es superior a la mitad de la conversión de NO a N_2 en todo el rango de temperatura estudiado y para ambos catalizadores, por lo que se confirma que el metano actúa no sólo como reductor del NO sino que también reacciona con el oxígeno presente.

En el caso de $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ se observa, que a altas temperaturas, la conversión de CH_4 se produce principalmente debido a su combustión disminuyendo la conversión de NO a N_2 , mientras que en $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ el metano se consume mayoritariamente en la reducción de NO hasta alrededor de 450 °C. Estos resultados sugieren que $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ activa al O_2 para la oxidación de metano mientras que ello no ocurre sobre $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$.

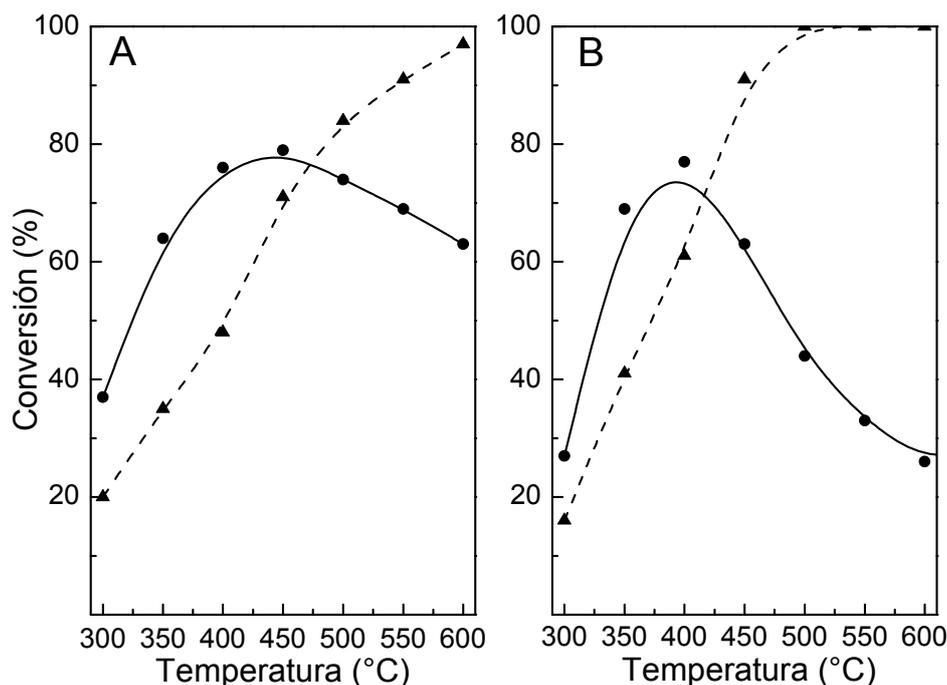


Figura 3.21. Actividad catalítica de: A) In_{0,5}/HZSM5 y B) In_{0,5}/HMOR. ●: Conversión de NO a N₂; ▲: Conversión de CH₄ a CO₂. [NO] = [CH₄] = 1000 ppm; [O₂] = 10%, GHSV: 7500 h⁻¹ balance en helio.

También se estudió el efecto de la carga de indio (In: 0,5; 2,0 y 4,0%) impregnado en HZSM5 sobre la actividad catalítica (Figura 3.22).

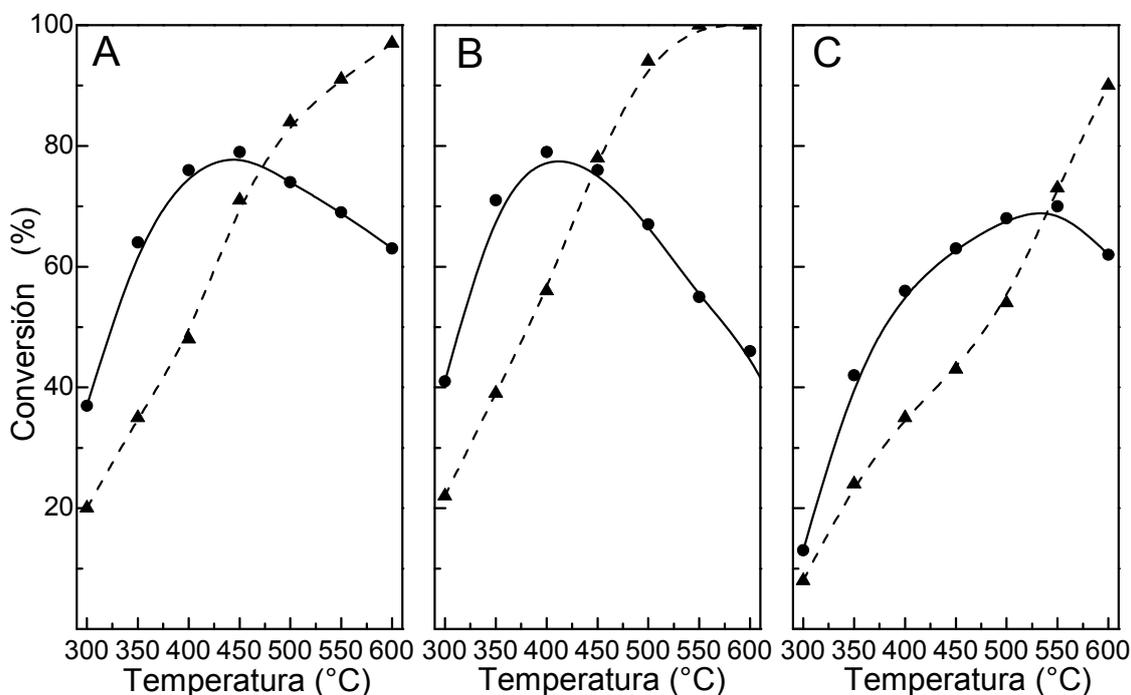


Figura 3.22. Actividad catalítica de: A) In_{0,5}/HZSM5; B) In_{2,0}/HZSM5 y C) In_{4,0}/HZSM5. Condiciones de reacción: Ver Figura 3.21.

Para el sólido $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$, tanto la conversión de NO a N_2 como la de metano resultaron similares a la de $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ excepto porque a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ predomina la combustión de metano y por ende hay una abrupta caída en la conversión de NO . En cambio, la actividad de $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$ resulta inferior a la de los sólidos antes descritos. La disminución simultánea de ambas conversiones indicaría que el mayor contenido de indio provocaría una disminución del área efectiva por alguna obstrucción en los poros del soporte.

4.1.2 Caracterización

A continuación se presenta la caracterización de los sólidos calcinados. Estos mismos catalizadores fueron sometidos a condiciones de reacción en presencia de vapor de agua y se presentará en el capítulo 5 la caracterización de los sólidos usados.

4.1.2.1. Análisis por FTIR de CO adsorbido

4.1.2.1.1. HZSM5

En la Figura 3.23 se presenta el espectro FTIR de HZSM5 evacuado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y sometido luego a presiones crecientes de CO . La señal principal a 2168 cm^{-1} corresponde a la adsorción sobre sitios OH Brönsted, siendo creciente su señal a medida que se incrementa la presión de CO adsorbido. Las señales a 2190 y alrededor de 2220 cm^{-1} son asignadas a sitios ácidos Lewis (Al^{3+} y/o aluminio extrared). Estas no varían su intensidad con el incremento de la presión de CO sugiriendo que existe una alta interacción electrostática. A altas presiones se manifiesta una señal a 2140 y 2123 cm^{-1} debido a la fisisorción de CO en los canales de la zeolita.

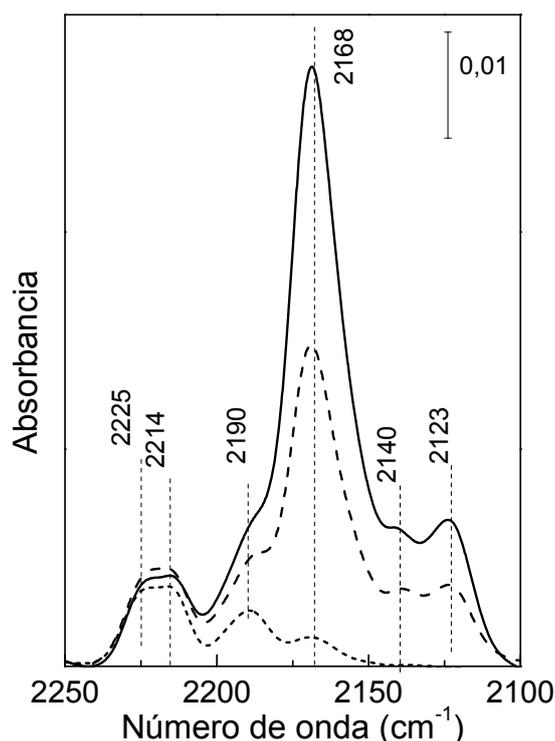


Figura 3.23: Espectros de adsorción de CO sobre HZSM5. (-----): P_{CO} = 5 Torr; (-.-.-): P_{CO} = 50 Torr; (—): P_{CO} = 105 Torr.

4.1.2.1.2. In_x/HZSM5

En la Figura 3.24 se muestra el mismo estudio sobre In_{0,5}/HZSM5, In_{2,0}/HZSM5 e In_{4,0}/HZSM5 observando nuevamente la señal correspondiente a CO adsorbido sobre sitios OH Brønsted a 2168 cm⁻¹. Su intensidad fue menor en comparación a HZSM5 confirmando que el indio intercambiado reemplaza a los sitios protónicos durante el tratamiento térmico. A pesar de la diferente carga de indio de los sólidos, la intensidad de esta señal no cambia apreciablemente. Por otra parte, en el sólido In_{0,5}/HZSM5 no se observaron las señales correspondientes a los sitios ácidos Lewis sugiriendo que el indio ocupa sitios muy cercanos a estos imposibilitando su interacción con el CO. Este efecto no es tan marcado en los otros sólidos estudiados.

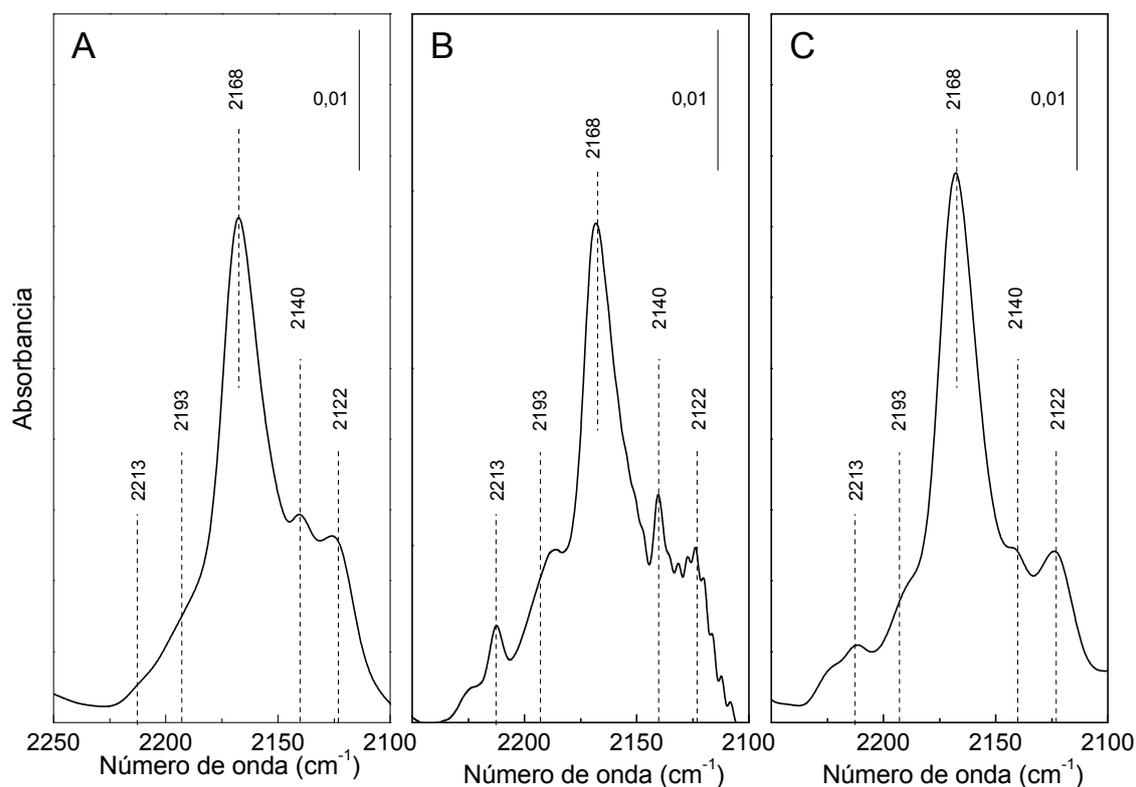


Figura 3.24: Adsorción de CO sobre: A) $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$; B) $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ y C) $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$. P_{CO} : 105 Torr.

4.1.2.2. Reducción a Temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2)

En la Figura 3.25 se muestran los termogramas de TPR con H_2 de los catalizadores $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$ calcinados. En todos los sólidos el pico principal de reducción es inferior a $400\text{ }^\circ\text{C}$ lo que sugiere la presencia de $(\text{InO})^+$ en posiciones de intercambio en la zeolita, asociadas con las especies activas para la RCS de NO_x con CH_4 . No se observan picos de reducción a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto, no habría In_2O_3 cristalino en la matriz. En el caso del catalizador $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ se observa un pico principal a $238\text{ }^\circ\text{C}$ asimétrico y ancho que estaría relacionado con la contribución de partículas muy dispersas de In_xO_y y de variada interacción con la matriz. El termograma de $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ también presenta un pico principal asimétrico y ancho a $270\text{ }^\circ\text{C}$. Este corrimiento del pico máximo respecto a $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ indica que las especies intercambiadas se encuentran más fuertemente vinculadas a la matriz. La presencia de un hombro a $342\text{ }^\circ\text{C}$ muestra la reducción de las especies In_xO_y . Al estudiar el catalizador

$\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$, el pico principal de reducción se manifiesta a 340 °C y se observa una cola a 460 °C. En este caso, las especies $(\text{InO})^+$ no son las principales especies de In en el sólido, predominando las especies In_xO_y y probablemente especies poco dispersas. Esto coincide con la menor actividad catalítica de este sólido.

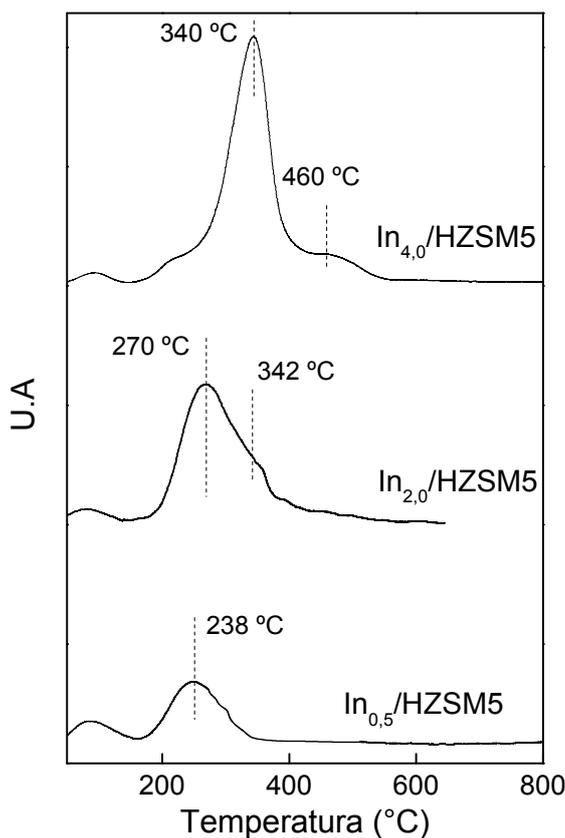


Figura 3.25. TPR-H₂ de $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ frescos y usados.

4.2. Conclusiones parciales

Los resultados de actividad catalítica indican que a igual carga de indio (0,5%) el catalizador soportado sobre HZSM5 presenta un pico máximo de conversión de NO a N₂ del mismo orden al obtenido con $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$, sin embargo, el nivel de actividad a temperaturas por encima de 400 °C decae en el catalizador $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$. Este comportamiento ya fue observado en el estudio de los catalizadores preparados mediante IIOx en donde se determinó que sobre HMOR los catalizadores disminuyen su actividad a alta temperatura como consecuencia de la combustión preferencial del metano.

Entre los catalizadores con distinta carga de indio soportados sobre HZSM5, el mejor desempeño en la RCS de NO con metano fue obtenido con $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$, aunque con el sólido $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ se obtuvieron resultados comparables, mientras que el catalizador $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$ presentó una actividad un poco menor. Mediante adsorción de CO se confirmó el intercambio de la especie $(\text{InO})^+$ en todos los catalizadores y por reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2) se observó una mayor proporción de dichas especies en $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. Además se determinó la presencia de especies In_xO_y dispersas y de variada interacción con la estructura mientras que la presencia de fases poco dispersas observadas por TPR sobre $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$ justificaría su menor actividad para la RCS de NO con metano.

5. CONCLUSIONES GENERALES

En el presente capítulo se estudió el desempeño catalítico de catalizadores In-Hzeolita preparados mediante tres métodos, i) Intercambio iónico reductivo en estado sólido (IIRES), ii) Intercambio iónico oxidativo (IIOx) y iii) Impregnación húmeda y posterior tratamiento reductivo y reoxidativo (IH). Además de los tests de actividad catalítica, se emplearon variadas técnicas de caracterización para relacionar el comportamiento catalítico con las especies detectadas. En todos los sólidos fue posible detectar la presencia de la especie activa $(\text{InO})^+$ intercambiada. Los catalizadores preparados mediante IIRES e IIOx caracterizados mediante TPD de NO y TPR de H_2 nos permitieron concluir que la formación de NO_2 está directamente relacionada con las especies $(\text{InO})^+$ e In_xO_y .

Por otra parte, en los catalizadores $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ preparados mediante IIRES se observó que a mayor capacidad de formar NO_2 , mayor es la conversión de NO a N_2 . Mediante un detallado estudio de especies superficiales “*in situ*”, fue posible determinar el mecanismo de reacción sobre los sólidos $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{1,70}/\text{HZSM5}$. Se dedujo que la formación simultánea de NO^+ y NO_3^- en la superficie del sólido indica la participación de los sitios activos $(\text{InO})^+$. La formación de NO_3^- resulta imprescindible para la generación de intermediarios activos para la reacción. Respecto a la influencia del soporte zeolítico sobre los intermediarios superficiales, se concluyó que la cinética de la

oxidación de las especies In^+ con O_2 depende más de la concentración local de In^+ que del entorno del catión. Una alta densidad de especies In juntamente con una baja relación Si/Al generarían propiedades catalíticas poco satisfactorias.

En el caso de los sólidos preparados mediante IIOx, se estudió el comportamiento catalítico de catalizadores con diferente carga de In (4 y 8%) soportados sobre HMOR y HZSM5. Además otra variable que se analizó fue la temperatura de calcinación a la que se sometieron los sólidos (500 y/o 700 °C). Se observó que la mayor actividad catalítica fue obtenida con los catalizadores soportados sobre HZSM5 y que la calcinación a 700 °C resulta beneficiosa para los resultados catalíticos de los sólidos.

Cuando el indio se incorporó mediante impregnación húmeda, en todos los sólidos, a través de la caracterización mediante adsorción de CO, se confirmó el intercambio de la especie $(\text{InO})^+$ aunque el catalizador más activo resultó $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. Este sólido, según se observa en los perfiles de TPR presenta mayoritariamente la especie activa $(\text{InO})^+$ intercambiada y especies In_xO_y dispersas y de variada interacción con la estructura, al igual que $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$. La actividad catalítica levemente superior de $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ estaría relacionada con una mayor cantidad de especies activas. Por el contrario, el catalizador $\text{In}_{4,0}/\text{HZSM5}$ presentó una actividad un poco menor, lo que se relacionaría con la presencia de fases poco dispersas como se observa por TPR.

Finalmente, mediante los tres métodos de incorporación de In se logró generar la especie activa para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso.

Bibliografía

- [1] E. Kikuchi, M. Ogura, *Catal. Surv. Jpn.* 1 (1997) 227.
- [2] X. Zhou, T. Zhang, Z. Xu, L. Lin, *Catal. Lett.* 40 (1996) 35.
- [3] E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* 161 (1996) 465.
- [4] T. Sowade, C. Schmidt, F.W. Schütze, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.* 214 (2003) 100.
- [5] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.
- [6] E. E. Miró, L. B. Gutierrez, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, *J. Catal.* 188 (1999) 375.
- [7] A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 43.
- [8] M. Ogura, T. Ohsaki, E. Kikuchi, *Microp. and Mesop. Mat.* 21 (1998) 533.
- [9] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Microp. and Mesop. Mat.* 30 (1999) 3.
- [10] J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, L. B. Gutierrez, E. E. Miró, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 35.
- [11] C. Schmidt, T. Sowade, E. Löffler, A. Birkner, W. Grünert, *J. Phys. Chem.: B* 106 (2002) 4085.
- [12] H. K. Beyer, R. M. Mihályi, Ch. Minchev, Y. Neinska, V. Kanazirev, *Microp. Mat.* 7 (1996) 333.
- [13] A. Kubacka, J. Janas, E. Wloch, B. Sulikowski, *Catal. Today* 101 (2005) 139.
- [14] F. Lónyi, H. E. Solt, J. Vaylon, H. Decolatti, L. B. Gutierrez, E. E. Miró, *Appl. Catal. B* 100 (2011) 133.
- [15] M. A. Ulla, L. Gutierrez, E. A. Lombardo, F. Lónyi, J. Vaylon, *Appl. Catal. A* 277 (2004) 227.
- [16] X. Zhou, Z. Xu, T. Zhang, L. Lin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 122 (1997) 125.
- [17] M. Armandi, B. Bonelli, E. Garrone, M. Ardizzi, F. Cavani, L. Dal Pozzo, L. Maselli, R. Mezzogori, G. Calestani, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 585.

- [18] V. Gruver and J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8549.
- [19] L. Gutierrez, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 107.
- [20] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner and H. Toulhoat, *J. Phys. Chem B* 108 (2004) 13656.
- [21] R. M. Mihályi and H. K. Beyer, *Chem. Commun.* (2001) 2242.
- [22] F. G. Requejo, J. M. Ramallo-López, E. J. Ledesma, E. E. Miró, L. B. Pierella, *Catal. Today* 54 (1999) 553.
- [23] J. M. Ramallo-López, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F. G. Requejo, E. E. Miró, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [24] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 13.
- [25] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, E. J. Ledesma, F. G. Requejo, *J. Mol. Catal. A* 267 (2007) 272.
- [26] R. Serra, M. J. Vecchiatti, E. Miró, A. Boix, *Catal. Today* 133 (2008) 480.
- [27] B. J. Adelman, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 1.
- [28] A. R. Beltramone, L. B. Pierella, F. G. Requejo, O. A. Anunziata; *Catal. Lett.* 91 (1-2) (2003) 19.
- [29] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 45 (1998) 139.
- [30] L. Li, N. Guan, *Microp. and Mesop. Mat.* 117 (2009) 450.
- [31] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* 52 (1998) 103.
- [32] L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 181 (1999) 189.
- [33] F. Lónyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 1.
- [34] F. Poignant, J. L. Freysz, M. Daturi, J. Saussey, *Catal. Today* 70 (2001) 197.
- [35] E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, M. Bevilacqua, T. Armadori, G. Busca, *Microp. and Mesop. Mat.* 46 (2001) 299.

- [36] K. Hadjiivanov, *Catal. Lett.* 68 (2000) 157.
- [37] L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, A. Kovacs, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 154.
- [38] H.-Y. Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 186 (1999) 91.
- [39] R. Brosius, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. A. Martens, *J. Catal.* 234 (2005) 191.
- [40] J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7054.
- [41] R. M. Mihályi, H. K. Beyer, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, Y. Neinska, *Microp. and Mesop. Mat.* 24 (1998) 143.
- [42] C. Henriques, O. Marie, F. Thibault-Starzyk, J.-C. Lavalley, *Microp. and Mesop. Mat.* 50 (2001) 167.
- [43] H. Solt, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19423.
- [44] H. Berndt, F.-H. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 51.
- [45] P. H. Kasai, R. J. Bishop Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5560.
- [46] A. Sultana, R. Loenders, O. Monticelli, C. Kirschhock, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2934.
- [47] Y. Li, T. L. Slager, J. N. Armor, *J. Catal.* 150 (1994) 388.
- [48] B. I. Mosqueda-Jimenez, A. Jentys, K. Seshan, J. A. Lercher, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 189.
- [49] T. Kanougi, K. Furukawa, M Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 103.
- [50] T. Kanougi, H. Tsuruya, Y. Oumi, A. Chatterjee, A. Fahmi, M. Kubo, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* 130-132 (1998) 561.
- [51] H.-Y. Chen, Q. Sun, B. Wen, Y.-H. Yeom, E. Weitz, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* 96 (2004) 1.
- [52] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440.

- [53] N. W. Cant, I. O. Y. Liu, *Catal. Today* 63 (2000) 133.
- [54] J. M. Zamaro, E. E. Miró, A. V. Boix, A. Martínez-Hernández, G. A. Fuentes, *Microp. and Mesop. Mat.* 129 (2010) 74.
- [55] F. W. Schütze, H. Berndt, M. Ritcher, B. Lücke, C. Schmidt, T. Sowade, W. Grünert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 135.
- [56] M. I. Baraton, L. Merhari, H. Ferkel, J. F. Castagnet, *Mater. Sci. Eng. C* 19 (2002) 315.
- [57] V. L. Zholobenko, M. A. Makarova, J. Dwyer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5962.
- [58] L. B. Gutierrez, E. E. Miró, M. A. Ulla, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 7.
- [59] D. Kaucký , A. Vondrová, J. Dědeček, B. Wichterlová, *J. Catal.* 194 (2000) 318.

CAPÍTULO 4: CATALIZADORES PdIn/HZEOLITA

1. Introducción

2. Catalizadores PdIn/HMOR

3. Efecto del Pd en el mecanismo de reacción

4. Conclusiones generales

CATALIZADORES PdIn/HZEOLITA

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de un segundo metal a un catalizador monometálico puede afectar su comportamiento catalítico, que se traduce en una modificación en la actividad, la estabilidad y/o la selectividad. En este sentido, en el presente capítulo se estudian catalizadores bimetalicos PdIn/Hzeolita en donde a los catalizadores In/HMOR preparados mediante IRES (estudiados en el capítulo 3) se le incorpora Pd mediante impregnación húmeda (IH). Estos sistemas bimetalicos se evaluaron catalíticamente para la RCS de NO con metano. Se estudió el efecto del agregado de esta nueva especie sobre la actividad, se caracterizaron para analizar las especies generadas y las posibles interacciones entre ellas y se determinaron las especies intermediarias superficiales durante el transcurso de la reacción con el fin de proponer un mecanismo de reacción.

2. CATALIZADORES PdIn/HMOR

Las muestras se caracterizaron por reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂), FTIR con adsorción de CO y NO como moléculas sonda, desorción a temperatura programada de NO (TPD-NO), área superficial mediante adsorción de N₂, oxidación a temperatura programada con O₂ o NO y estudio “in-situ” Operando-DRIFTS. Los catalizadores fueron evaluados en la RCS de NO con metano, y las propiedades catalíticas se correlacionaron con la caracterización físico-química de los sólidos.

2.1. Resultados y discusión

2.1.1. Actividad catalítica

Con fines comparativos, estos sólidos fueron evaluados para la RCS de NO con metano y oxígeno en exceso, en las mismas condiciones de reacción que los correspondientes catalizadores monometálicos ([NO] = [CH₄] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, balance en helio. GHSV: 15000 h⁻¹). También se sometieron al mismo tratamiento previo (calentamiento en mezcla de He y O₂ hasta 400 °C durante 8 h y enfriamiento en flujo de He).

Los valores de conversión en función de la temperatura de PdIn_{3,42}/HMOR y PdIn_{6,84}/HMOR para la reducción catalítica selectiva de NO a nitrógeno se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2 y en la Tabla 4.1, donde también se incluyen los valores obtenidos en los sólidos monometálicos. Se puede observar que la presencia de Pd promueve significativamente la actividad del catalizador In_{6,84}/HMOR (de 29% a 41%). Por otra parte, por encima de 500 °C se produce un fenómeno de activación bajo condiciones de reacción. A raíz de este comportamiento se realizó un segundo test al catalizador bimetalico PdIn_{6,84}/HMOR y se observó que la conversión de NO a N₂ aumenta en todo el rango de temperatura, mientras que la conversión de CH₄ a CO₂ no cambia significativamente. Esto podría indicar que durante la reacción, las especies presentes en el catalizador sufren cambios que conducen al aumento de los sitios activos, ya sea para la adsorción de NO_x o para la formación de especies intermediarias y que la calcinación a 400 °C no es suficiente para estabilizarlas completamente. Así, durante la reacción a temperaturas más altas se forman más sitios activos lo que conduce a una mayor actividad y selectividad (Figura 4.1).

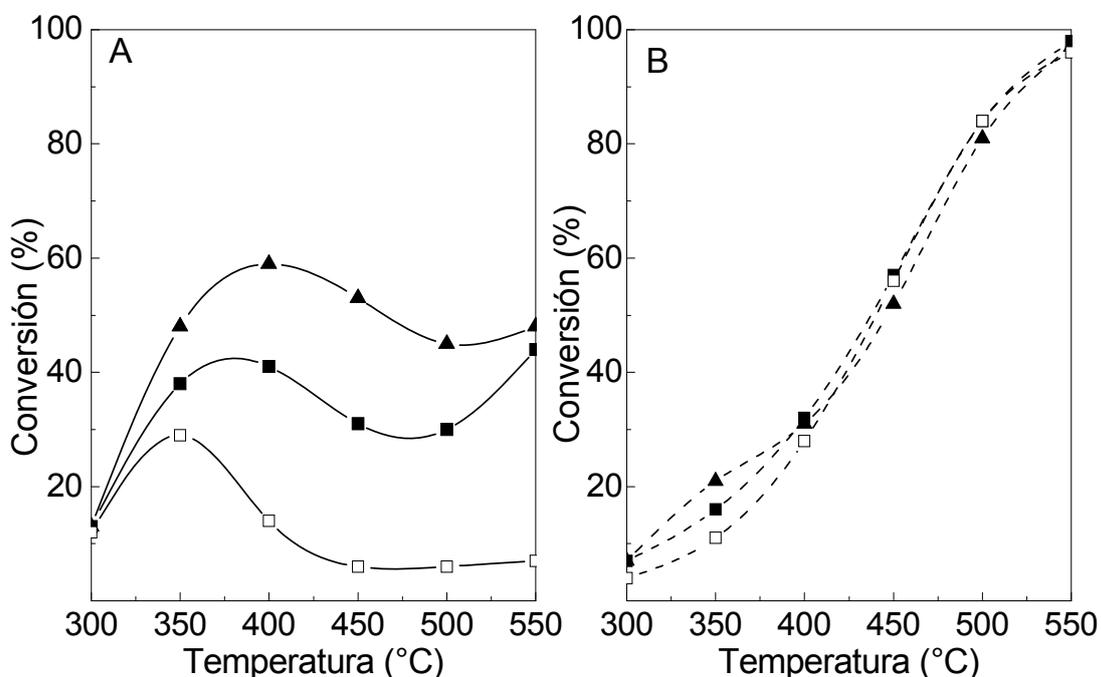


Figura 4.1. Actividad catalítica de In_{6,84}/HMOR y PdIn_{6,84}/HMOR. A) Conversión de NO a N₂. B) Conversión de CH₄ a CO₂. □: In_{6,84}/HMOR, ■: PdIn_{6,84}/HMOR 1er test, ▲: PdIn_{6,84}/HMOR 2do test. [NO] = [CH₄] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 15000 h⁻¹ balance en helio.

Por otro lado, las muestras con menor contenido de indio (3,42%p) presentan un comportamiento diferente con el agregado de Pd (Figura 4.2).

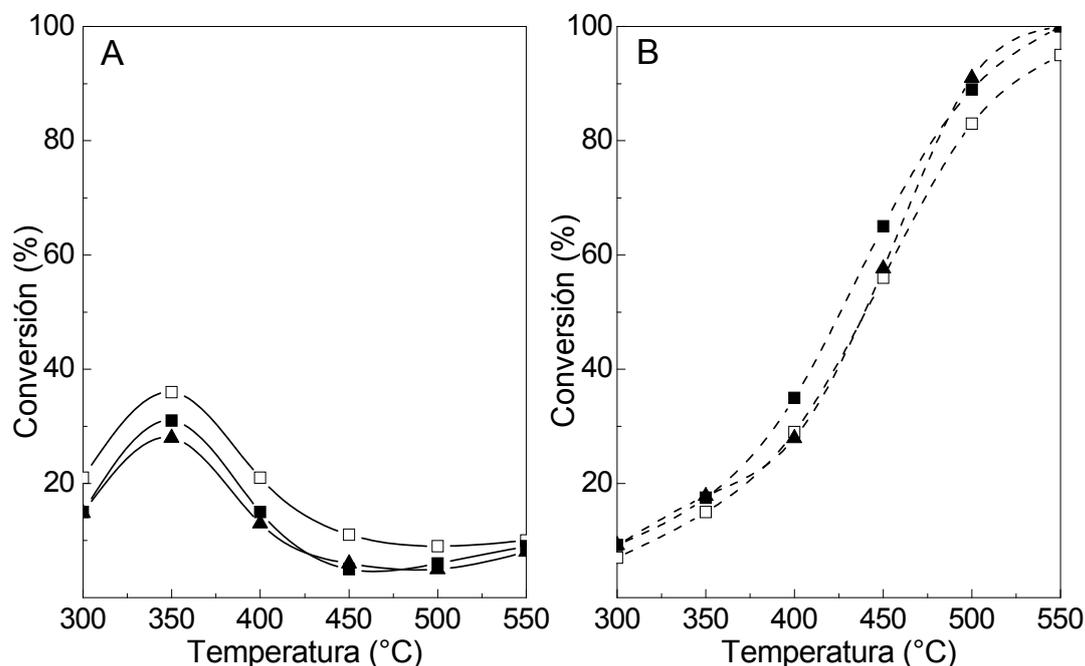


Figura 4.2. Actividad catalítica de In_{3,42}/HMOR y PdIn_{3,42}/HMOR. A) Conversión de NO a N₂. B) Conversión de CH₄ a CO₂. □: In_{3,42}/HMOR, ■: PdIn_{3,42}/HMOR 1er test, ▲: PdIn_{3,42}/HMOR 2do test. [NO] = [CH₄] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 15000 h⁻¹ balance en helio.

Tabla 4.I. Actividad catalítica de los sólidos evaluados para la RCS de NO_x.

Catalizadores	Conversion de NO a N ₂ (%)			
	350°C	400°C	450°C	550°C
In _{6,84} /HMOR	29*	14	6	7
PdIn _{6,84} /HMOR (1er test)	38	41	31	44*
PdIn _{6,84} /HMOR (2do test)	48	59*	31	48
In _{3,42} /HMOR	36*	21	11	10
PdIn _{3,42} /HMOR (1er test)	31*	15	5	9
PdIn _{3,42} /HMOR (2do test)	28*	13	6	8
PdHMOR	9	23	29	43*

*Conversión máxima.

Los valores de conversión de NO a N₂ son menores que los obtenidos con In_{3,42}/HMOR. Además, cuando se sometió a PdIn_{3,42}/HMOR a un segundo test catalítico, no se observó el fenómeno de activación registrado en el catalizador

PdIn_{6,84}/HMOR (Figura 4.1). Esto sugiere que la proporción de In en el catalizador es un factor predominante en el efecto promotor de Pd.

El comportamiento catalítico de PdHMOR alcanza el máximo de conversión de NO a N₂ a 550 °C (Figura 4.3) y las curvas de actividad de metano y NO se repiten luego del segundo test catalítico. Esto aportaría más a la hipótesis de interacción de las especies paladio e indio.

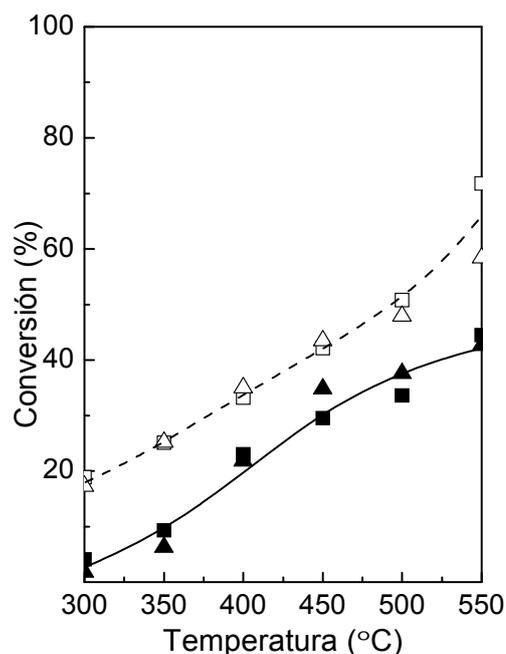


Figura 4.3. Actividad catalítica de PdHMOR. Conversión de NO a N₂: (■: 1er test, ▲: 2do test); Conversión de CH₄: (□: 1er test, △: 2do test). [NO] = [CH₄] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 15000 h⁻¹ balance en helio.

2.1.2. Adsorción de nitrógeno

En la Tabla 4.II se presentan los resultados de adsorción de N₂. El área BET decrece con el intercambio de indio como una consecuencia de la presencia de especies (InO)⁺ e In_xO_y en el interior de los canales de la mordenita. Así, la muestra con el mayor contenido de indio tiene el área superficial más baja.

Tabla 4.II. Resultados de adsorción de N₂.

ÁREA	Catalizador calcinado	
	PdIn _{3,42} /HMOR	PdIn _{6,84} /HMOR
Área superficial BET: (m ² /g) (*)	371,52	339,35
Área de Microporos t-Plot: (m ² /g)	348,98	302,17
Área superficial t-Plot: (m ² /g)	22,54	37,18

(*) HMOR: 409 m²/g.

2.1.3. Desorción a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)

Para interpretar los diferentes efectos de la incorporación de Pd en los catalizadores In/HMOR se realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de NO. En la Tabla 4.III y la Figura 4.4 se muestran los resultados. De igual modo que en los sólidos monometálicos, en los bimetálicos se observa la desorción de NO₂ además de NO, con diferentes proporciones dependiendo de la carga de indio y de si el sólido fue sometido a condiciones de reacción o no.

En la Figura 4.4.A se muestran las curvas de desorción de NO_x de los catalizadores PdIn_{3,42}/HMOR fresco y usado. Allí se observa que poseen una menor capacidad de desorción de NO₂ con respecto a PdIn_{6,84}/HMOR, lo que sugiere la presencia de oxígeno lábil menos expuesto a la oxidación de NO.

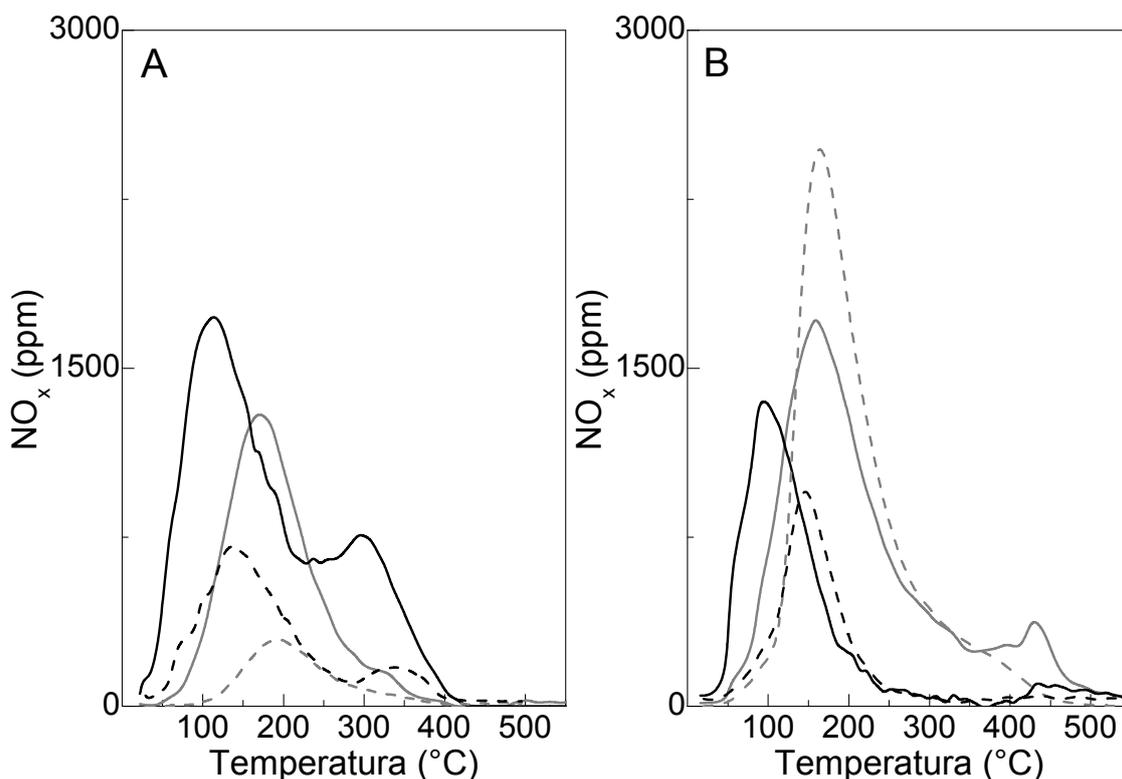


Figura 4.4. Perfiles de TPD de NO_x sobre: A) PdIn_{3,42}/HMOR. B) PdIn_{6,84}/HMOR. Sólidos calcinados: NO (—); NO₂ (---). Sólidos usados: NO (-.-.); NO₂ (....).

La desorción de NO_x en PdIn_{6,84}/HMOR se presenta en la Figura 4.4.B. El pico de desorción de NO₂ aumenta respecto al catalizador monometálico (ver Figura 3.2.B), y la relación NO₂/In es mayor a uno, probablemente debido a la

reducción de especies de Pd oxigenadas. Otra posibilidad es que por intermedio de la descomposición de moléculas de NO en sitios Pd se genere oxígeno adsorbido que sea capaz de oxidar el NO. Además, se observa un notable aumento de la cantidad de NO₂ formado durante la adsorción de NO en el catalizador PdIn_{6,84}/HMOR usado, sugiriendo la presencia de una mayor cantidad de especies oxigenadas asociadas a la red o al indio en la matriz. Este incremento de las especies activas podría explicar el aumento de conversión de NO observado en condiciones de reacción.

Todas estas evidencias indican que la relación In/Pd en la matriz zeolítica incide sobre la capacidad de adsorción de NO del catalizador.

Tabla 4.III. Desorción a Temperatura Programada de NO_x.

Catalizadores		TPD-NO			
		NO/In	NO ₂ /In	NO ₂ /(In+Pd)	NO ₂ /NO
In _{6,84} /HMOR	Calcinado	0,59 (85 °C)	0,57 (180 °C)	-	1,00
	Usado	0,48 (110 °C)	0,67 (180 °C)	-	1,40
PdIn _{6,84} /HMOR	Calcinado	0,61 (100 °C)	1,16 (160 °C)	1,07	1,90
	Usado	0,42 (145 °C)	1,35 (160 °C)	1,25	3,20
In _{3,42} /HMOR	Calcinado	0,55 (120 °C)	1,00 (165 °C)	-	1,82
	Usado	0,56 (110 °C)	0,70 (165 °C)	-	1,25
PdIn _{3,42} /HMOR	Calcinado	2,54 (110 °C)	1,37 (170 °C)	1,18	0,54
	Usado	0,91 (135 °C)	0,32 (190 °C)	0,27	0,35
		NO/Pd	NO ₂ /Pd	NO ₂ /(In+Pd)	NO ₂ /NO
PdHMOR	Calcinado	0,26 (175 °C)	0,68 (230 °C)	-	2,58

La contribución de paladio en la formación de NO₂ fue sustentada mediante la realización del correspondiente TPD de NO en PdHMOR. Los resultados (Figura 4.5 y Tabla 4.III) muestran una alta proporción de NO₂/NO desorbidos. Esto confirma que el Pd participa en la formación de NO₂ en los catalizadores PdIn/HMOR.

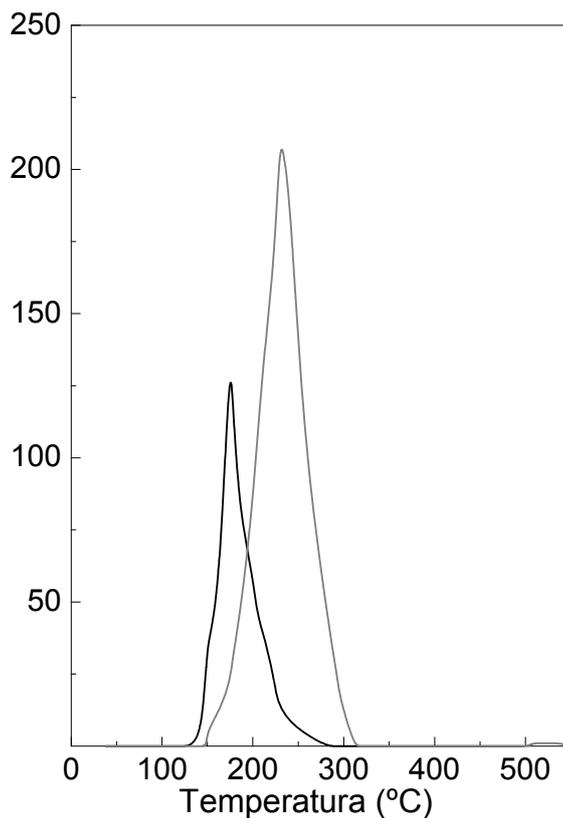


Figura 4.5. Perfiles de TPD de NO_x sobre PdHMOR. NO (—); NO₂ (- - -).

Analizando los valores de actividad catalítica juntamente con los obtenidos mediante TPD de NO puede observarse una clara relación entre la máxima actividad catalítica obtenida con cada catalizador y la relación entre NO₂ y NO desorbidos. La Figura 4.6 muestra que la alta relación NO₂/NO desorbidos coincide con el catalizador más activo, esto se sustenta con los resultados previos que sugieren que la formación de NO₂ es una etapa clave para la reducción catalítica selectiva de NO con metano. Sin embargo, el catalizador PdHMOR no se ajusta a esta correlación, lo que sustenta la presencia de la interacción Pd-In.

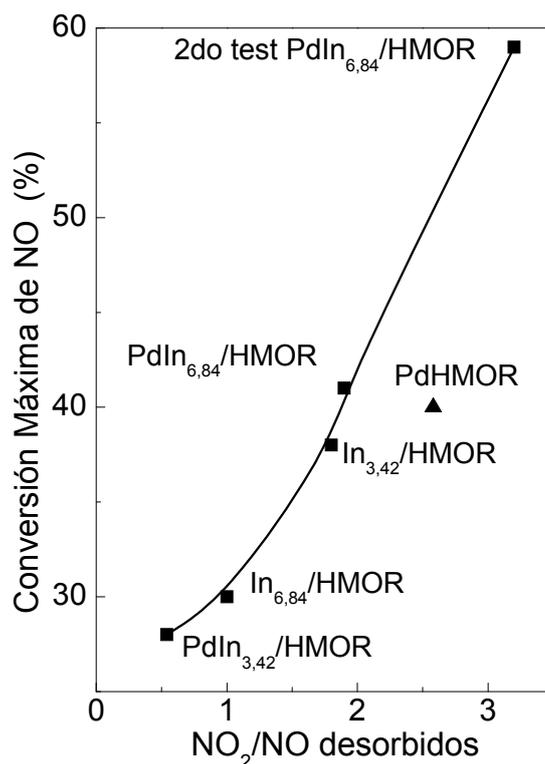


Figura 4.6. Relación NO₂/NO desorbidos vs. conversión máxima de NO a N₂.

2.1.4. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

La Figura 4.7 muestra los resultados de TPR de H₂ de los catalizadores frescos y usados y en la Tabla 4.IV se detallan los correspondientes consumos de H₂ y se incluyen como referencia las experiencias sobre los catalizadores monometálicos.

En el caso del sólido PdHMOR, el primer consumo corresponde a la reducción de las especies oxidadas de Pd en la superficie externa de la zeolita (PdO → Pd⁰). La formación de paladio metálico resulta evidente por la aparición de un pico negativo a 106 °C asociado a la descomposición del β hidruro de paladio formado durante la exposición de la especie metálica a la corriente de H₂ a temperatura ambiente [1]. Los picos pequeños entre 420 °C y 505 °C podrían representar la reducción de las Pd-oxo especies y cationes Pd en los poros de la mordenita formados durante la calcinación de los catalizadores o simultáneamente durante el proceso de impregnación (PdO + H⁺ → Pd(OH)⁺). Estas partículas, se reducen a mayor temperatura que PdO, lo cual explicaría los picos observados a altas temperaturas.

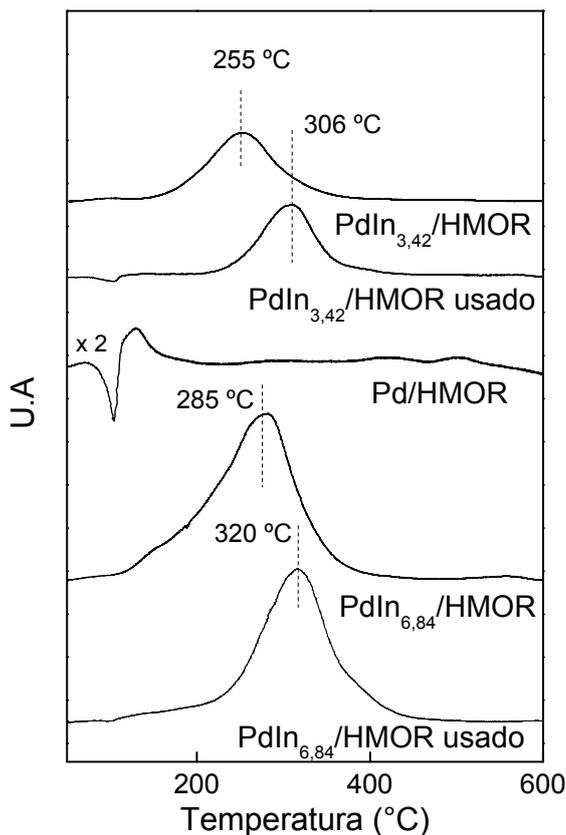


Figura 4.7. TPR- H₂ de PdIn_{3,42}/HMOR y PdIn_{6,84}/HMOR frescos y usados.

Al igual que en el caso de las muestras In/HMOR (Figura 3.3), el pico principal de reducción de las muestras bimetalicas se presenta a una temperatura inferior a 400 °C lo que sugiere la presencia de (InO)⁺ en posiciones de intercambio de la zeolita que se asocia con las especies activas para la RCS de NO_x con CH₄ [2]. La asimetría y el ancho de los termogramas también podrían estar relacionados con la contribución de algunas partículas muy dispersas de In_xO_y.

En la Tabla 4.IV se observa que la adición de Pd a In_{6,84}/HMOR conduce a un ligero incremento (0,88 a 0,96) en la relación de consumo H₂/In probablemente debido a la contribución de la reducción de las especies de Pd. Por otro lado, la temperatura de reducción máxima (TM) se incrementa en 25 °C (260 a 285 °C). Esta diferencia puede deberse a que la presencia de Pd favorecería la alta dispersión de partículas tipo In_xO_y que interactúan fuertemente con el soporte o entre sí.

Por el contrario, para PdIn_{3,42}/HMOR, disminuye el consumo de hidrógeno (H₂/In = 0,92 a 0,65) y la temperatura máxima no se modifica notablemente. En

este caso, durante el proceso de agregado de Pd y siguientes tratamientos, se originaría la aglomeración de especies In_xO_y y el taponamiento de los canales zeolíticos. Se podría sugerir que el comportamiento de los catalizadores no sólo depende de la relación In/Al, sino también de la relación Pd/In que llevaría a diferentes interacciones entre el Pd y las especies In y/o la superficie sólida.

Tabla 4.IV. Reducción a temperatura programada. Consumos de H_2 en catalizadores calcinados y usados.

Catalizadores		Consumo de H_2		
		H_2/In^a	$\text{H}_2/(\text{Pd}+\text{In})^a$	TM ($^\circ\text{C}$) ^b
$\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,88	-	260
	Usado	0,80	-	232
$\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,96	0,89	285
	Usado	0,83	0,77	320
$\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,92	-	260
	Usado	0,74	-	238
$\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$	Calcinado	0,65	0,56	255
	Usado	0,58	0,50	306

^a Relación Molar. ^b Temperatura del pico máximo.

Para ambos catalizadores In/HMOR usados, la temperatura del pico máximo de reducción decrece similarmente respecto a los correspondientes sólidos calcinados, mientras que para las muestras bimetalicas el comportamiento es diferente, registrándose un incremento en la temperatura del pico máximo en los sólidos usados. Esto confirmaría la presencia de la interacción Pd-In que se modificaría luego de la reacción.

2.1.5. Análisis por FTIR de CO adsorbido

Con el objeto de estudiar las características fisicoquímicas de la superficie de los sólidos, se sometieron a una caracterización mediante adsorción de CO (8, 40 y 90 Torr) y análisis por FTIR. El espectro de adsorción observado en el soporte zeolítico (Figura 4.8) resultó el típico de H-Mordenita reportado en la bibliografía [3,4]. De acuerdo a esto, en el rango de estiramiento de CO, las

bandas a 2220 cm^{-1} y 2195 cm^{-1} pueden ser asignadas a CO adsorbido sobre especies aluminio extra-red (sitios ácidos Lewis), frecuentemente observadas en sistemas zeolíticos dealuminizados. Estas bandas son prácticamente independientes del cubrimiento por lo que se supone que existe una alta interacción electrostática.

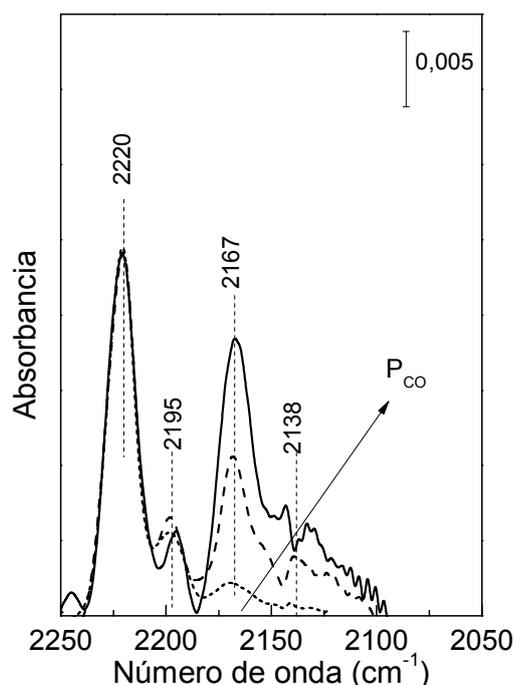


Figura 4.8. FTIR de CO adsorbido en HMOR. (----): $P_{\text{CO}} = 8$ Torr; (---): $P_{\text{CO}} = 40$ Torr; (—): $P_{\text{CO}} = 90$ Torr.

También se observa una señal a 2167 cm^{-1} que es asignada a sitios ácidos Brönsted [5] y cuya intensidad varía con la presión de CO. A altas presiones se desarrolla una banda de adsorción distinta de CO a 2138 cm^{-1} debido a la fisorción de CO dentro de los canales de la zeolita.

Por otro lado, Hadjiivanov et. al [6] resumieron los datos característicos de la adsorción de CO en óxidos y zeolitas modificadas, reportando los rangos espectrales característicos atribuidos a carbonilos Pd^{n+} superficiales:

- Pd^{2+} -CO: bandas entre 2215 y 2145 cm^{-1} .
- Pd^{+} -CO: bandas entre 2140 y 2110 cm^{-1} .
- Pd^{+} -CO- Pd^{+} : bandas entre 1995 y 1975 cm^{-1} o alrededor de 1930 cm^{-1} .
- $\text{Pd}^{2+}(\text{CO})_2$: bandas entre 2160 - 2140 cm^{-1} y 2125 cm^{-1} (estiramientos simétrico y antisimétrico respectivamente).

- $\text{Pd}^{3+}(\text{CO})_2$: par de bandas a 2215 y 2197 cm^{-1} [7].
- $\text{Pd}^0\text{-CO}$: banda a menos de 2100 cm^{-1} [8].

En la Figura 4.9.A y B se muestran los resultados de adsorción de CO para presiones de 8, 40 y 90 Torr sobre PdHMOR calcinado y reducido respectivamente.

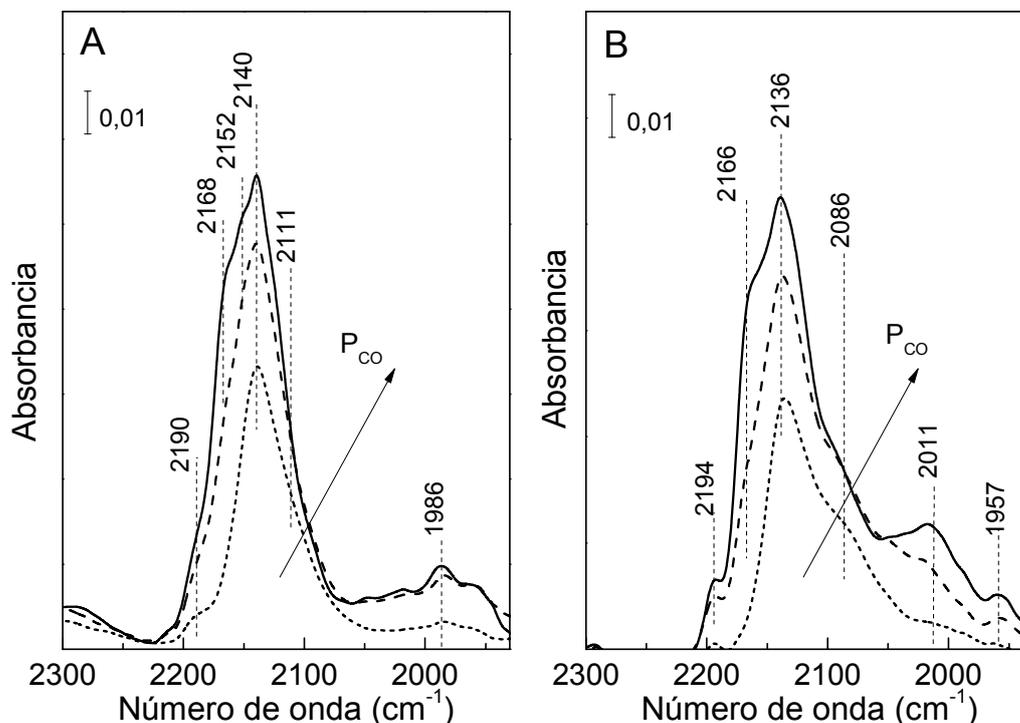


Figura 4.9. FTIR de CO adsorbido en PdHMOR. A) Catalizador calcinado; B) Catalizador reducido; (.....): $P_{\text{CO}} = 8$ Torr; (---): $P_{\text{CO}} = 40$ Torr. (—): $P_{\text{CO}} = 90$ Torr.

El sólido calcinado (Figura 4.9.A) presenta una señal principal asimétrica a 2140 cm^{-1} que corresponde a CO adsorbido sobre Pd^{2+} en posiciones de intercambio. Esta banda tiene una cola hacia menores frecuencias asignada a la contribución de Pd^0 generado como consecuencia de la presencia de CO. Además, a altas presiones de CO se observan dos bandas solapadas a alrededor de 2168 y 2152 cm^{-1} debido a la presencia de $\text{Pd}^{2+}(\text{CO})_2$. Esto sugiere que la mayor parte del paladio está altamente disperso en la matriz como catión de compensación. La banda débil a 1986 cm^{-1} corresponde a CO adsorbido en forma de puente sobre especies Pd^{2+} .

Cuando se somete la pastilla a una reducción con H_2 a 400 $^{\circ}\text{C}$, la banda principal aparece a 2136 cm^{-1} . Respecto al sólido calcinado se observa un pequeño corrimiento y una mínima pérdida de intensidad, lo que sugiere que el

paladio no se reduce completamente. El hombro a 2086 cm^{-1} confirma la presencia de Pd metálico y las señales a frecuencias menores a 2000 cm^{-1} corresponden a CO unido como puente a Pd^0 .

En la Figura 4.10.A y B se muestran los espectros de adsorción de CO sobre $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ calcinado y reducido. El sólido calcinado presenta una banda principal de adsorción correspondiente a CO adsorbido sobre Pd^+ a 2128 cm^{-1} (Figura 4.10.A). Se observa la ausencia de la señal correspondiente a la especie Pd^{2+} y la presencia de una banda de adsorción que corresponde a CO-Pd^0 por lo que se deduce la reducción de la especie Pd^{2+} como consecuencia de la exposición a CO.

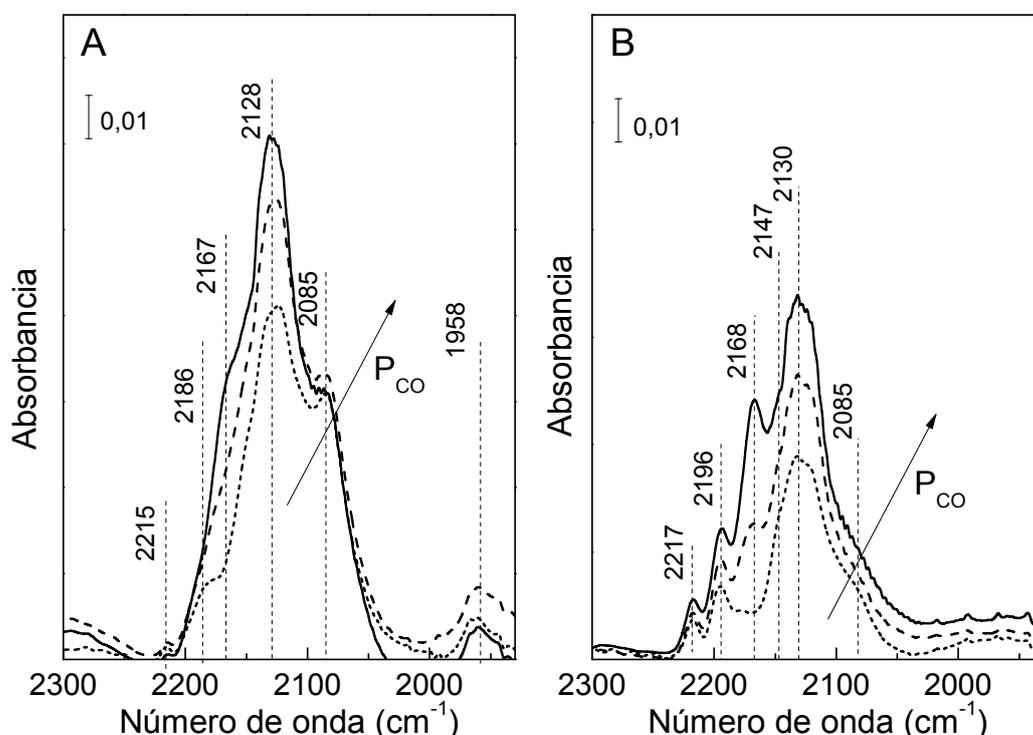


Figura 4.10. FTIR de CO adsorbido en $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$. A) Catalizador calcinado; B) Catalizador reducido; (----): $P_{\text{CO}} = 8\text{ Torr}$; (---): $P_{\text{CO}} = 40\text{ Torr}$. (—): $P_{\text{CO}} = 90\text{ Torr}$.

Luego de la reducción de $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ en flujo de H_2 a 400 °C se observa nuevamente la banda de CO adsorbido sobre paladio parcialmente reducido y aparece un hombro a 2085 cm^{-1} asignado a la adsorción sobre paladio metálico (Figura 4.10.B). La menor intensidad de la señal de CO-Pd^0 puede ser debido a la migración de paladio reducido hacia el interior de la zeolita o debido a la aglomeración de partículas de Pd^0 en la superficie. Esta hipótesis se sustenta

por la aparición a presiones de CO más altas de una banda de sitios Brønsted en posiciones internas de la zeolita a 2168 cm^{-1} y por la disminución en la intensidad de los espectros. La permanencia de la banda $\text{Pd}^+\text{-CO}$ luego del tratamiento reductivo sugiere la presencia de alguna interacción Pd-In o de partículas intermetálicas que dificultan la reducción de las especies.

En la Figura 4.11.A y B se muestran los espectros de adsorción de CO de $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ calcinado y reducido. En el sólido calcinado, la superposición de bandas indica la contribución de varios sitios de adsorción, incluyendo Pd^{2+} , Pd^+ y Pd^0 . Luego de la reducción (Figura 4.11.B), la intensidad de las bandas de adsorción disminuyen, y la principal asignada a CO-Pd^+ se observa más estrecha. Al igual que en el caso de $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$, disminuye la señal de adsorción CO-Pd^0 aunque en este caso es menos probable que el paladio migre hacia el interior de la zeolita debido a que la carga de indio es más alta. Se puede suponer que en este catalizador durante la reducción el paladio se asocia con especies indio incrementando la interacción Pd-In o que se generan nuevas especies intermetálicas.

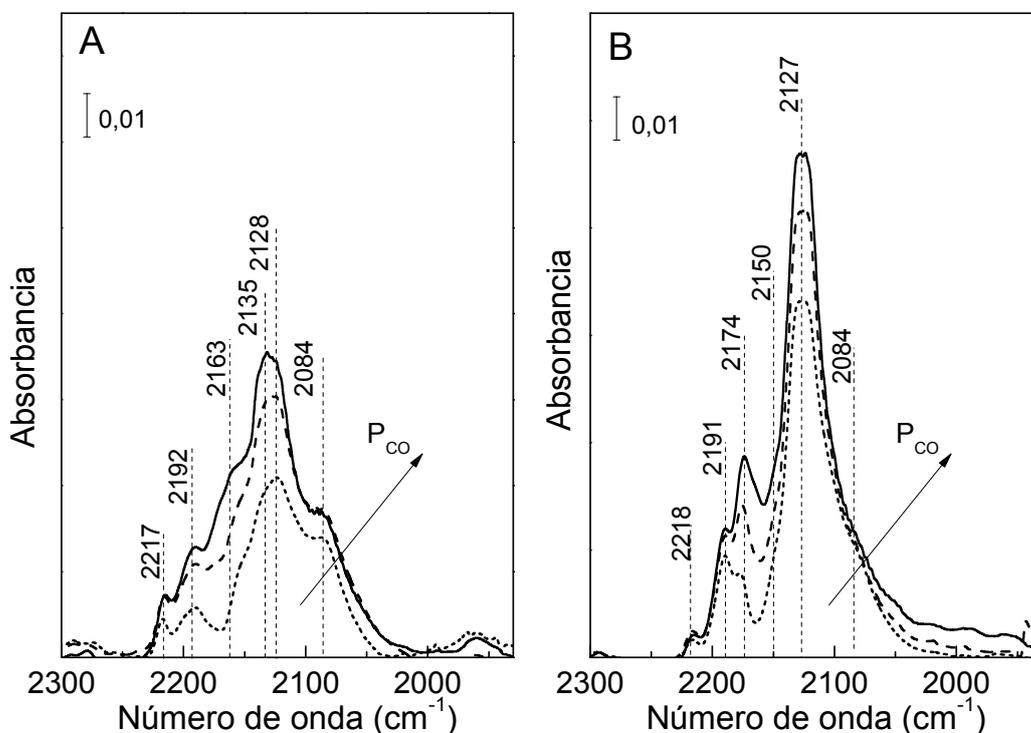


Figura 4.11. FTIR de CO adsorbido en $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$. A) Catalizador calcinado; B) Catalizador reducido; (----): $P_{\text{CO}} = 8\text{ Torr}$; (- - -): $P_{\text{CO}} = 40\text{ Torr}$. (—): $P_{\text{CO}} = 90\text{ Torr}$.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que para ambos catalizadores PdIn/HMOR existe una interacción Pd-In que se evidencia por la estabilidad de las especies Pd^+ tanto en los sólidos calcinados como en los reducidos. Cuando dicha interacción toma lugar, las bandas de adsorción presentan un corrimiento hacia menores frecuencias respecto a la adsorción sobre PdHMOR. Sin embargo, la actividad catalítica de dichos sólidos sólo es superior a los correspondientes catalizadores monometálicos cuando la carga de In es 6,84% (PdIn_{6,84}/HMOR).

La reducción del catalizador PdIn_{3,42}/HMOR conduce a una disminución considerable de las bandas de adsorción de CO, sugiriendo que el Pd migra hacia sitios catiónicos menos accesibles en el interior de la mordenita. En el caso de PdIn_{6,84}/HMOR la mayor parte de los sitios de intercambio están ocupados por especies $(\text{InO})^+$ por lo que la movilidad del Pd es menor y permanece ubicado en sitios más accesibles en interacción con las especies de indio. Además, luego de la reducción se incrementa la intensidad de las bandas de CO adsorbido por lo que se deduce que el incremento de la actividad catalítica se puede asignar a la presencia de interacciones Pd-In que generan nuevos sitios activos ubicados en posiciones accesibles.

Por otro lado, se observó que en los dos catalizadores PdIn/HMOR sometidos a condiciones de reacción, la capacidad de adsorción de CO se redujo significativamente (Figura 4.12) resultando la intensidad de las bandas, del mismo orden que las obtenidas para el soporte (Figura 4.8). Este efecto podría explicarse por la migración de especies a posiciones ocultas en la matriz, o a una distribución diferente de las partículas que da lugar a una mayor interacción entre especies de In y Pd. En el catalizador PdIn_{3,42}/HMOR se observó la presencia de Pd^{2+} , Pd^+ y Pd^0 (Figura 4.12), mientras que en los espectros de absorción de CO de PdIn_{6,84}/HMOR no se registró la banda asociada con Pd^0 . La presencia de la señal de Pd^0 en el catalizador PdIn_{3,42}/HMOR usado puede ser debida a paladio oxidado lábil que se reduce fácilmente por CO, lo que sugiere una interacción más baja del Pd con la matriz y/o con el indio respecto al catalizador PdIn_{6,84}/HMOR.

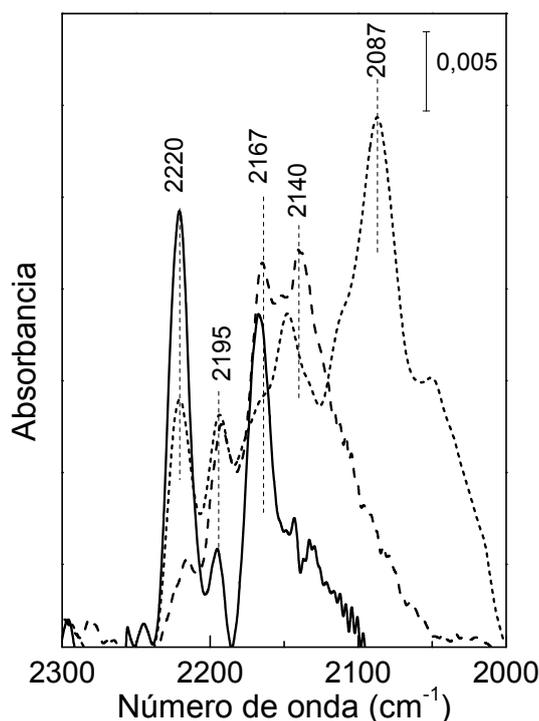


Figura 4.12. FTIR de CO adsorbido a 90 Torr. (.....): PdIn_{3,42}/HMOR usado; (---): PdIn_{6,84}/HMOR usado. (—): HMOR.

2.1.6. Análisis por FTIR de NO adsorbido

Para profundizar el estudio de las especies presentes en la superficie de los sólidos, se sometieron a una adsorción de NO y posterior análisis FTIR. El NO es una base Lewis fuerte y tiene una interacción tipo σ que hace que se adsorba más firmemente sobre sitios catiónicos. Mediante esta técnica de caracterización se intentan explicar los resultados obtenidos en las experiencias de TPD de NO e interpretar las interacciones Pd-In.

Los catalizadores PdHMOR y PdIn_{6,84}/HMOR luego de la adsorción de NO (Figura 4.13) presentaron una serie de bandas en el rango de 2200-1700 cm^{-1} . Las señales con máximos en 1881 y 1836 cm^{-1} caracterizan los complejos nitrosilos adsorbidos sobre cationes paladio y son asignados a Pd²⁺-NO y Pd²⁺-(H₂O)(NO), respectivamente [9]. La presencia de las bandas anchas en el rango de 1600-1700 cm^{-1} podrían asociarse a grupos nitrato/nitrito resultantes de la reacción de NO_x con la superficie de la zeolita y/o agua [10,11] o también a especies NO₂ adsorbidas [12]. En el catalizador bimetálico se identifican además dos señales a 1575 y 1622 cm^{-1} que aumentan con la temperatura.

Estas estarían asociadas a la presencia de NO_2 y especies (ONO)- adsorbidas, respectivamente, en concordancia con lo reportado por Anunziata et al. [13].

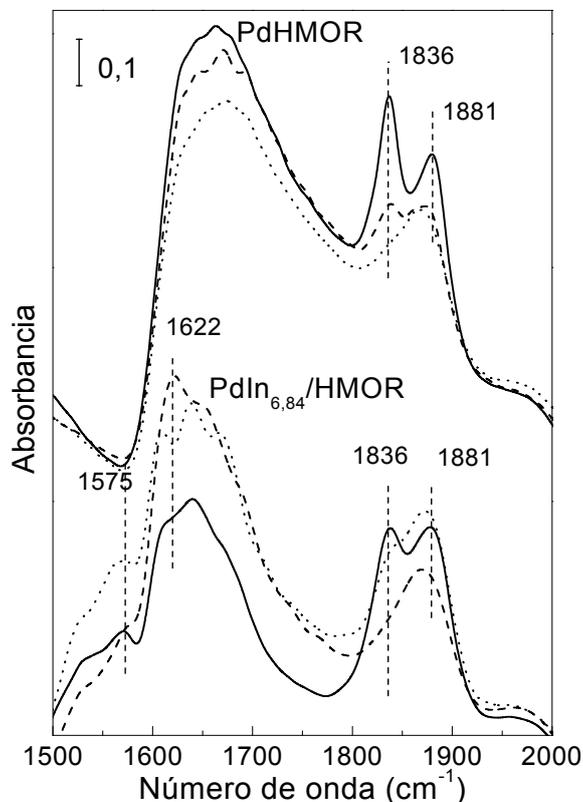


Figura 4.13. Espectro FTIR de adsorción de NO en $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ y PdHMOR calcinados. (—): 25°C; (---): 100°C; (....): 200°C.

Estos resultados explicarían la mayor habilidad de $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ para producir NO_2 y especies intermediarias que lo generan, lo que conduce a la mayor actividad de este catalizador bimetalico.

2.1.7. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

En la Tabla 4.V se presentan los resultados de XPS obtenidos sobre PdHMOR , $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ y $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$. Las energías de enlace de $\text{Al}2p$ de las muestras monometálicas y las bimetalicas sometidas a diferentes pretratamientos se manifestaron entre 74,1 y 74,3 eV mientras que la energía de enlace de $\text{O}1s$ osciló entre 532,0 y 532,2 eV. Estos resultados sugieren que las energías de enlace de los componentes de la zeolita no se modifican significativamente por la presencia de iones intercambiados ni por los diferentes tratamientos térmicos, incluidas las condiciones de reacción.

Los espectros obtenidos en la región de Pd3d resultaron muy ruidosos y con picos de baja intensidad debido a la baja concentración de Pd, sin embargo se logró analizar el estado químico del paladio. La muestra PdHMOR preparada mediante impregnación húmeda de Pd sobre HMOR y posterior calcinación en O₂ a 400 °C arrojó una señal del Pd 3d_{5/2} ancha y asimétrica por lo que se consideró la contribución de dos especies, una a 337,9 eV y otra a 336,2 eV. La primera se puede asignar a especies Pd²⁺ o partículas de PdO₂ altamente dispersas y la segunda a especies Pd(OH)⁺ y PdO que representan el 62 % del paladio total en la superficie. Las especies catiónicas podrían provenir de la reacción: PdO + 2 H⁺ → Pd²⁺ + H₂O

Luego de la reducción *in situ* a 320 °C las energías de enlace cambian a 335,0 y 336,2 eV. Estos valores corresponden a partículas metálicas de Pd y a especies Pd(OH)⁺/PdO respectivamente.

En las muestras bimetálicas, la energía de enlace de In 3d_{5/2} centrada entre 445,8 y 446,0 eV se atribuye a especies (InO)⁺ en posiciones de intercambio, interactuando fuertemente con la estructura. Una señal menor, ubicada a menores energías de enlace, cercanas a 444,0 eV podría asignarse a especies In_xO_y o In(OH)₃ de acuerdo a las asignaciones reportadas en la bibliografía [14,15]. Ambas señales también aparecen en las muestras calcinadas y en las usadas. La primera es la mayoritaria, con un porcentaje de 82-87% en PdIn_{6,84}/HMOR y de 93-95% en PdIn_{3,42}/HMOR. Luego de someter a un tratamiento de reducción a las muestras calcinadas y a las usadas, las especies (InO)⁺ permanecen en posiciones de intercambio. Sin embargo, las energías de enlace asociadas con la presencia de especies óxido o hidróxido disminuyen a valores de alrededor de 443,6 +/- 0,1 eV para ambos catalizadores. Esto sugiere la presencia de especies reducidas (In⁺) o la contribución de interacciones Pd-In. Este comportamiento fue observado también en las muestras usadas luego de ser reducidas *in situ*.

En el catalizador PdIn_{6,84}/HMOR calcinado la energía de enlace de Pd 3d_{5/2} fue de 337,5 eV y el ancho del pico sugiere la contribución de Pd²⁺ y PdO₂. Luego de la reducción del catalizador, las señales a 335,2 y 336,2 eV, corresponden a partículas de Pd⁰ y PdO. Una pequeña fracción de paladio

permaneció oxidado aún luego del tratamiento de reducción. El catalizador usado mostró una señal a 335,9 eV sugiriendo la presencia de Pd⁺ o PdO. Los resultados de XPS de PdIn_{3,42}/HMOR dieron resultados similares.

Tabla 4.V. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.

Catalizador ^(a)	E. E. In 3d _{5/2} (eV) ^(b)		E. E. Pd 3d _{5/2} (eV) ^(b)		Relaciones atómicas superficiales			
	InO ⁺	In(OH) ₃ o In _x O _y			InO ⁺ /In _T	Si/Al	In/Si	Pd/In
PdHMOR	C	-	-	336,2 (2,2) 62%	-	8,9	-	-
	R	-	-	337,9 (2,3) 335,0 (2,3) 89%	-	8,5	-	-
PdIn _{6,84} /HMOR	C	445,8 (2,3)	444,4 (3,0)	337,5 (3,5)	0,87	8,6	0,073	0,036
	R	445,9 (2,3)	443,6 (3,0)	335,2 (2,0) 80%	0,90	8,4	0,028	0,084
	U	445,9 (2,4)	444,3 (2,7)	335,9 (3,5)	0,82	9,5	0,044	0,054
	U-R	446,0 (2,4)	443,7 (3,0)	334,9 (2,1) 72%	0,89	9,3	0,028	0,093
PdIn _{3,42} /HMOR	C	445,9 (2,3)	444,5 (2,7)	336,9 (2,5) 54%	0,93	7,9	0,024	0,093
	R	445,9 (2,3)	443,4 (2,5)	337,9 (2,3) 335,3 (3,0)	0,91	8,1	0,012	0,206
	U	445,8 (2,4)	444,2 (3,0)	336,0 (3,4)	0,95	9,4	0,018	0,097
	U-R	445,9 (2,3)	443,9 (3,0)	335,3 (2,6)	0,91	9,4	0,021	0,102

^(a) C: Calcinado; R: Reducido; U: Usado en reacción; U-R: Usado en reacción y reducido.

^(b) Energías de enlace de las diferentes transiciones electrónicas. Entre paréntesis, ancho a la altura media del pico. Porcentaje de la señal de Pd mayoritaria.

Las relaciones atómicas superficiales calculadas a partir de los datos de XPS indican que los valores de Pd/Si se mantienen constantes (0,002), mientras que los de In/Si cambian de acuerdo con el pretratamiento de la muestra (Tabla

4.V). Así, la relación Pd/In en PdIn_{6,84}/HMOR se incrementó 50% después de la reacción (de 0,036 a 0,054), mientras que en PdIn_{3,42}/HMOR este incremento fue inferior a 6% (de 0,093 a 0,097). La migración de las especies de indio en el catalizador PdIn_{3,42}/HMOR fue menor, probablemente se produjo una aglomeración de Pd en partículas más grandes. Este resultado está de acuerdo con los resultados catalíticos, que mostraron una muy baja conversión de NO a N₂. En el sólido PdIn_{6,84}/HMOR se observa un comportamiento opuesto, es decir, podría ocurrir la movilización de In hacia posiciones interiores o redistribución de Pd. Se observó una pequeña desaluminización después de la reacción, pero este efecto fue menor en el catalizador más activo PdIn_{6,84}/HMOR.

2.1.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 4.14 se muestran las imágenes TEM de PdIn_{6,84}/HMOR calcinado y usado. En el sólido calcinado (Figura 4.14.A) se observa tanto la acumulación de partículas de indio a lo largo de la superficie de la matriz como pequeñas partículas segregadas en el volumen. En cambio, en el sólido usado no se observan las partículas superficiales. Esto podría ser debido a la migración de especies indio hacia posiciones internas en la matriz manteniéndose el tamaño de partícula.

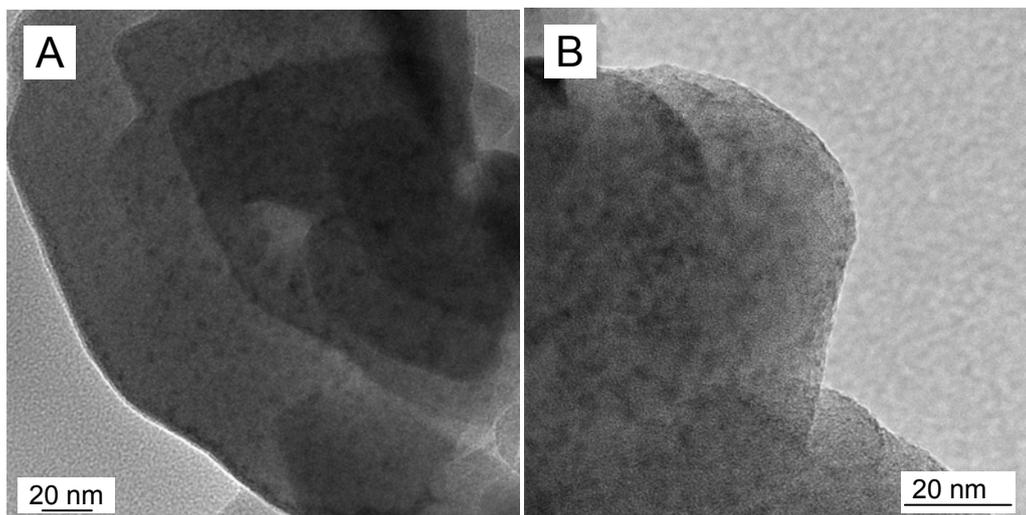


Figura 4.14. Imágenes TEM de PdIn_{6,84}/HMOR : A) Calcinado; B) Usado.

En la Figura 4.15 se muestran las imágenes TEM de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado y usado. En el sólido calcinado (Figura 4.15.A) no se detectaron partículas

segregadas, pero luego de usado se observa una cierta aglomeración de especies que coincide con los resultados de CO-FTIR y XPS.

Para poder obtener mayor información de las muestras se obtuvieron imágenes con un microscopio de mayor resolución con el cuál se analizó la naturaleza de las partículas por EDX. Se observaron diversas zonas de las muestras y se presentan las imágenes más representativas y relevantes.

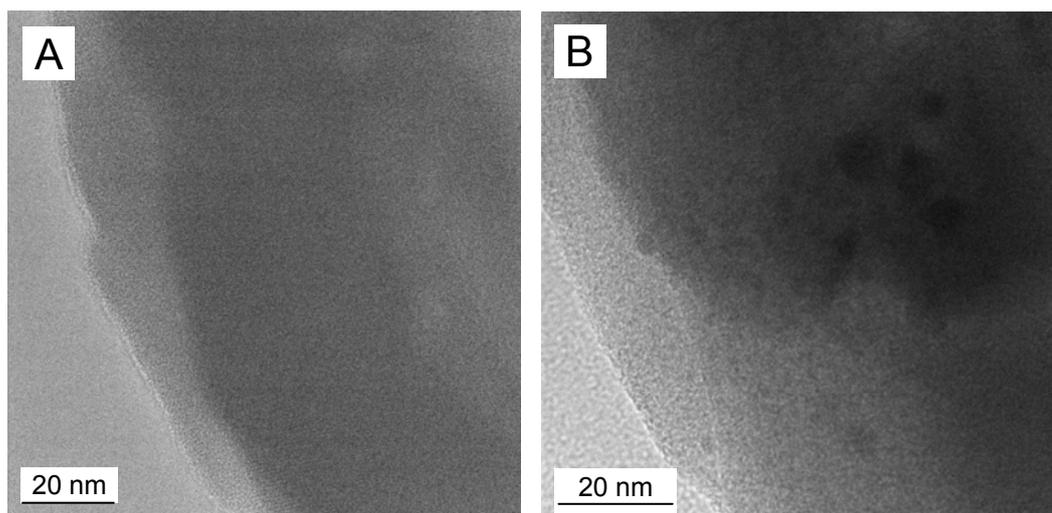
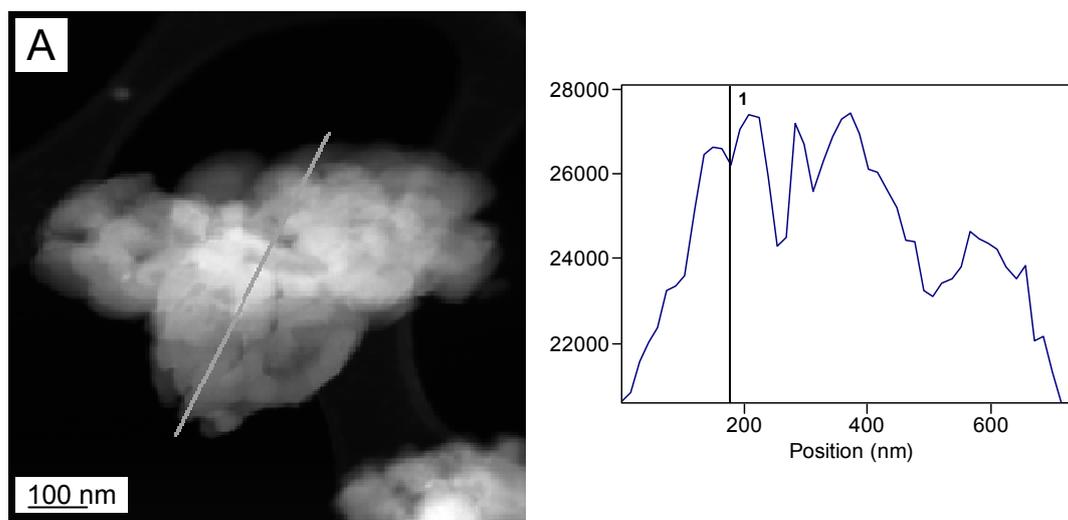


Figura 4.15. Imágenes TEM de PdIn_{3,42}/HMOR : A) Calcinado; B) Usado.

La Figura 4.16.A presenta una imagen TEM de la muestra PdIn_{6,84}/HMOR calcinada, donde la zona brillante correspondería a una partícula de indio. Sin embargo, el barrido analizado por EDX indica alrededor de 200 nm la presencia de pequeñas entidades de Pd cercanas a las de indio (Figura 4.16.B).



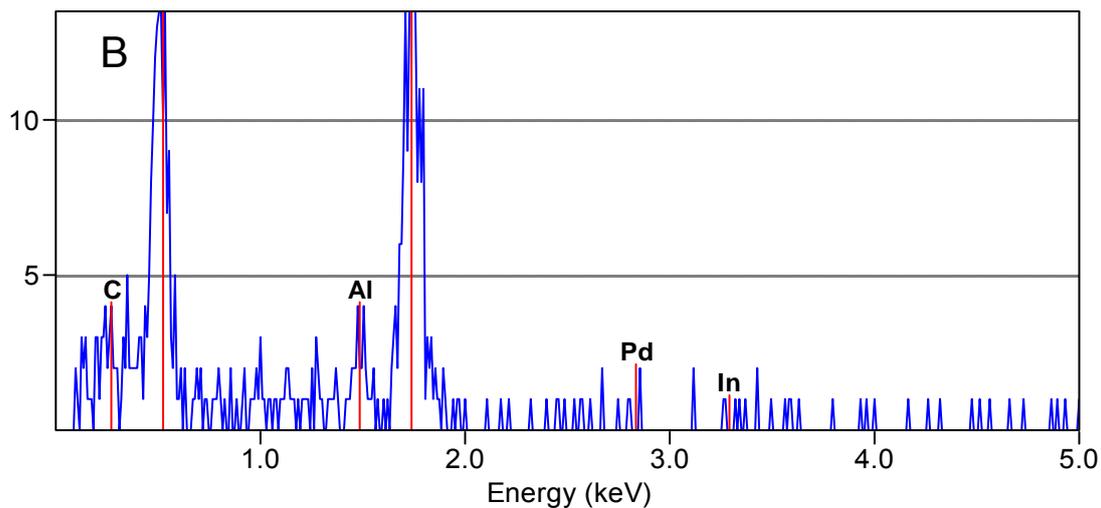
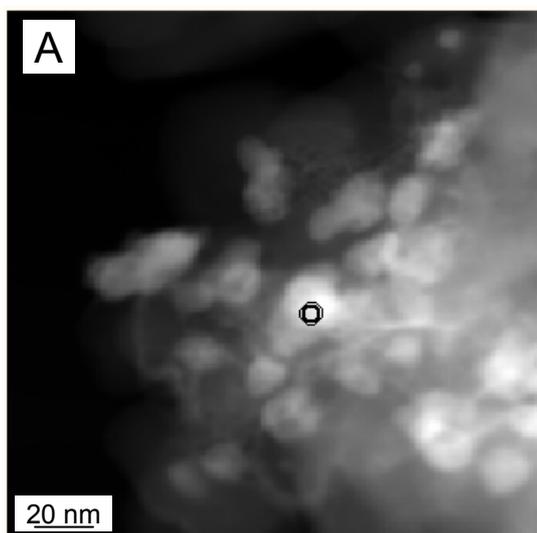


Figura 4.16. A) Imagen TEM de PdIn_{6,84}/HMOR calcinado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{6,84}/HMOR calcinado.

En la Figura 4.17.A y B se observa una imagen de otra zona y su correspondiente análisis EDX. El tamaño de las partículas es de alrededor de 20 nm y el espectro EDX sugiere que Pd e In se encuentran muy cercanas pero no se podría asegurar que formen partículas intermetálicas.



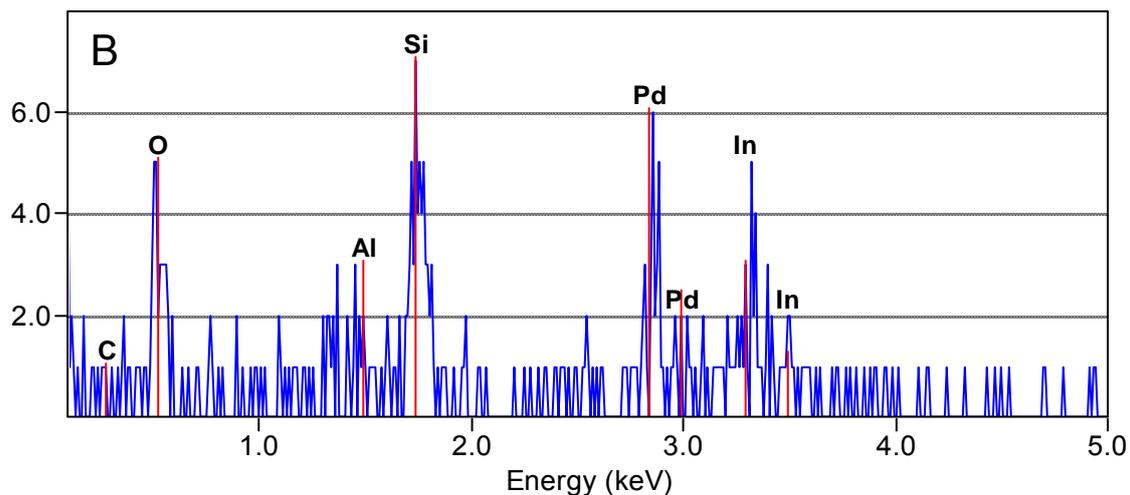


Figura 4.17. A) Imagen TEM de PdIn_{6,84}/HMOR calcinado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{6,84}/HMOR calcinado.

La distribución de partículas en el catalizador usado fue diferente. En la Figura 4.18 los puntos brillantes corresponden a partículas de Pd y en la Figura 4.19.A y B se puede observar una evidente aglomeración de partículas de Pd de aproximadamente 30 nm, mientras que no se detecta ninguna aglomeración de indio. En consecuencia es altamente probable encontrar una partícula de Pd próxima a especies indio.

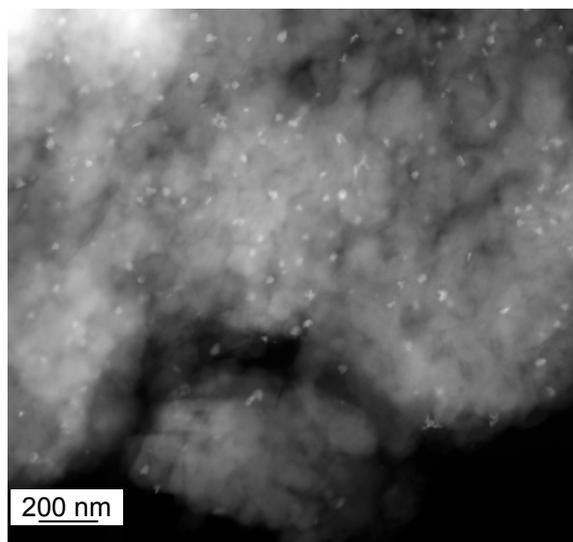


Figura 4.18. Imagen TEM de PdIn_{6,84}/HMOR usado.

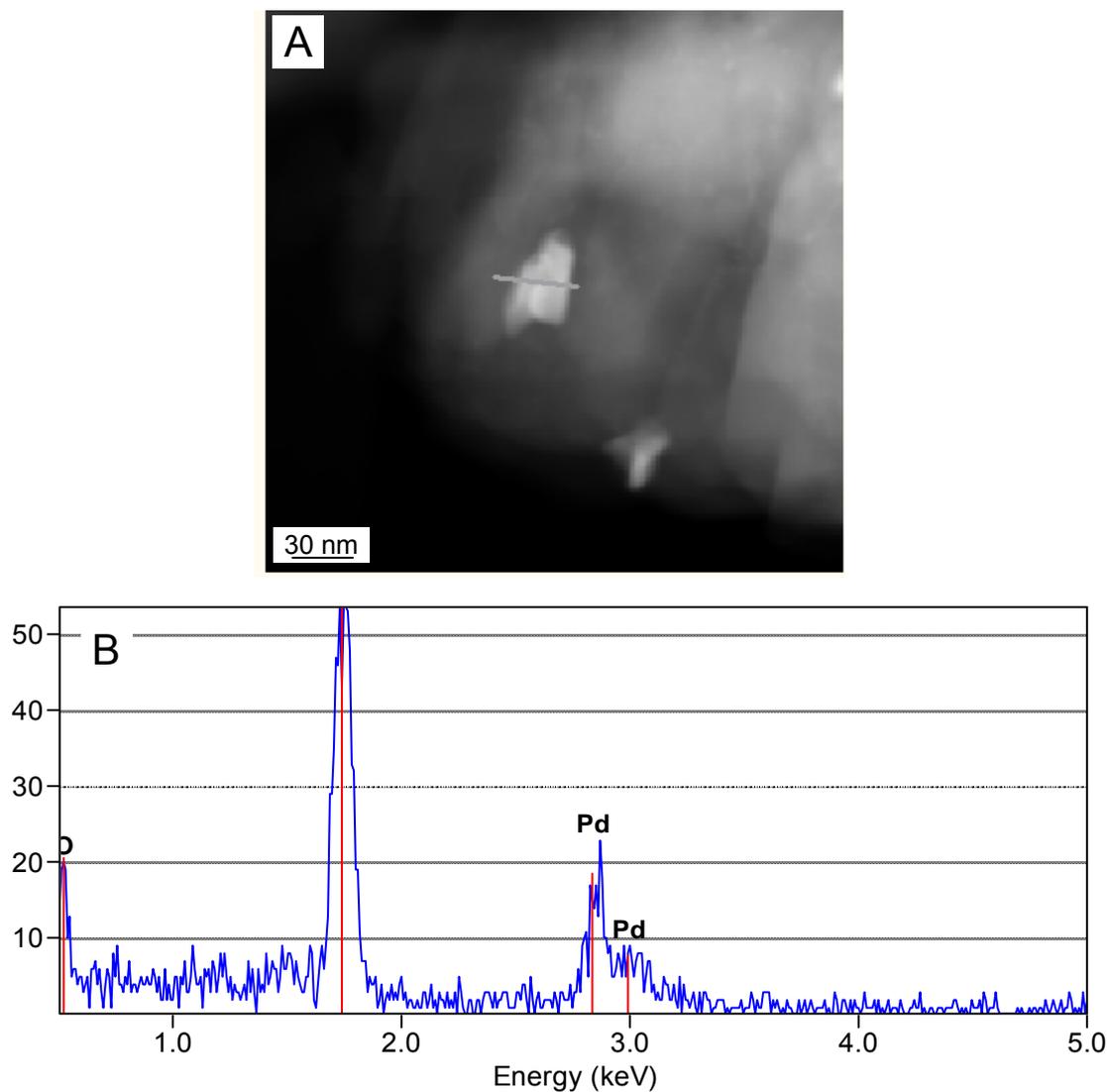


Figura 4.19. A) Imagen TEM de PdIn_{6,84}/HMOR usado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{6,84}/HMOR usado.

En la Figura 4.20 se presenta un mapeo de 400 nm x 400 nm de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado. El espectro EDX indica que en promedio el principal elemento es el indio, mientras en la imagen de la Figura 4.21.A se pueden observar algunas partículas de Pd de 10 nm.

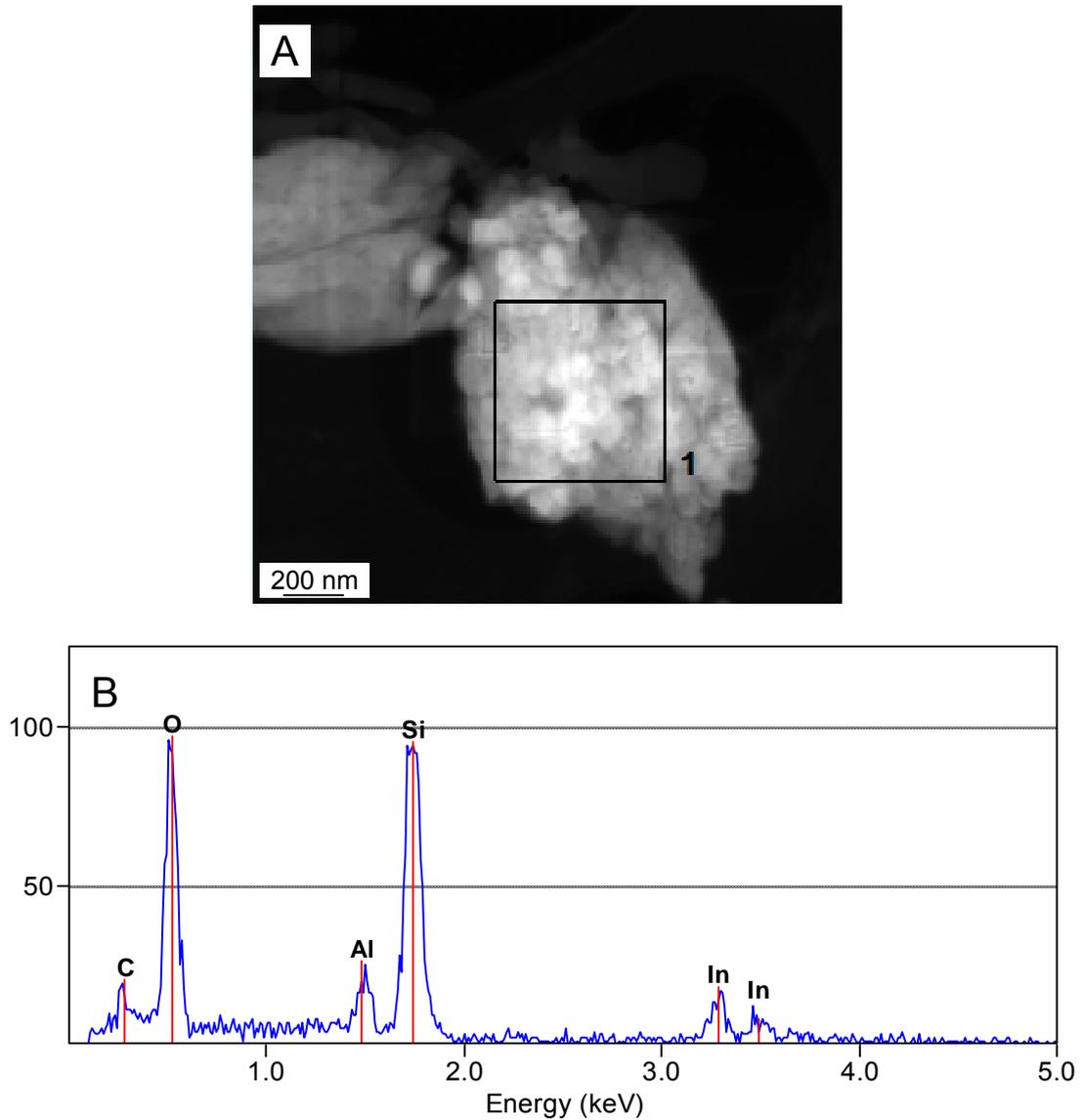
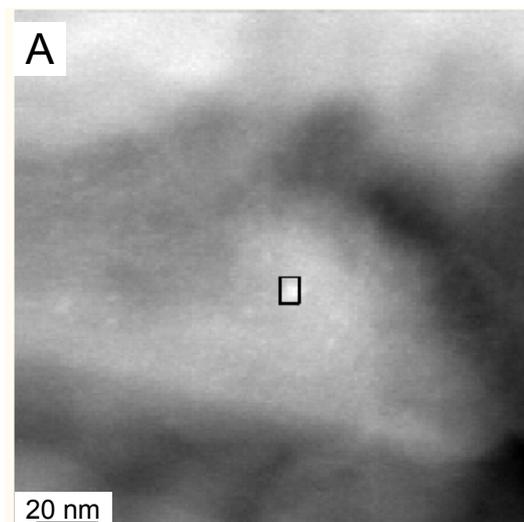


Figura 4.20. A) Imagen TEM de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado.



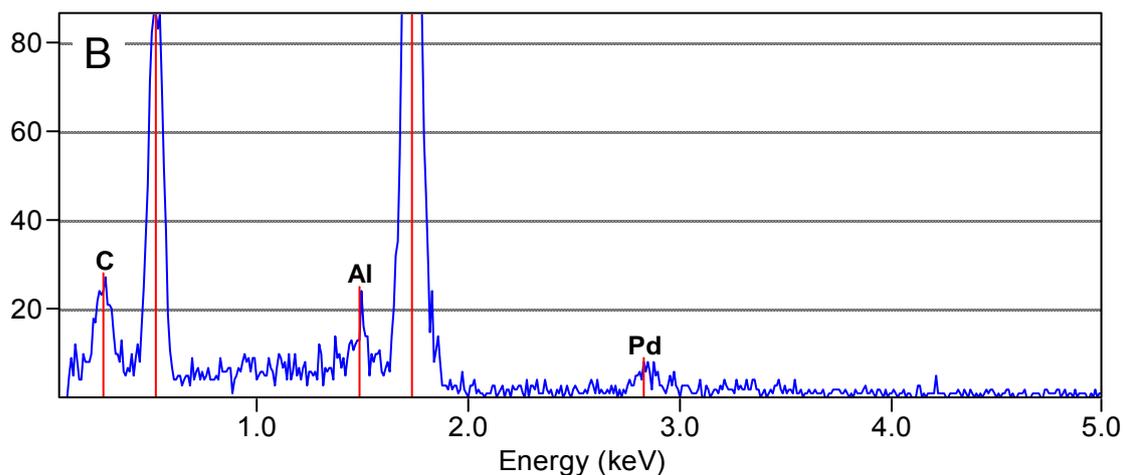
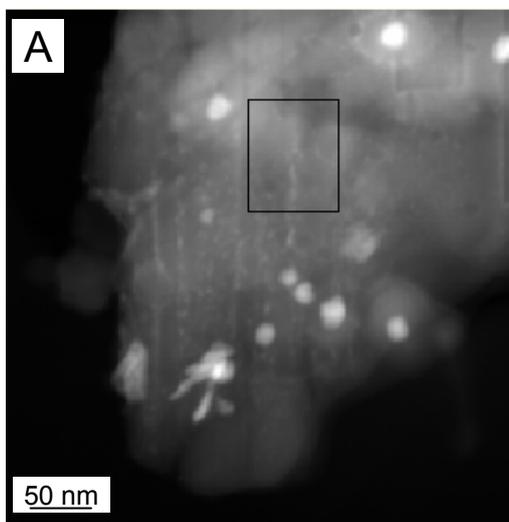


Figura 4.21. A) Imagen TEM de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{3,42}/HMOR calcinado.

Cuando se estudia el catalizador usado, es notoria la mayor aglomeración de Pd comparado a la de PdIn_{6,84}/HMOR usado. En la Figura 4.22 y 4.23 se ve claramente la distribución inhomogénea de los tamaños de partículas de Pd lo que conduce a mayores distancias entre In y Pd y por ende menor interacción.



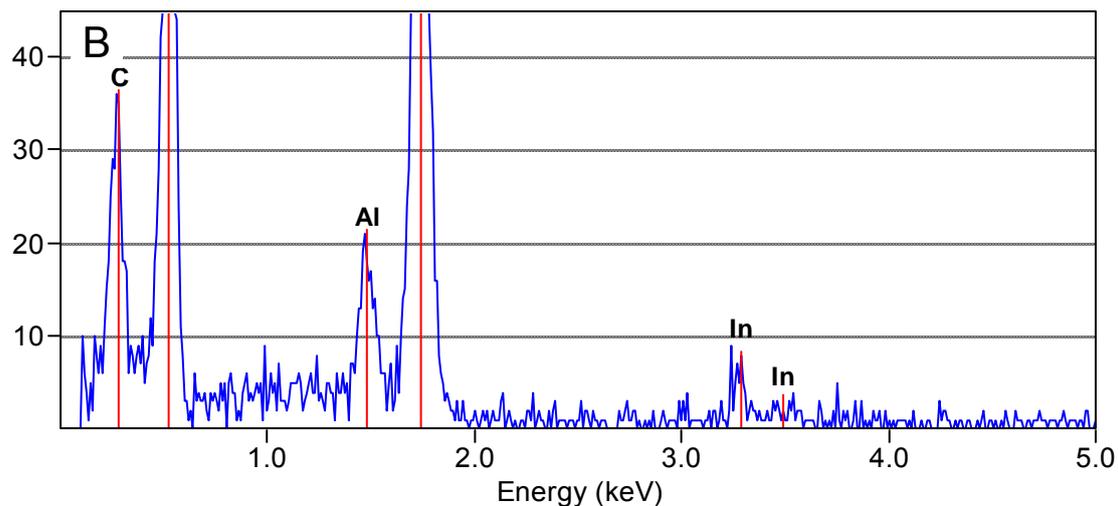


Figura 4.22. A) Imagen TEM de PdIn_{3,42}/HMOR usado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{3,42}/HMOR usado.

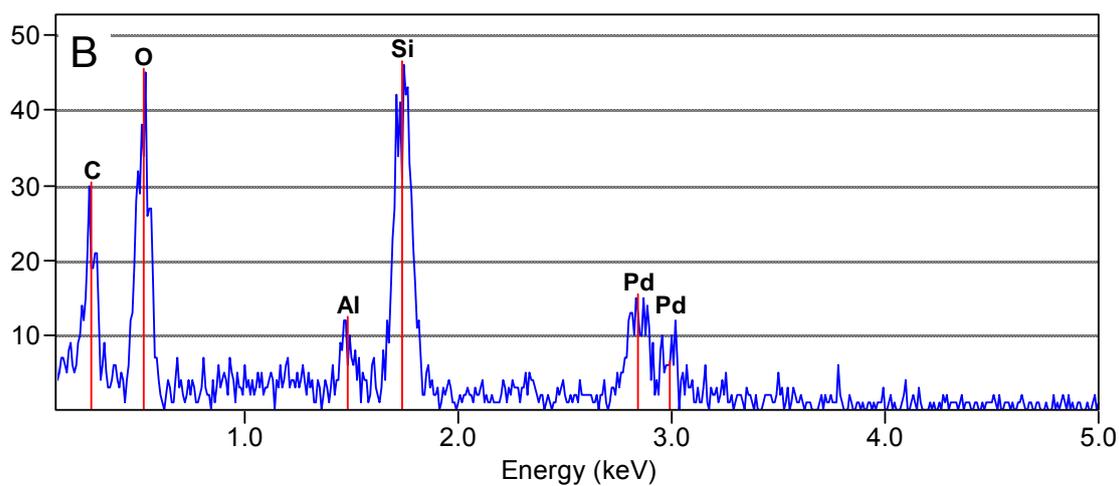
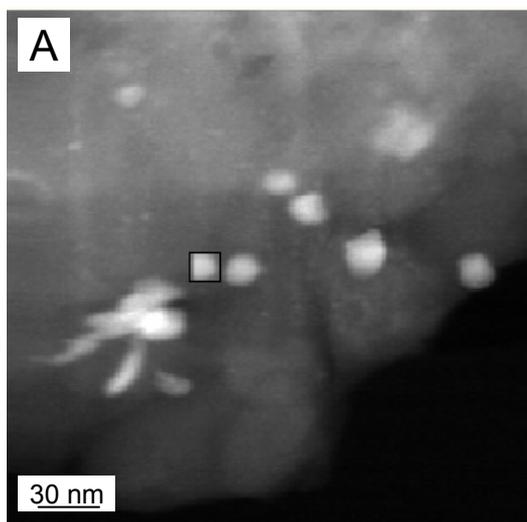


Figura 4.23. A) Imagen TEM de PdIn_{3,42}/HMOR usado. B) Espectro EDX de partícula de PdIn_{3,42}/HMOR usado.

3. EFECTO DEL Pd EN EL MECANISMO DE REACCIÓN

3.1. Introducción

La incorporación de un segundo metal a catalizadores In/Hzeolita, como por ejemplo Co [16,17], Ir [18], Pt [19] o Fe [20] podría conducir a mejorar la actividad catalítica de la In/Hzeolita. La función de éstos sería acelerar la reacción $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ y por lo tanto aumentar la RCS. El mecanismo no ha sido probado para ninguno de los metales mencionados aunque si fue verificado el efecto sinérgico. En el caso del catalizador $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ estudiado en el capítulo 3, se observó que la adición de 0,5% de Pd produce una notable mejora en la actividad catalítica (Figura 4.1). Con el objetivo de determinar el efecto del agregado de Pd en el mecanismo de reacción se procedió al estudio *in situ* de este sólido.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O_2

Cuando se realiza el estudio sobre el catalizador $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$, se observa la presencia de una nueva especie adsorbida a 1870 cm^{-1} (Figura 4.24.B) característica del complejo $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ [9,11,12] que tiene una alta estabilidad térmica. Además, hay un leve incremento en las bandas de nitrato a 1615 y $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ respecto a la intensidad de las bandas de NO^+ y si se interrumpe la alimentación de O_2 , la concentración de $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ se incrementa a expensas de la disminución en la concentración de los iones NO^+ y nitrato (Figura 4.24.B).

Similares resultados ya fueron reportados por otros autores [21-23], lo que sugiere que $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ con O_2 se transforma en NO_2 [24] y por último en nitrato.

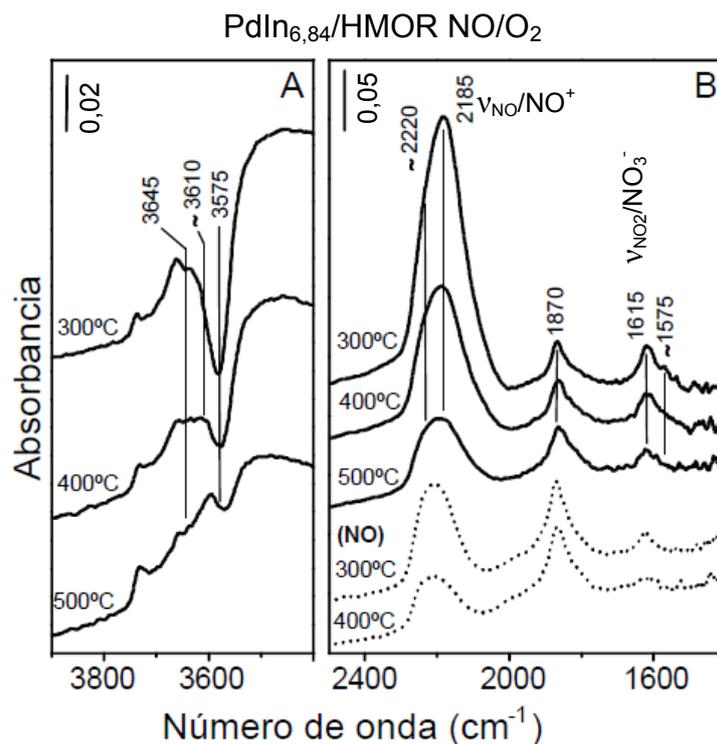


Figura 4.24. Espectro DRIFTS de A) la región νOH de PdIn_{6,84}/HMOR y B) Las especies superficiales formadas. [NO] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 30000 h⁻¹ balance en helio. (---): Alimentación de NO en He.

3.2.2. Especies superficiales generadas durante la adsorción de NO/O₂/CH₄

Las experiencias se realizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en el capítulo 3 (apartado 2.1.3.3), es decir que una vez alcanzado el estado estacionario entre el catalizador y la mezcla NO/O₂ a 300 °C, se incorporó el metano.

En el catalizador PdIn_{6,84}/HMOR la concentración inicial de NO₃⁻ adsorbido (Figura 4.25) es un poco más alta que en el catalizador monometálico y cuando se añade CH₄ en la alimentación se elimina lentamente una fracción de todas las especies, incluso la de Pd²⁺-NO (1870 cm⁻¹).

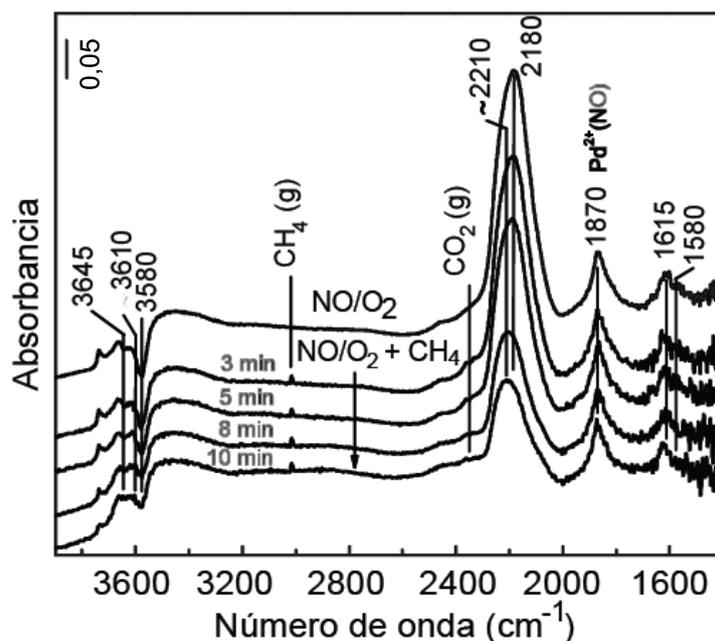
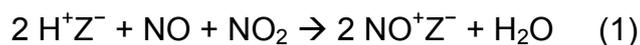


Figura 4.25. Operando DRIFTS del sistema PdIn_{6.84}/HMOR /reactivos. El sólido se contactó con [NO] = 4000 ppm; [O₂] = 2%, GHSV: 30000 h⁻¹ balance en helio hasta alcanzar el estado estacionario. Luego se adicionaron 4000 ppm de CH₄ a la alimentación y se registraron los espectros en los tiempos indicados. T=300 °C.

Si el análisis se realiza a 400 °C el cubrimiento de todos los NO_x del catalizador es menor e incluso una gran parte de estas especies desaparece hasta que se alcanza el nuevo estado estacionario con el metano en la fase gaseosa (Figura 4.26.A).

Esto concuerda con los resultados de conversión, que son superiores a mayores temperaturas. Se debe remarcar que la adición de metano afecta también la concentración de NO⁺ en los bolsillos laterales (2220 cm⁻¹). La explicación podría ser que a mayor conversión de metano, mayor es la concentración de agua, con lo que se desplazaría la reacción (1) hacia reactivos.



Cuando se interrumpe la alimentación de metano se recupera el espectro original y luego de la posterior interrupción del suministro de NO, todas las

bandas correspondientes a NO^+ pierden intensidad. Las bandas de nitrato a 1617 y 1570 cm^{-1} primero incrementan su intensidad y luego comienzan a disminuirla (Figura 4.26.A, áreas rayadas). El cambio en el cubrimiento de NO_3^- se relaciona a la conversión de $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ con O_2 a NO_2 y finalmente a NO_3^- . En ausencia de NO en la fase gas el equilibrio de (1) se desplaza a reactivos. Este proceso alimenta con NO la reacción de generación de NO_2 sobre Pd. La señal de $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ comienza a disminuir con una demora cuando se agota la fuente de NO del catalizador.

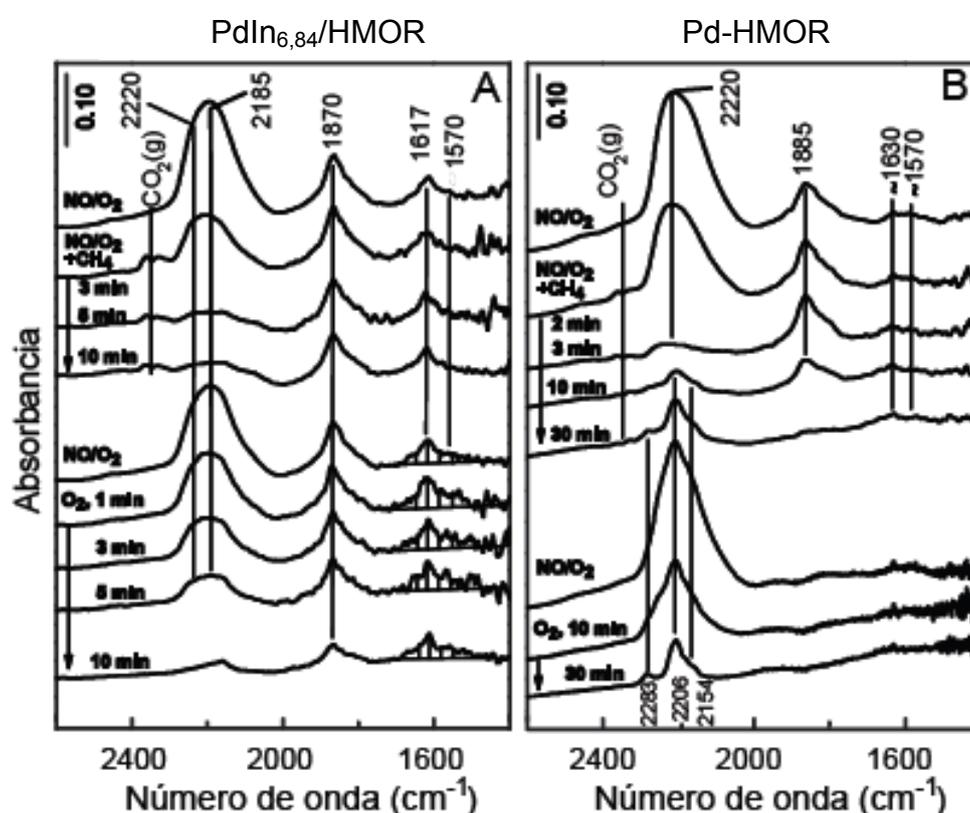


Figura 4.26. Operando DRIFTS del sistema PdIn/Hzeolita-reactivos. A) $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ y B) Pd-HMOR se contactaron con $[\text{NO}] = 4000 \text{ ppm}$; $[\text{O}_2] = 2\%$, GHSV: 30000 h^{-1} balance en helio hasta alcanzar el estado estacionario. Luego se adicionaron 4000 ppm de CH_4 y se registraron los espectros en los tiempos indicados. Por último se interrumpió secuencialmente la alimentación de CH_4 y NO . $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$

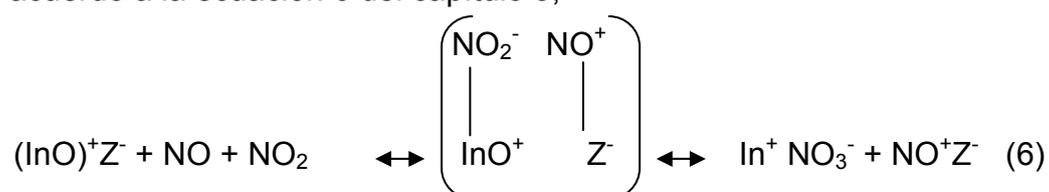
La muestra Pd-HMOR se comporta muy similarmente a HMOR (Figura 3.11.A) respecto a la adsorción de NO^+ en los bolsillos laterales y la baja concentración de NO_3^- generado, con la diferencia de la aparición de la banda

a 1865 cm^{-1} correspondiente a $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$. La incorporación de metano a la alimentación de NO/O_2 elimina gradualmente dicha banda y aparecen las bandas correspondientes a especies isocianato NCO^- y nitrilo CN^- (bandas a 2283 , 2206 y 2154 cm^{-1}) siendo la primera (bandas a mayores frecuencias) la especie dominante [21,25,26]. Cuando se interrumpe la alimentación de metano se reestablece la banda de NO^+ a 2220 cm^{-1} pero a diferencia de $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$, no se recupera la banda correspondiente a $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ (Figura 4.26.B). Si se alimenta sólo O_2 en helio desaparece NO^+ mientras que quedan retenidas las especies isocianato y nitrilo (bandas a 2283 , 2206 y 2154 cm^{-1}) (Figura 4.26.B).

3.2.3. El efecto catalítico del Pd

Los metales de transición como Pt [19], Ir [18,27], o Co [16], y algunos óxidos de metales de transición finamente dispersos como FeO_x [20] o CeO_x [28] promueven la actividad de los catalizadores zeolíticos ya que incrementan la concentración de NO_2 en la mezcla reaccionante acelerando la velocidad de equilibrio NO/O_2 y de esta manera acelera la RCS con NO debido a que el NO_2 tiene mejor potencial que el NO para competir con el O_2 para la oxidación del metano.

En este caso la incorporación de Pd también tiene un efecto promotor similar. De acuerdo a la ecuación 6 del capítulo 3,



el equilibrio se desplaza hacia productos si se incrementa la velocidad de formación de NO_2 teniendo como resultado un aumento en la concentración de nitrato de indio. Ogura et al. [18,27] estudiaron el catalizador IrIn-HZSM5 y reportaron resultados similares.

Sobre el catalizador Pd-Hzeolita la formación de NO_3^- fue despreciable indicando que el paladio actúa como un promotor de dicha formación sobre las

especies $(\text{InO})^+$ y que las especies nitrato se estabilizan mejor sobre cationes indio que sobre paladio en la zeolita.

El efecto cooperativo entre los sitios activos Pd^{2+} e $(\text{InO})^+$ parece ser en ambos sentidos. Por un lado el Pd aumenta la concentración de nitrato mientras que por el otro las especies $(\text{InO})^+$ previenen la transformación de Pd^{2+} -NO en especies más estables y menos reactivas como nitrilo e isocianato (Figura 4.28). Este último proceso podría estar relacionado a una transferencia de oxígeno de $(\text{InO})^+$ a Pd^{2+} -NO, facilitando la formación de NO_2 .

3.3. Conclusiones parciales

Las propiedades de los catalizadores In/Hzeolita para la RCS de NO con metano se mejoraron significativamente por el agregado de una pequeña cantidad de Pd en el catalizador. El efecto positivo se relaciona con la acción conjunta de $(\text{InO})^+$ y los sitios Pd^{n+} . Por un lado, la presencia de Pd resulta en una mayor concentración de In-nitrato, que es altamente reactivo con el metano. Por otro lado, los sitios redox $\text{In}^+ / (\text{InO})^+$ previenen la transformación de las especies nitrosilo en los sitios de Pd a especies isocianato y nitrilo menos reactivas.

4. CONCLUSIONES GENERALES

Se demuestra que la adición de Pd mejora el rendimiento catalítico de $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ y que se produce un fenómeno de activación bajo condiciones de reacción a 550 °C. Estos efectos no se observan en $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$. Los resultados de caracterización indican que Pd e In interactúan estrechamente en $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ dando lugar al efecto de promoción observado por la presencia de Pd, que aumenta después de la reacción a 550 °C. Sin embargo, estas interacciones positivas no están presentes en la muestra $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ y, después de la reacción, las especies In se aglomeran impidiendo así el efecto de promoción.

Los resultados de TPR muestran que la presencia de paladio desplaza significativamente hacia temperaturas más altas el pico de reducción del sólido $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$, mientras que en el catalizador con menor contenido el cambio

es despreciable, lo que podría ser debido a una mayor interacción Pd-In en el sólido con mayor contenido de indio.

Por FTIR de CO adsorbido se muestra la presencia de sitios de adsorción Pd^{2+} , Pd^+ y Pd^0 en $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ calcinado. Sin embargo, en el caso de $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ no hay evidencia de especies Pd^{2+} , que está de acuerdo con los resultados de XPS. Los experimentos FTIR realizados sobre el catalizador $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ también sugieren la movilidad y la re-dispersión de partículas de paladio y el indio después de diferentes pretratamientos (calcinación, reducción y reacción). Más aún, las especies de paladio oxidadas permanecen en la matriz después de la reacción. Lo contrario ocurre en el sólido $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$ usado, en el que la especie principal es el paladio metálico.

Las imágenes TEM muestran una acumulación de partículas de indio en el borde externo de la superficie de la matriz, así como pequeñas partículas segregadas a lo largo del volumen del catalizador $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$. En el sólido usado, las partículas sobre la superficie no se observan, lo que podría ser debido a la movilización de indio a posiciones internas en la matriz, aumentando así las interacciones con Pd. En el caso de $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$, las partículas de indio no se ven, pero después de la reacción se observa alguna aglomeración de partículas, que está de acuerdo con los resultados de CO-FTIR y XPS. El efecto promotor de paladio en catalizadores InHMOR es muy sensible a la relación In/Al, y las diferentes interacciones entre el paladio y el indio puede dar actividades catalíticas muy diferentes. En particular, las interacciones Pd-In en la zeolita puede conducir a la alta dispersión de los sitios activos y prevenir la aglomeración de partículas o de lo contrario, puede conducir a la formación de partículas grandes que hacen que las especies activas sean menos accesible.

Bibliografía

- [1] T. C. Chang, J. J. Chen, C. T. Yeh, *J. Catal.* 96 (1985) 51.
- [2] X. Zhou, Z. Xu, T. Zhang, L. Lin; *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 122 (1997) 125.
- [3] M. Armandi, B. Bonelli, E. Garrone, M. Ardizzi, F. Cavani, L. Dal Pozzo, L. Maselli, R. Mezzogori, G. Calestani, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 585.
- [4] V. Gruver and J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8549.
- [5] L. Gutierrez and E. A. Lombardo, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 107.
- [6] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov. "Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule" in *Adv. Catal.* 47 (2002) 307.
- [7] A. Aylor, L. Lobree, J. Reimer and A. T. Bell, *J. Catal.* 172 (1997) 453.
- [8] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov; *Adv. Catal.* 47 (2002) 307.
- [9] K. Chakarova, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski and H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys* 6 (2004) 3702.
- [10] C. Descorme, P. Gélin, M. Primet and C. Lécuyer, *Catal. Lett.* 41 (1996) 133.
- [11] C. Descorme, P. Gélin, C. Lécuyer, M. Primet, *J. Catal.* 133 (1998) 352.
- [12] K- I. Shimizu, F. Okada, Y. Nakamura, A. Satsuma and T. Hattori; *J. Catal.* 195 (2000) 151.
- [13] A. R. Beltramone, L. B. Pierella, F. G. Requejo, O. A. Anunziata; *Catal. Lett.* 91 (1-2) (2003) 19.
- [14] C. Schmidt, T. Sowade, E. Löffler, A. Birkner. W. Grünert. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4085.
- [15] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N. Armstrong. *Langmuir* 18 (2002) 450.
- [16] A. Kubacka, J. Janas, E. Wloch, B. Sulikowski, *Catal. Today* 101 (2005) 139.
- [17] A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 43.

- [18] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.
- [19] J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, L. B. Gutierrez, E. E. Miró, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 35.
- [20] R. Serra, M. J. Vecchiatti, E. Miró, A. Boix, *Catal. Today* 133 (2008) 480.
- [21] L. Li, N. Guan, *Microp. Mesop. Mat.* 117 (2009) 450.
- [22] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* 52 (1998) 103.
- [23] F. Lónyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 1.
- [24] L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 181 (1999) 189.
- [25] K. I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
- [26] M. H. Kim, I-S. Nam, Y. G. Kim, *Chem. Com.* 16 (1998) 1771.
- [27] M. Ogura, E. Kikuchi, *Chem. Lett.* (1996) 1017.
- [28] H. Berndt, F. H. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 51.

CAPÍTULO 5: ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE CATALIZADORES In /HZEOLITA

1. Introducción

2. Actividad catalítica y estabilidad de In_x /Hzeolita

3. Actividad catalítica y estabilidad de $LaIn_{0,5}$ /Hzeolita

4. Caracterización

5. Conclusiones generales

ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE CATALIZADORES In/HZEOLITA

1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en zeolitas modificadas, que presentan actividad y selectividad para la RCS de NO con metano, han resultado poco estables ante condiciones de reacción con alta concentración de vapor de agua y elevada temperatura [1-6]. Los estudios realizados en condiciones húmedas, reportados en la bibliografía, cuentan con evaluaciones de escasas horas de análisis. Las conclusiones más relevantes de investigaciones sobre Metal-zeolita fueron que la exposición con vapor de agua a elevadas temperaturas altera negativamente los resultados catalíticos debido a cambios estructurales en los sólidos: desaluminización; formación de óxidos metálicos, disminución de la dispersión y migración de cationes intercambiados a posiciones no accesibles y/o altamente coordinadas [2-6].

La estabilidad de los catalizadores In/zeolita no ha sido suficientemente estudiada a pesar del buen comportamiento catalítico para la RCS de NO con metano en condiciones secas de reacción [7-9]. Se ha reportado que el agregado de una segunda especie tal como Pt, Rd, Ir [10,11]; Fe₂O₃ [12]; Co [13], Pd [14,15], etc; a los catalizadores tipo In/zeolita conduce, en algunos casos, a sólidos hidrotérmicamente más estables (In/HZSM5 promovido con Pt, Ir o Ce [10,11,16-18]). Kikuchi et al. [10] proponen que el agua inhibe la oxidación de NO a NO₂ en los sitios ácidos de Lewis de la zeolita y que este efecto se evita mediante la sustitución de dichos sitios con un promotor.

Por otro lado, es conocido que los iones de tierras raras intercambiados en Yzeolita utilizadas en el craqueo catalítico de destilados de petróleo promueven la estabilidad hidrotérmica del catalizador como así también su acidez y su actividad [19]. La formación de especies hidroxilantano en los canales de la

zeolita, seguida de la hidrólisis térmica de los cationes $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ inducida durante el proceso de calcinación [20] y la migración hacia las cavidades más pequeñas [21-25] sería el mecanismo que origina el aumento de la actividad y la estabilidad. En este sentido, un estudio mediante la teoría de densidad funcional (DFT) indica una mejora en la estabilidad térmica de ZSM5 modificada con La [26, 27] debido a que la carga de los átomos de Al y O son mayores en La/ZSM5 respecto a HZSM5 como consecuencia de la presencia de cationes $\text{La}(\text{OH})_2^+$ que producirían una mayor interacción en la matriz y por lo tanto mejoraría la estabilidad del anión $[\text{AlO}_4]^-$, retardando efectivamente el proceso de dealuminización.

En este marco, Gutierrez y Lombardo [28] realizaron un estudio de la estabilidad de Co/HMOR, obteniendo resultados alentadores incorporando La a la formulación. Estos autores encontraron que la adición de La por intercambio iónico mejora notablemente la estabilidad de Co/HMOR y mediante variadas técnicas de caracterización observaron que La permanece en posiciones de intercambio evitando la formación de óxidos de cobalto segregado y la desaluminización de la matriz.

Por lo tanto, en esta Tesis se propone realizar estudios preliminares de la estabilidad de los catalizadores In/Hzeolita preparados por impregnación húmeda. Se propusieron formulaciones con diferentes cargas de indio tendiendo a encontrar un sólido activo, selectivo y estable con la menor carga de indio considerando de esta manera el aspecto económico de la síntesis. Para lograr este objetivo se analizó el efecto de la presencia de agua en la corriente reaccionante a alta temperatura sobre In/HZSM5 e In/HMOR con diferente carga de la especie activa (In: 0,5; 2,0 y 4,0 %).

Por otro lado se estudió el efecto del agregado de La a los sólidos In/zeolita sobre la estabilidad hidrotérmica sustentado con lo recientemente reportado por Gutierrez y Lombardo [28].

En este capítulo se estudian los catalizadores LaIn/Hzeolita cuya metodología de síntesis fue descrita en el capítulo 2. Con dichas formulaciones se analiza: i) el efecto de la carga de indio y la incidencia del soporte zeolítico y ii) la incidencia del agregado de lantano a catalizadores In/Hzeolita sobre la estabilidad hidrotérmica. Los tests de estabilidad se realizaron sometiendo a los

sólidos a condiciones de reacción con 10% de vapor de agua a 500 °C durante 25 horas.

2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD DE In_x /HZEOLITA

En vista de los resultados catalíticos en ausencia de vapor de agua de los catalizadores In_x /Hzeolita (In : 0,5; 2,0; 4,0 %), preparados por impregnación húmeda y posterior tratamiento de reducción y reoxidación, estudiados en el capítulo 3 de esta Tesis se procedió a analizar la estabilidad hidrotérmica de: i) $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5; ii) $\text{In}_{0,5}$ /HMOR y iii) $\text{In}_{2,0}$ /HZSM5.

2.1. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua

Los test catalíticos se desarrollaron alimentando la corriente de gases con un contenido de humedad del 10% con el fin de estudiar la resistencia de los catalizadores al envenenamiento con vapor de agua. Luego se interrumpió el flujo de vapor para analizar si el envenenamiento por agua actúa de manera reversible o irreversible. Finalmente se sometió a los catalizadores a condiciones de alta temperatura con vapor de agua (500 °C; $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$) y se analizó el nivel de actividad catalítica de los mismos con el tiempo.

2.1.1. $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5

En la Figura 5.1.A se muestran las curvas de conversión de NO_x a N_2 y la de CH_4 , en función de la temperatura para el catalizador $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5 cuando se alimenta el reactor con 0% de agua. En ausencia de agua, se obtiene una conversión máxima de NO de 79% a 450 °C. A mayores temperaturas la conversión decrece como consecuencia del consumo de metano en la reacción no selectiva (combustión con O_2). Con el agregado de agua la conversión de NO y metano disminuyen en todo el rango de temperatura (Figura 5.1.B), alcanzándose la máxima conversión de NO a nitrógeno a 500 °C (54%).

Luego de la evaluación en condiciones húmedas la actividad se restituye parcialmente (Figura 5.1.B), aunque la selectividad a 500 °C se mantiene prácticamente constante en los tres casos ($\approx 45\%$) y la conversión máxima de NO disminuye $\approx 8\%$ luego de suspender el agregado de agua.

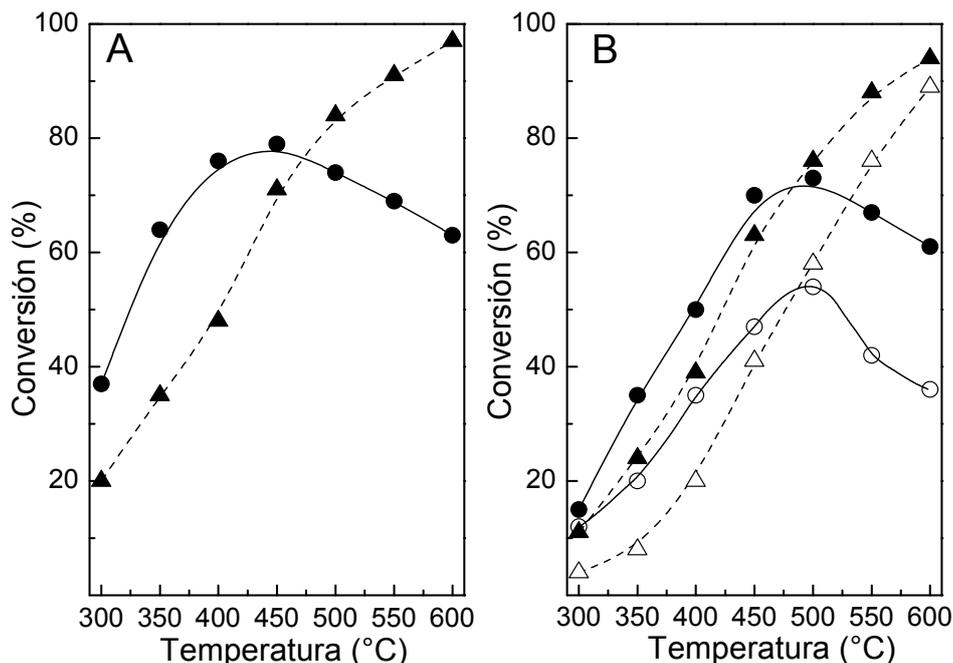


Figura 5.1. Actividad catalítica de $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$. Símbolos llenos: $[\text{H}_2\text{O}] = 0\%$; Símbolos vacíos: $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$. A) Sólido calcinado, B) Adición de agua y posterior restitución de condiciones secas. ●; ○: Conversión de NO a N_2 , ▲; △: Conversión de CH_4 a CO_2 . $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000$ ppm, $[\text{O}_2] = 10\%$, GHSV: 7500 h^{-1} balance en He.

2.1.2. $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$

El efecto del agregado de agua sobre la actividad de $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ se muestra en la Figura 5.2. La selectividad de este catalizador a la temperatura de máxima conversión se mantiene prácticamente constante en las tres evaluaciones catalíticas descritas ($\approx 40\%$).

Se observa que el rango de temperatura de alta actividad es menor que el arrojado por $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y que la conversión de NO a N_2 cae de 75% a 30% (60% pérdida de actividad) en condiciones húmedas. Luego de suspender el agregado de vapor se observa que la actividad inicial (Figura 5.2.A) no se recupera totalmente, observándose a 400 °C una pérdida de 20% de conversión de NO a nitrógeno.

En este catalizador, el efecto perjudicial de la alta concentración de agua es más marcado que en el correspondiente sólido preparado sobre HZSM5.

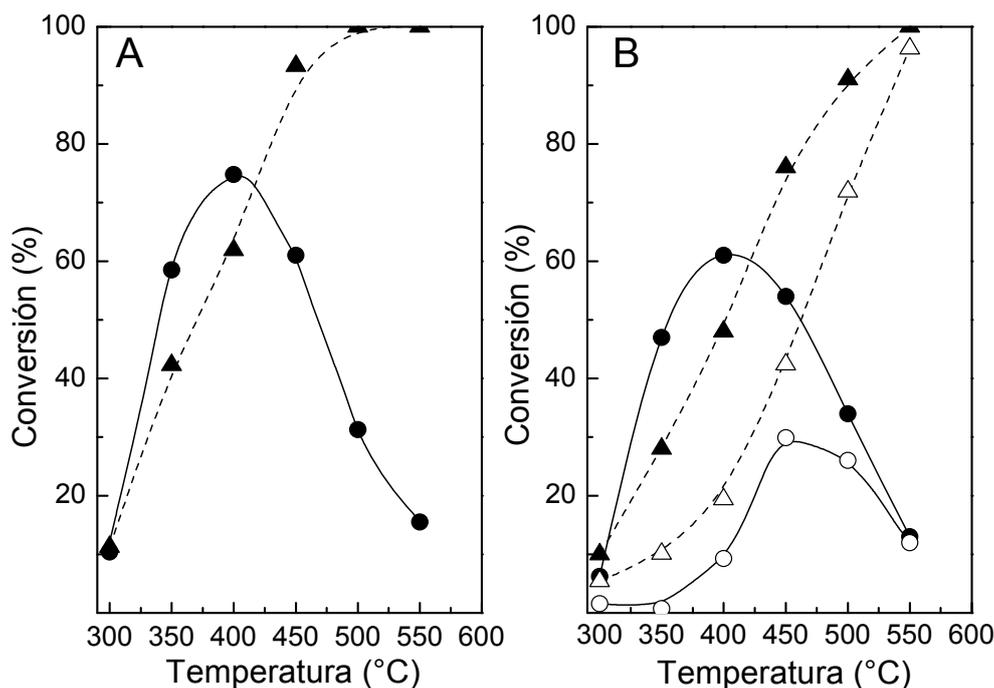


Figura 5.2. Actividad catalítica de $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$. Condiciones de reacción: Ver Figura 5.1.

2.1.3. $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$

Con el objetivo de analizar la incidencia de una mayor carga de indio en la actividad catalítica en condiciones húmedas de reacción, se estudió el catalizador con 2% de indio, $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. La conversión máxima de NO_x a N_2 en condiciones secas fue de 79% a 400 °C (Figura 5.3.A), mientras que la actividad en condiciones húmedas evaluada a temperaturas superiores a 400 °C alcanza una conversión máxima de 58% a 500 °C (Figura 5.3.B).

La caída de conversión por presencia de agua en $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ resultó menor que en $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$. Luego de evaluar el catalizador en presencia de agua e interrumpir la alimentación de la misma se obtuvo a temperaturas mayores a 400 °C un notable aumento en los valores de conversión y selectividad. (Figura 5.3.B).

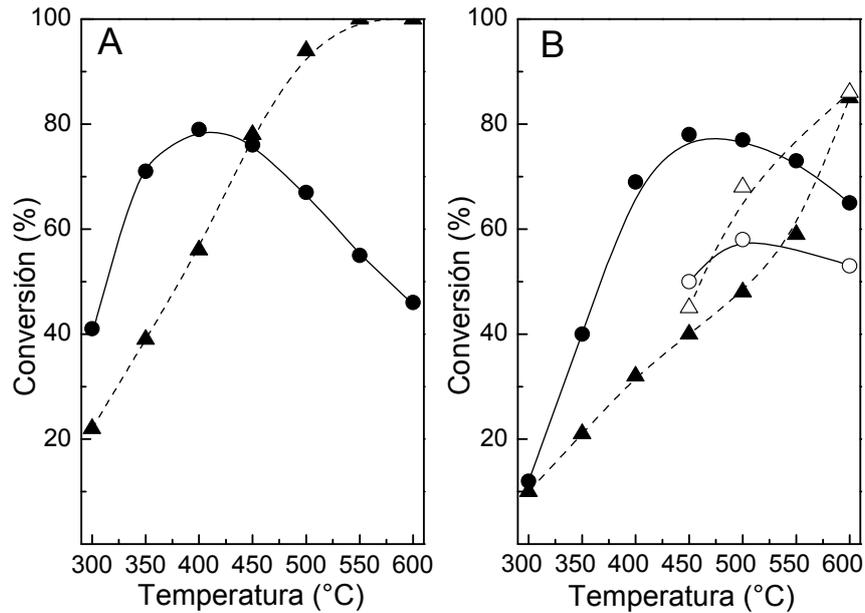


Figura 5.3. Actividad catalítica de $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. Condiciones de reacción: Ver Figura 5.1.

En la Tabla 5.I se resumen los resultados de conversión de NO_x a N_2 y de selectividad para cada uno de los catalizadores estudiados y en condiciones de reacción con 0 y 10% de agua.

Tabla 5.I. Actividad catalítica y selectividad a la temperatura de máxima conversión en ausencia y presencia de vapor de agua.

Catalizador	Conversión de NO_x (%)					
	0% H_2O		10 % H_2O		0% H_2O	
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 500 °C	T: 550 °C
	79	74	54	42	73	67
$\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 400 °C	T: 450 °C
	75	61	30	26	61	54
$\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 450 °C	T: 500 °C
	79	76	58	56	78	77
Catalizador	Selectividad (%)					
	0% H_2O		10 % H_2O		0% H_2O	
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 500 °C	T: 550 °C
	56	44	47	28	48	38
$\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 400 °C	T: 450 °C
	40	31	35	18	40	30
$\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 450 °C	T: 500 °C
	71	49	43	36	98	80

Se reportan para cada sólido los valores a la temperatura de máxima conversión y a la temperatura inmediata superior analizada.

Se observa que el catalizador $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ resultó ser el más activo en las condiciones estudiadas y el más selectivo y a igual carga de In el soporte HZSM5 conduce a una mayor conversión y selectividad que HMOR.

2.2. Estabilidad hidrotérmica

Se sometió a estos catalizadores al estudio de estabilidad con 10 % de H_2O a 500 °C durante 25 h, observando en todos los casos una buena resistencia en esas condiciones de reacción (Figura 5.4). Tanto la actividad como la selectividad no se modificaron durante el tiempo evaluado. La conversión de NO_x a N_2 luego de 25 h fue de 53, 27 y 62% para $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ respectivamente.

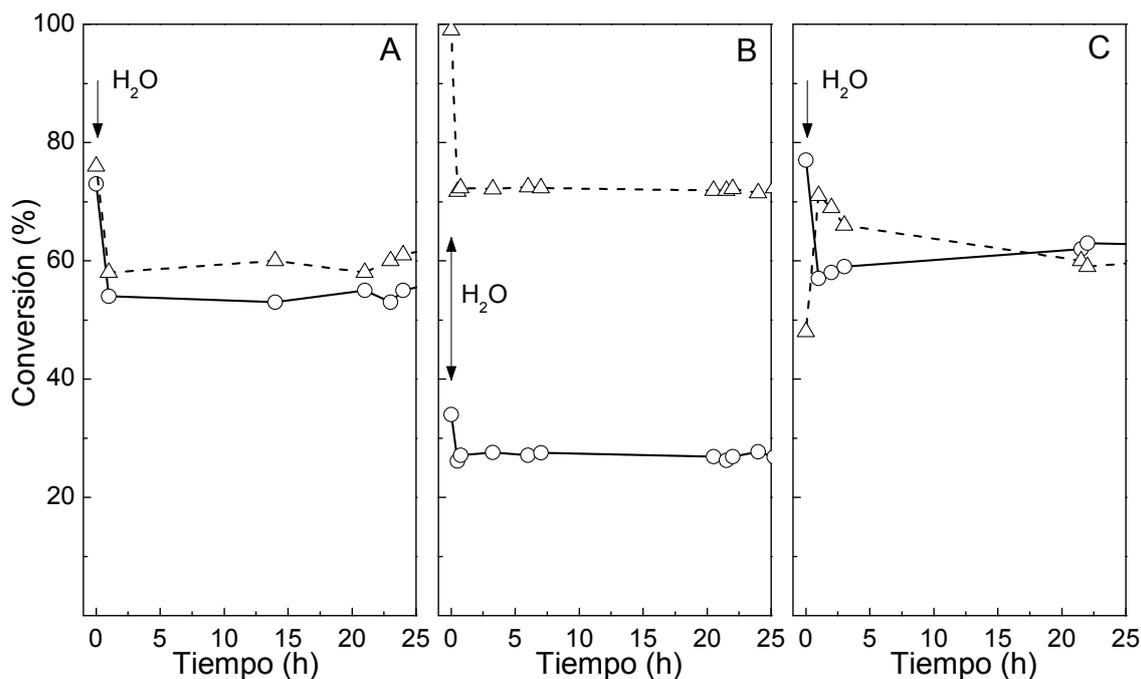


Figura 5.4. Test de estabilidad. A) $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$; B) $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$; C) $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000$ ppm, $[\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, GHSV: 7500 h^{-1} balance en He. \circ : Conversión de NO a N_2 ; \triangle : Conversión de CH_4 a CO_2 . A $t=0$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0\%$; $T = 500$ °C.

Comparando estos valores de actividad con los obtenidos en condiciones secas, se verifica una caída porcentual de 28, 21 y 6% sobre $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$. Particularmente, con el transcurso del tiempo se obtuvo una mejora en la selectividad de $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ (selectividad final: 53%) (Figura 5.4.C).

3. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD DE $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZEOLITA

Los catalizadores con menor contenido de indio (0,5%) resultaron más sensibles al efecto de la alta concentración de agua sobre la actividad. Por esto se los seleccionó para evaluar el resultado de estabilidad con el agregado de lantano.

3.1 Actividad catalítica en presencia de vapor de agua

3.1.1. $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5

En la Figura 5.5.A se presenta el estudio catalítico de $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5 en condiciones secas de reacción y se muestra como referencia la actividad del sólido $\text{La}/\text{HZSM5}$. Este último tiene una conversión máxima de NO_x a N_2 de 24% a 500 °C y su selectividad es baja en todo el rango de temperatura evaluado.

La conversión máxima de $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5 resultó levemente superior a la observada con el catalizador $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5, obteniéndose una conversión de 85% a 400 °C. Sin embargo, la actividad en condiciones húmedas decrece, alcanzando un valor máximo de 42% a 500 °C. Este nivel de conversión implica una disminución del 22% en relación al sólido monometálico y la selectividad en condiciones húmedas también se vio afectada al igual que en el sólido $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5. Luego de restituidas las condiciones secas de alimentación, el nivel de actividad catalítica (76%) fue comparable a la primera evaluación seca aunque la selectividad a temperaturas inferiores a 500 °C disminuyó. Podría suponerse que la presencia de agua a alta temperatura no modifica notablemente las especies activas.

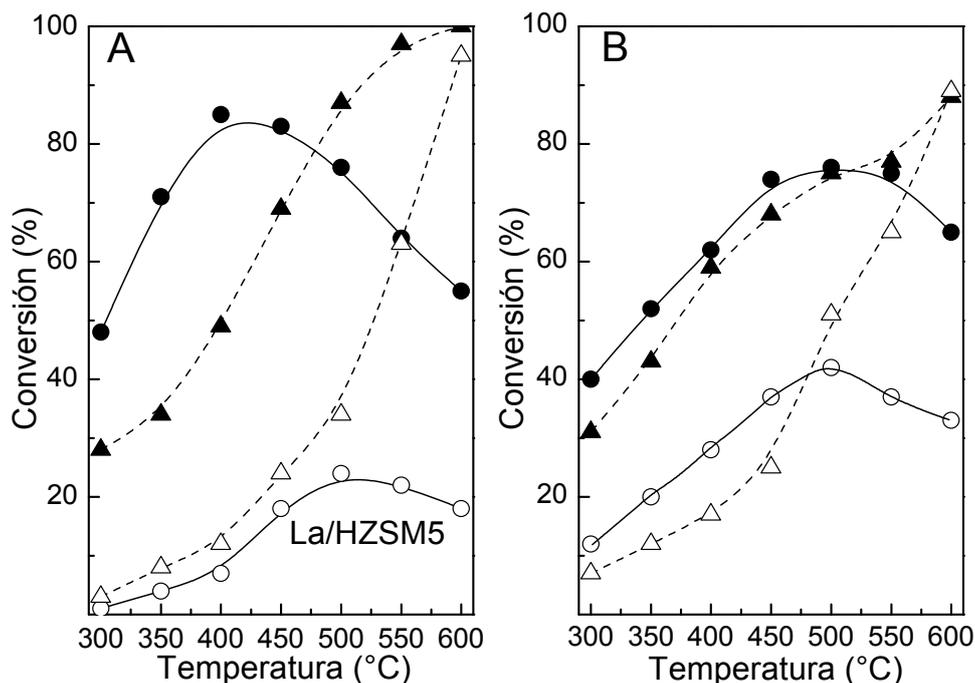


Figura 5.5. Actividad catalítica de $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HZSM5}$ y $\text{La}/\text{HZSM5}$. A) $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HZSM5}$ y $\text{La}/\text{HZSM5}$ calcinados, B) $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HZSM5}$: adición de 10% de agua (símbolos vacíos) y posterior restitución de condiciones secas (símbolos llenos). ●; ○: Conversión de NO a N_2 , ▲; △: Conversión de CH_4 a CO_2 . $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 10\%$, GHSV: 7500 h^{-1} balance en He.

3.1.2. $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HMOR}$

El desempeño catalítico de $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HMOR}$ y La/HMOR en ausencia de vapor de agua se presenta en la Figura 5.6.A. La conversión máxima de NO_x del sólido $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HMOR}$ fue de 48 % a 450 °C mientras que el catalizador La/HMOR tuvo una actividad menor al 10%. El nivel de conversión en condiciones secas obtenido con $\text{LaIn}_{0.5}/\text{HMOR}$ fue el más bajo de todos los sólidos In/Hzeolita y $\text{LaIn}/\text{Hzeolita}$ estudiados en este capítulo y representa una disminución de 36% respecto al sólido $\text{In}_{0.5}/\text{HMOR}$.

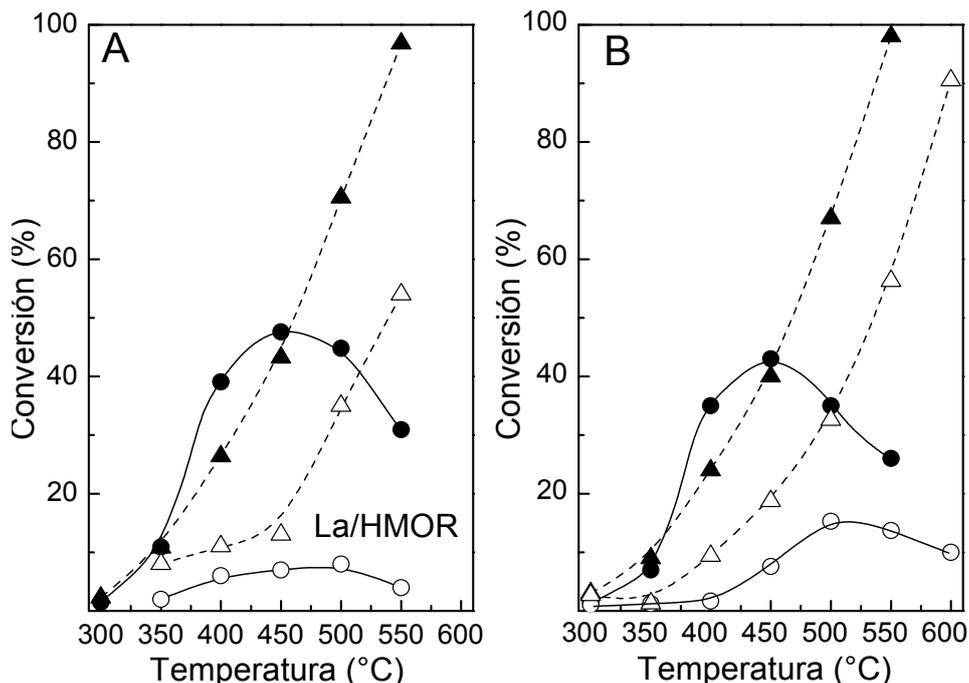


Figura 5.6. Actividad catalítica de LaIn_{0.5}/HMOR y La/HMOR. A) LaIn_{0.5}/HMOR y La/HMOR calcinados, B) LaIn_{0.5}/HMOR: adición de 10% de agua (símbolos vacíos) y posterior restitución de condiciones secas (símbolos llenos). ●; ○: Conversión de NO a N₂, ▲; △: Conversión de CH₄ a CO₂. [NO] = [CH₄] = 1000 ppm, [O₂] = 10%, GHSV: 7500 h⁻¹ balance en He.

Con la adición de 10 % de vapor de agua la conversión máxima fue de 15 % a 500 °C (Figura 5.6.B), lo que significa una caída de la actividad del 67% respecto al test en ausencia de la misma. Del mismo modo que en el caso de In_{0.5}/HMOR cuando se evaluó el sólido nuevamente sin alimentar vapor de agua, los resultados catalíticos en todo el rango de temperatura fueron prácticamente coincidentes con el primer test del catalizador (Figura 5.6.B).

En la Tabla 5.II se resumen los resultados de conversión de NO_x a N₂ y de selectividad para los catalizadores LaIn/Hzeolita en las condiciones de reacción con 0 y 10% de agua. Se reportan para cada sólido los valores a la temperatura de máxima conversión y a la temperatura inmediata superior analizada. Evidentemente el catalizador LaIn_{0.5}/HZSM5 fue superior en relación a la actividad catalítica obtenida, y a la selectividad.

Tabla 5.II. Actividad catalítica y selectividad a la temperatura de máxima conversión en ausencia y presencia de vapor de agua.

Catalizador	Conversión de NO _x (%)					
	0% H ₂ O		10 % H ₂ O		0% H ₂ O	
LaIn _{0,5} /HZSM5	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 500 °C	T: 550 °C
	85	83	42	37	76	75
LaIn _{0,5} /HMOR	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 450 °C	T: 500 °C
	48	45	15	13	43	35
Catalizador	Selectividad (%)					
	0% H ₂ O		10 % H ₂ O		0% H ₂ O	
LaIn _{0,5} /HZSM5	T: 400 °C	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 500 °C	T: 550 °C
	87	60	41	21	51	49
LaIn _{0,5} /HMOR	T: 450 °C	T: 500 °C	T: 500 °C	T: 550 °C	T: 450 °C	T: 500 °C
	56	32	23	12	54	26

3.2. Estabilidad hidrotérmica

Ambos sólidos se sometieron a un test de estabilidad para determinar su resistencia hidrotérmica a 500 °C durante 25 h. En la Figura 5.7.A y B se muestra la conversión de NO_x y la de CH₄ en condiciones húmedas de reacción durante 25 h para los sólidos LaIn_{0,5}/HZSM5 y LaIn_{0,5}/HMOR. Los valores de actividad obtenidos fueron estables durante el tiempo analizado. La conversión de NO_x a N₂ de LaIn_{0,5}/HZSM5 se mantuvo alrededor de 42% mientras que la de LaIn_{0,5}/HMOR en 15%, siendo la selectividad prácticamente invariable en ambos sólidos.

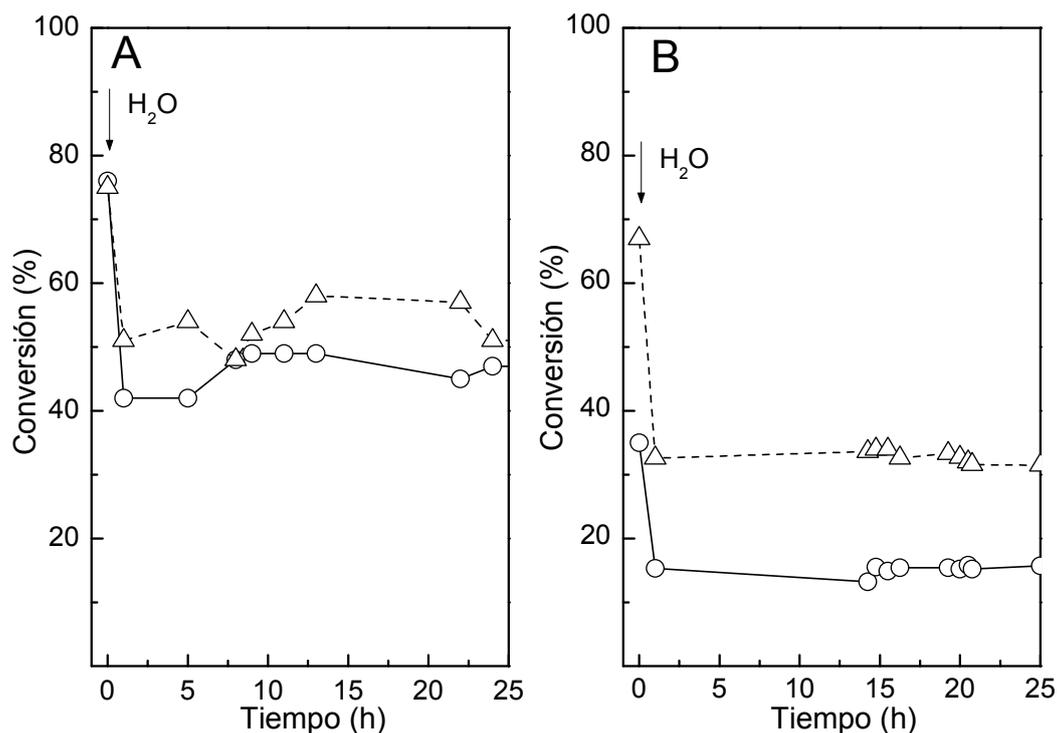


Figura 5.7. Test de estabilidad a 500 °C. A) $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y B) $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$. $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, GHSV: 7500 h^{-1} balance en He. \circ : Conversión de NO a N_2 , \triangle : Conversión de CH_4 a CO_2 .

Para resumir los resultados de estabilidad hidrotérmica luego de 25 horas de reacción, en la Tabla 5.III. se presentan los valores de actividad catalítica a 500 °C de los sólidos con menor contenido de indio.

Tabla 5.III. Actividad catalítica luego de 25 h de reacción.

Catalizador	Estabilidad hidrotérmica	
	(500 °C 25 h)	
	10 % H_2O	
	X_{NO}	X_{CH_4}
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$	53	59
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$	42	54
$\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$	27	72
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$	15	31

Los cuatro catalizadores resultaron estables luego de 25 h de estudio, aunque el que presentó mejor desempeño fue $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, logrando la mayor conversión de NO_x (53%) con la mejor selectividad (45%). Además este sólido

mostró la menor caída de actividad respecto a la conversión en condiciones secas (caída del 28%).

4. CARACTERIZACIÓN

En base a los resultados catalíticos y de estabilidad obtenidos se procedió a caracterizar los sólidos $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$ mediante adsorción de CO como molécula sonda y posterior análisis FTIR y por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

4.1 Análisis por FTIR de CO adsorbido

4.1.1. $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$

En la Figura 5.8.A y B se presentan los espectros FTIR de HZSM5 e $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ evacuados a 400 °C y sometidos luego a presiones crecientes de CO. La señal principal a 2168 cm^{-1} en ambos sólidos corresponde a la adsorción sobre sitios OH Brönsted [29], siendo creciente su intensidad a medida que se incrementa la presión de CO adsorbido. Dicha banda de adsorción es menor en $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ (Figura 5.8.B), lo que sugiere que el indio se ha intercambiado reemplazando a los sitios protónicos durante el tratamiento térmico o que hay una obstrucción de los canales de la zeolita que impiden la adsorción del CO sobre sitios Brönsted inaccesibles. En la Figura 5.8.A se observan las señales a 2190 y alrededor de 2220 cm^{-1} que son asignadas a sitios ácidos Lewis (Al^{3+} y/o aluminio extrared) [29]. Estas no varían su intensidad con el incremento de la presión de CO sugiriendo que existe una alta interacción electrostática. Además, a mayores presiones de CO se manifiesta una señal a 2140 y 2123 cm^{-1} debido a la fisorción de CO en los canales de la zeolita [29]. Por otro lado, en $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ (Figura 5.8.B), no se observaron las señales correspondientes a los sitios ácidos Lewis sugiriendo que el indio ocupa sitios muy cercanos a estos imposibilitando su interacción con el CO.

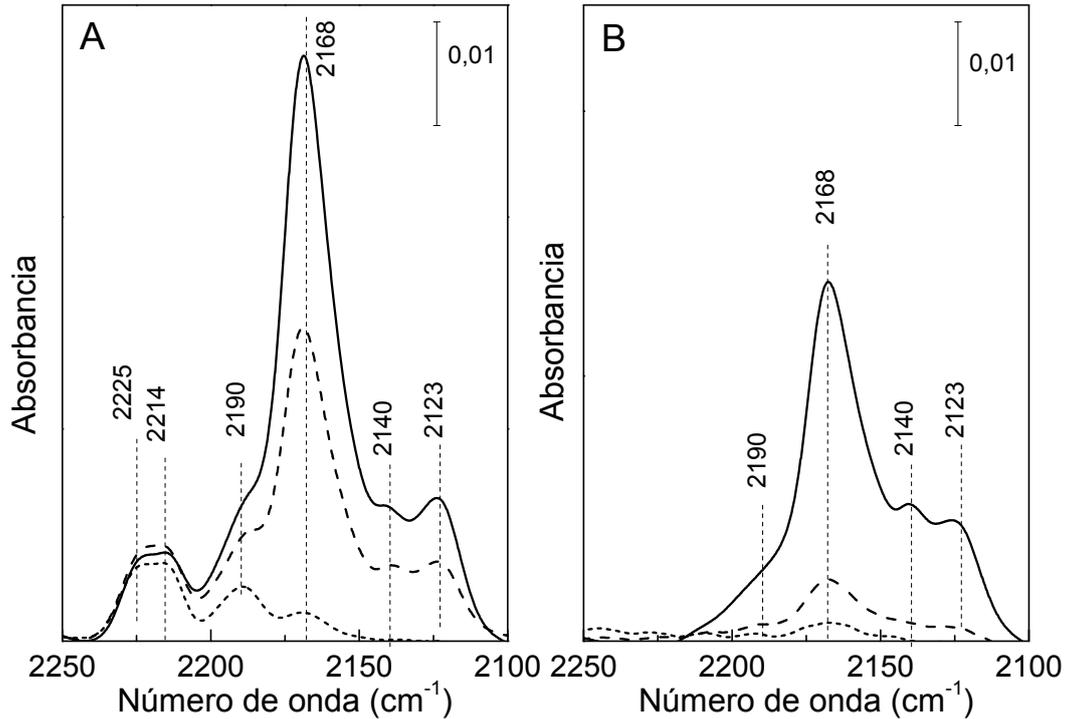


Figura 5.8. FTIR de CO adsorbido sobre: A) HZSM5; B) $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$. (----): $P_{\text{CO}} = 5$ Torr; (---): $P_{\text{CO}} = 50$ Torr. (—): $P_{\text{CO}} = 105$ Torr.

Se efectuó también la adsorción de CO sobre $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$. Con fines comparativos, en la Figura 5.9.A se presenta la adsorción de CO sobre $\text{La}/\text{HZSM5}$ preparado mediante intercambio iónico, de manera de identificar las señales correspondientes a La intercambiado. Se observa el desarrollo de una señal a bajas presiones de CO a 2195 cm^{-1} correspondiente a La intercambiado [28]. Cuando se incrementa la presión de CO se produce un corrimiento de dicha banda a 2191 cm^{-1} sugiriendo la presencia de sitios de La intercambiado menos accesibles. Las restantes señales registradas corresponden a bandas ya descriptas sobre el soporte.

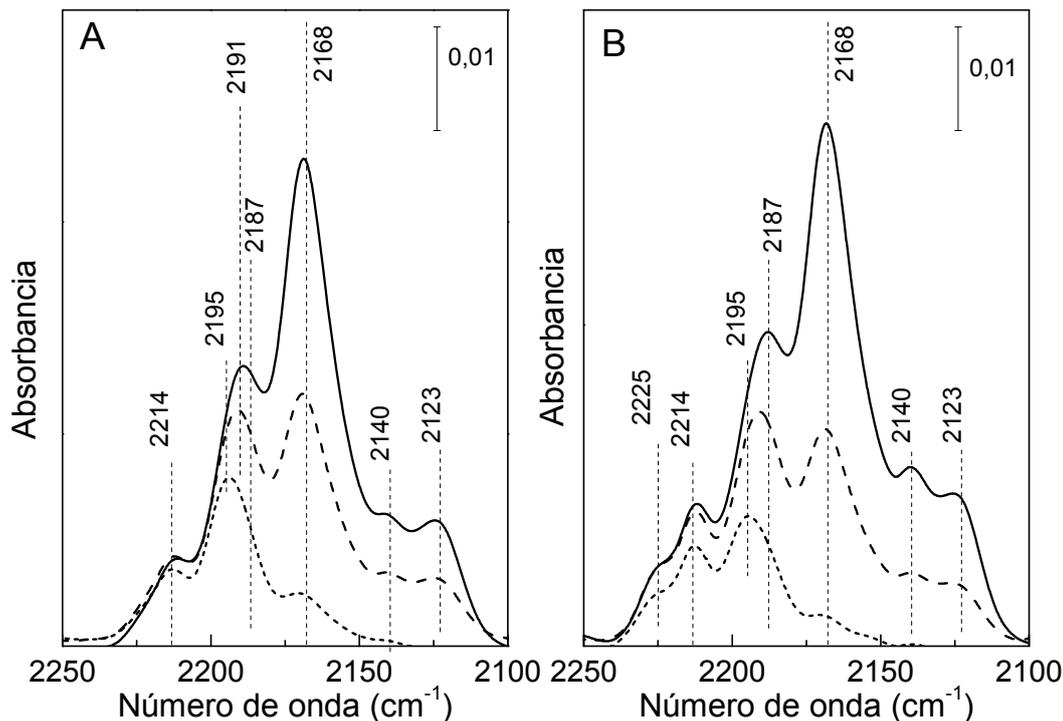


Figura 5.9. FTIR de CO adsorbido sobre: A) La/HZSM5; B) $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5. (.....): $P_{\text{CO}} = 5$ Torr; (---): $P_{\text{CO}} = 50$ Torr. (—): $P_{\text{CO}} = 105$ Torr.

Cuando el sólido $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5 es evacuado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego sometido a presiones crecientes de CO (Figura 5.9.B) se observan las mismas señales descritas para el sólido $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5, a excepción de una señal alrededor de 2195 cm^{-1} correspondiente a La en posiciones de intercambio (probablemente bajo la forma $\text{La}(\text{OH})_2^{2+}$ o $\text{La}(\text{OH})_2^+$) [28]. A medida que la presión de CO aumenta se observa un corrimiento de dicha señal desde 2195 cm^{-1} a 5 Torr hasta 2187 cm^{-1} a 105 Torr sugiriendo nuevamente la presencia de sitios de La intercambiado menos accesibles. La presencia simultánea de In y La no muestra una diferencia apreciable de las señales de origen, sugiriendo que no existe interacción entre ambos cationes intercambiados.

Para comparar más en detalle la evolución de las señales en función de la presión de CO, en la Figura 5.10 se muestran las bandas de CO adsorbido a 5 Torr y a 105 Torr sobre HZSM5, La/HZSM5, $\text{In}_{0,5}$ /HZSM5 y $\text{LaIn}_{0,5}$ /HZSM5.

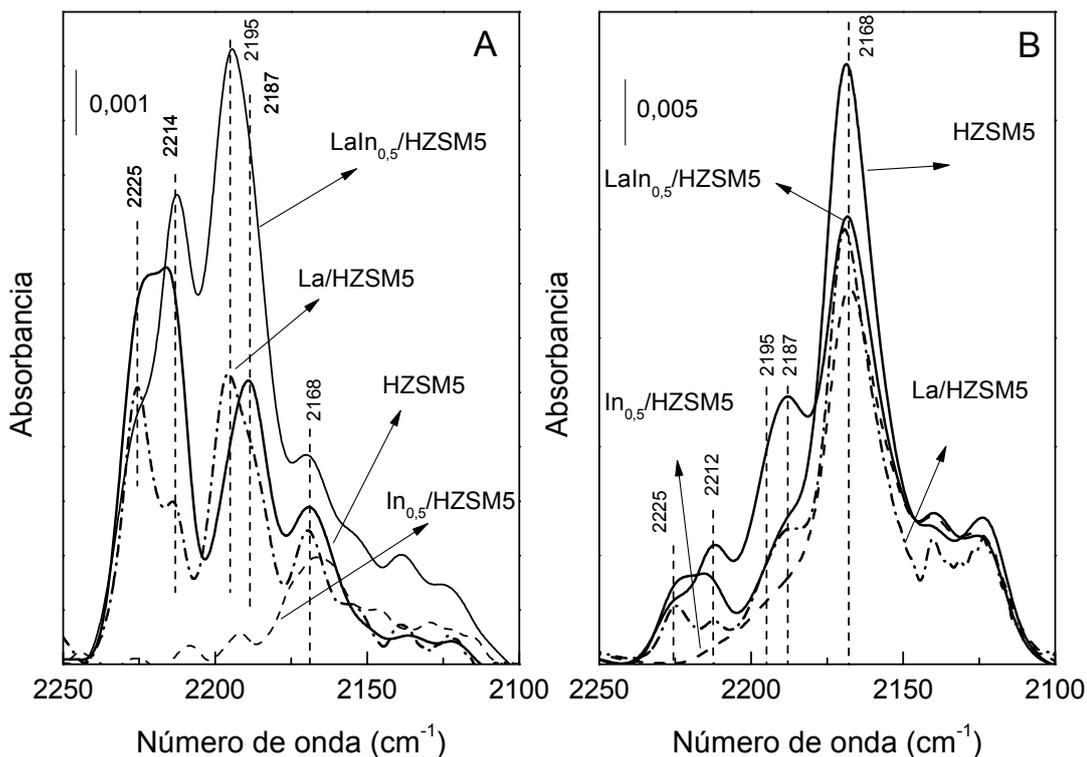


Figura 5.10. FTIR de CO adsorbido sobre: HZSM5, La/HZSM5, $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$. A) P_{CO} : 5 Torr; B) P_{CO} : 105 Torr.

Cuando la presión de CO es de 5 Torr (Figura 5.10.A), se identifican las diferentes bandas de adsorción. En todos los sólidos, la señal a 2168 cm^{-1} (sitios Brönsted) es débil debido a la baja presión de CO. En el sólido La/HZSM5 se observa la banda de adsorción correspondiente a la especie La intercambiado a 2195 cm^{-1} y un hombro a 2187 cm^{-1} debido a los sitios ácidos Lewis (Al^{3+} y/o aluminio extrared). Esta última señal y las dos bandas a 2214 y 2225 cm^{-1} fueron de menor intensidad como consecuencia de la presencia de lantano en proximidad de los sitios Lewis. En el catalizador $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ la incorporación de indio también impide la adsorción de CO sobre los sitios Lewis. Resulta interesante observar que en el sólido $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$, la intensidad de las señales de CO adsorbido sobre los sitios Lewis se incrementa, lo que sugiere que como consecuencia de la calcinación hay una redistribución de las especies indio y lantano que dejan más accesibles dichos sitios. También resultó más intensa la señal de La debido a que su intercambio se realizó con posterioridad a la impregnación de In por lo que probablemente se intercambió preferentemente en la superficie.

Cuando la presión de CO se aumenta a 105 Torr, la señal correspondiente a los sitios Brönsted en el interior de la zeolita adquiere mayor magnitud, aunque su intensidad decrece por la presencia de La e In intercambiados.

4.1.2. $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ usados en reacción

Los catalizadores $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ sometidos a los estudios de estabilidad hidrotérmica también fueron caracterizados mediante adsorción de CO. En la Figura 5.11.A y B se muestran los espectros de adsorción de CO a 5 y a 105 Torr respectivamente.

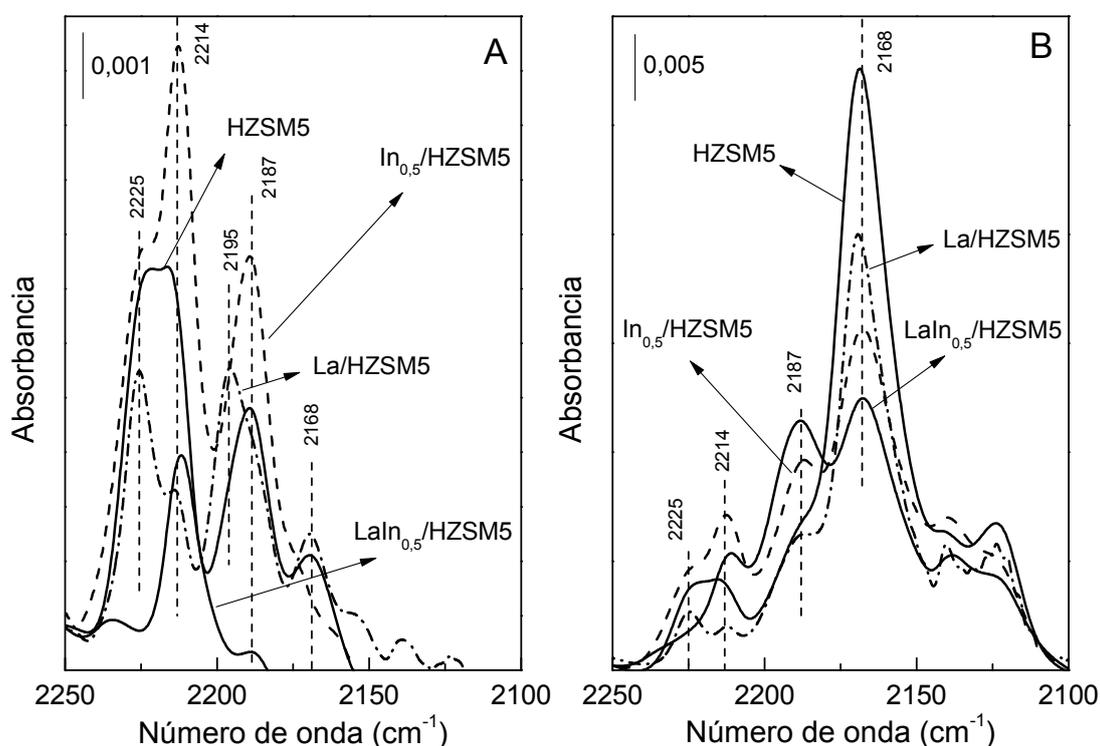


Figura 5.11. FTIR de CO adsorbido sobre: HZSM5, La/HZSM5, $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ usados en test de estabilidad. A) P_{CO} : 5 Torr; B) P_{CO} : 105 Torr.

A diferencia del sólido calcinado, $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ usado presenta bien desarrolladas las bandas correspondientes a los sitios Lewis a 2187, 2214 y 2225 cm^{-1} lo que indica que bajo las condiciones de reacción las especies indio sufrieron cierta movilidad dejando accesibles al CO a dichos sitios. Por el contrario, en el catalizador $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ usado la adsorción de CO sobre los sitios Lewis disminuye considerablemente respecto al sólido calcinado. Además, a 105 Torr no se observa la señal alrededor de 2190 cm^{-1} correspondiente a La intercambiado, probablemente por problemas de accesibilidad del CO.

Los espectros FTIR de los catalizadores calcinados, en la región de los OH comprendida entre 3400 y 3800 cm^{-1} se muestran en la Figura 5.12. A 3610 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a los OH Brönsted, a 3660 cm^{-1} la de los OH extrared y a 3740 los OH aislados y los grupos silanol terminales. En la Figura 5.12.A y B se estudian los catalizadores $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ respectivamente.

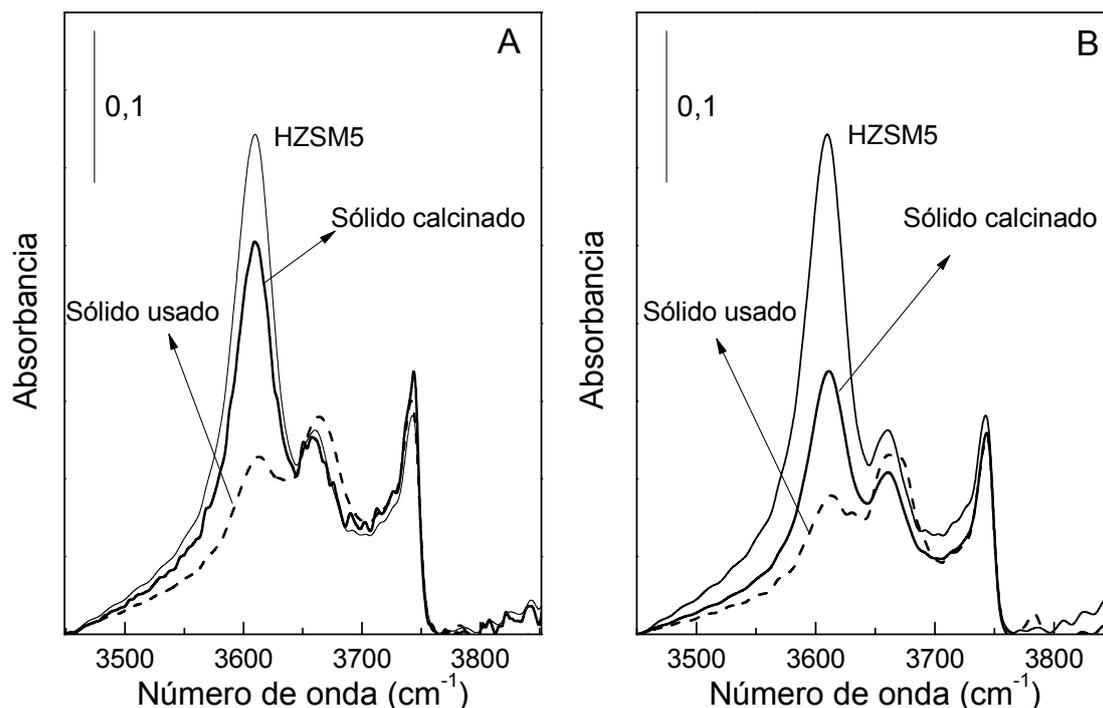


Figura 5.12. Estudio FTIR de la región de vibración de los OH. A) $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$; B) $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$.

Mediante la deconvolución de la señal fue posible determinar que en el soporte la banda correspondiente a los OH Brönsted representa el 61% de las señales observadas. Ambos sólidos presentan una disminución de la señal a 3610 cm^{-1} respecto a HZSM5 lo que indica que una fracción de los OH Brönsted han sido intercambiados. Al ser sometidos a los estudios de estabilidad hidrotérmica, no se observa un incremento de las señales a 3660 y 3740 cm^{-1} lo que sugiere que no se produce una desaluminización de la estructura. Además, los OH Brönsted de los sólidos usados representan alrededor del 28% de las señales.

4.1.3. $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$

En la Figura 5.13. se presentan los espectros de adsorción de CO sobre HMOR, $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ calcinado e $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ sometido al test de estabilidad

hidrotérmica, para presiones de 5, 50 y 105 Torr. En el sólido calcinado (Figura 5.13.B), al igual que sobre el soporte, se observa una señal característica a 2168 cm^{-1} que corresponde a la adsorción de CO sobre sitios OH Brönsted cuya intensidad es creciente con la presión de CO. A elevadas presiones de CO aparece también una señal a 2140 cm^{-1} asignada a la fisorción de CO en los canales de la mordenita. Las señales a 2193 y 2220 cm^{-1} corresponden a la adsorción de CO sobre aluminio extrared (sitios ácidos Lewis).

El espectro de adsorción de CO sobre $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ usado se presenta en la Figura 5.13.C. La intensidad de las bandas de adsorción resultan mucho menores a las obtenidas sobre el sólido calcinado lo que indicaría que la estructura fue afectada durante el test de estabilidad. Además, se observa a altas presiones de CO la aparición de dos nuevas bandas a 2177 y 2160 cm^{-1} . Estas señales también sugieren una modificación o acomodamiento de las especies sobre la estructura.

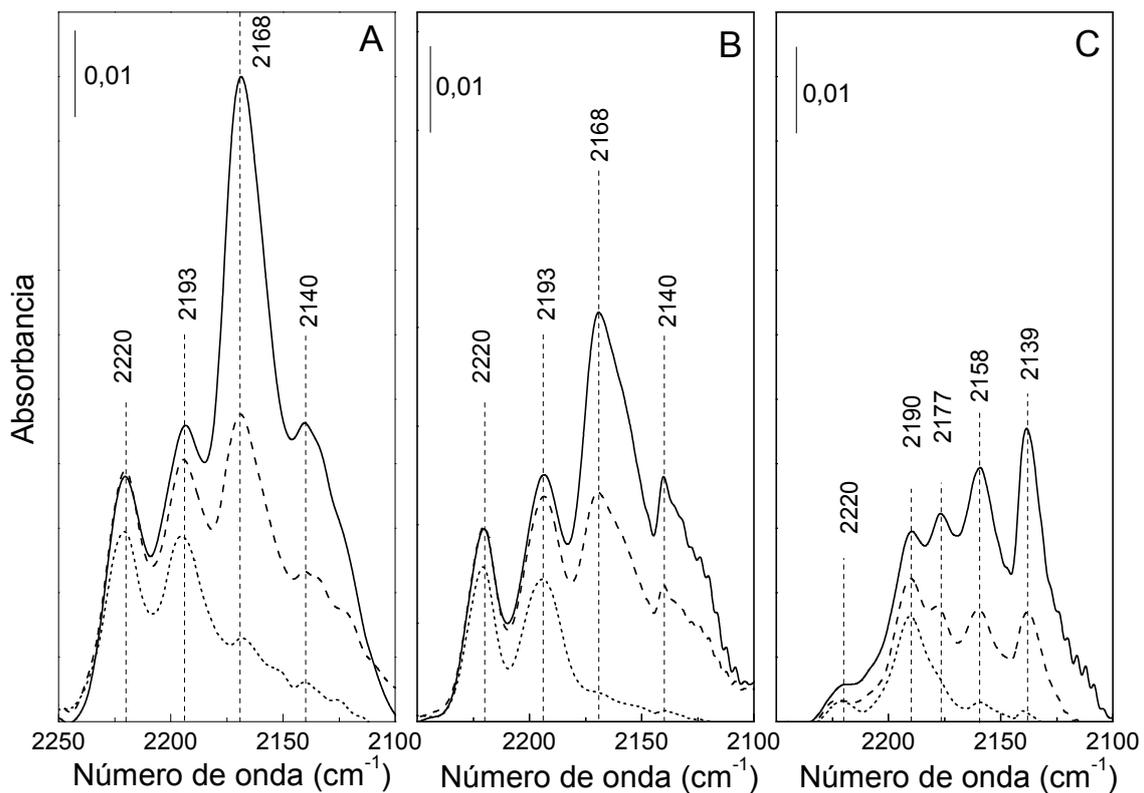


Figura 5.13. Adsorción de CO sobre $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ fresca y usada. A) HMOR; B) $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ fresca; C) $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ usada en test de estabilidad hidrotérmica. (----): $P_{\text{CO}} = 5$ Torr; (- - -): $P_{\text{CO}} = 50$ Torr. (—): $P_{\text{CO}} = 105$ Torr.

4.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los catalizadores se caracterizaron mediante XPS con el objetivo de obtener información sobre las especies superficiales presentes. En las tablas 5.IV y 5.V se resumen los resultados obtenidos en las muestras $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{La}/\text{HZSM5}$ mientras que las tablas 5.VI y 5.VII muestran los resultados de XPS de las soportadas sobre HMOR.

4.2.1. $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$

El estudio de las especies In y La en la superficie de los sólidos se muestra en la Tabla 5.IV. Allí se detalla la composición superficial de ambos y se identifican en función de las energías de enlace las especies presentes.

Tabla 5.IV. Especies superficiales de In y La sobre HZSM5.

Catalizador		Energía de enlace (eV) [% atómico]			
			In 3d 5/2		La 3d 5/2
		In_2O_3 ^(a)	In_xO_y ^(b)	InO^+ ^(c)	La^{+3}
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$	Fresco	-	444,9 [4,00%]	446,3 [96,00%]	-
	Usado	-	445,1 [6,00%]	446,8 [94,00%]	-
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$	Fresco	-	444,9 [8,00%]	446,6 [92,00%]	836,4 [0,14 %]
	Usado	-	445 [11,00%]	446,6 [89,00%]	836,7 [0,12 %]
$\text{La}/\text{HZSM5}$	Fresco				836,7 [0,17 %]

^(a) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie In_2O_3 .

^(b) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie In_xO_y .

^(c) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie InO^+ .

Del estudio de la región correspondiente a In 3d, se registra la presencia de dos picos alrededor de 446,0 eV y 453,6 eV, que se asocian a las transiciones In 3d_{5/2} e In 3d_{3/2} respectivamente. La energía de enlace de In 3d_{5/2} centrada entre 445,8 y 446,8 eV fue asignada en estudios previos a especies $(\text{InO})^+$ en sitios de intercambio, en fuerte interacción con la zeolita [30]. La deconvolución de la señal correspondiente a la transición In 3d_{5/2} nos permite deducir, al igual que mediante la caracterización con CO, que el indio se encuentra

mayoritariamente como $(\text{InO})^+$ en todos los sólidos (de 89 a 96%). La predominancia de esta especie en los sólidos frescos y usados justifica su alta actividad y estabilidad. También se observa la presencia minoritaria de óxidos del tipo In_xO_y altamente dispersos [31,32] a una energía de enlace alrededor de 445,0 eV. La energía de enlace de la transición $\text{La}3d_{5/2}$ corresponde a la especie La^{+3} [33-36] en coincidencia con lo observado mediante adsorción de CO. Luego de haber sometido al sólido $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ al test de estabilidad hidrotérmica, se observa una disminución de la concentración de La superficial (de 0,14 a 0,12 %).

En base a los correspondientes valores de concentración calculados se elaboró la Tabla 5.V en donde se expresan las relaciones atómicas superficiales. La región correspondiente a Al 2p se superpone con la señal de In 4p como ya fue reportado [31], por lo tanto la pequeña dispersión en los valores de la relación Si/Al de los diferentes sólidos puede ser asignada a dicho efecto (Tabla 5.V).

Tabla 5.V. Relaciones atómicas de catalizadores soportados sobre HZSM5 (Si/Al=15).

Catalizador		Si/Al (*)	In/Si (*)	La/Si (*)
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$	Fresco	14,8	0,0053	-
	Usado	15,6	0,0063	-
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$	Fresco	14,2	0,0051	0,0055
	Usado	16,4	0,0067	0,0045
$\text{La}/\text{HZSM5}$	Fresco	13,8	-	0,0066
HZSM5	Fresco	15,8	-	-

(*) Relaciones atómicas superficiales.

En la Tabla 5.V se observa que la relación In/Si superficial se incrementa en $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ usado (de 0,0053 a 0,0063) y además, la relación In/Si en los sólidos frescos no se modifica sensiblemente por la presencia de La. Por otro lado, en $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ el La superficial disminuye luego de usar el catalizador

mientras que la relación In/Si aumenta. Este resultado coincide con lo observado mediante adsorción de CO y análisis FTIR donde la muestra usada presentó una señal de adsorción de CO sobre lantano en posiciones menos accesibles.

4.2.2. $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$

Al estudiar los sólidos soportados sobre HMOR (Tabla 5.VI), también se confirma la presencia de La^{+3} intercambiado. En relación a las especies de indio, en $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ fresco y usado se observa mayoritariamente la señal correspondiente a $(\text{InO})^+$ (de 89% a 100%). Sólo en el sólido $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$ esta última especie sufre una caída en la concentración hasta 66%. Esta disminución de las especies $(\text{InO})^+$ justifica la menor actividad catalítica obtenida con el catalizador $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$. Además, en ambos sólidos la relación In/Si disminuye luego de usados, lo que justifica su menor actividad.

Tabla 5.VI. Especies superficiales de In y La sobre HMOR (Si/Al=10).

Catalizador		Energía de enlace (eV) [% atómico]			
		In 3d 5/2			La 3d 5/2
		In_2O_3 ^(a)	In_xO_y ^(b)	InO^+ ^(c)	La^{+3}
$\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$	Fresco	-	-	446,5 [100,00%]	-
	Usado	-	445,0 [11,00%]	446,5 [89,00%]	-
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$	Fresco	-	445,0 [30,00%]	446,2 [70,00%]	836,8 [0,20%]
	Usado	-	445,2 [34,00%]	446,2 [66,00%]	836,8 [0,20%]

^(a) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie In_2O_3 .

^(b) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie In_xO_y .

^(c) Energía de enlace de la transición In3d 5/2 de la especie InO^+ .

En la Figura 5.14 se muestra el espectro XPS de la transición In3d 5/2 e In3d 3/2 del sólido $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$ usado donde se remarcan las contribuciones de las especies $(\text{InO})^+$ intercambiado e In_xO_y .

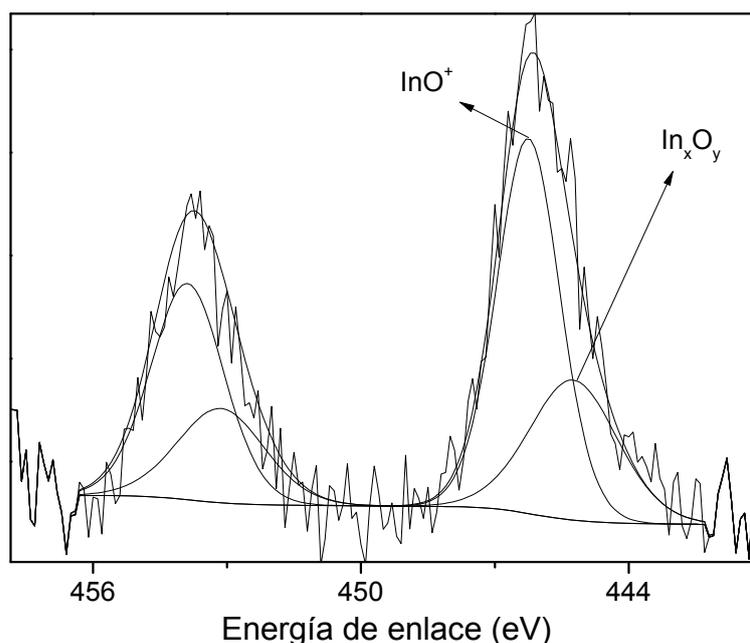


Figura 5.14. Espectro XPS de la región In 3d de $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$ usado.

En la Tabla 5.VII se observa que la cantidad de indio superficial disminuye a la mitad respecto a los soportados sobre HZSM5. Esto ocurre tanto en los catalizadores mono como en los bimetálicos aunque no parecería afectar la actividad de los sólidos $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$ frescos. También es posible observar un crecimiento sensible de la concentración de La superficial respecto a los sólidos soportados sobre HZSM5.

Tabla 5.VII. Relaciones atómicas de catalizadores soportados sobre HMOR.

Catalizador		Si/Al ^(*)	In/Si ^(*)	La/Si ^(*)
$\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$	Fresco	10,2	0,0023	-
	Usado	9,5	0,0020	-
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HMOR}$	Fresco	9,6	0,0034	0,0080
	Usado	10	0,0023	0,0078
La/HMOR	Fresco	10,3	-	0,0030
HMOR	Fresco	10,2	-	-

^(*) Relaciones atómicas superficiales.

5. CONCLUSIONES GENERALES

Los catalizadores In/Hzeolita demostraron tener una apreciable resistencia hidrotérmica a 500 °C observándose mediante XPS predominantemente la especie $(\text{InO})^+$ en todos los sólidos monometálicos. Mediante adsorción de CO como molécula sonda y posterior estudio FTIR se verifica que el intercambio de la especie en los sitios OH de los catalizadores ocurre. Entre los sólidos In/Hzeolita estudiados en este capítulo, el catalizador más promisorio resultó $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ ya que fue el más activo y selectivo tanto en ausencia como en presencia de vapor de agua. Al comparar los sólidos catalíticos con menor contenido de indio (0,5%), el sólido $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ tuvo una actividad y selectividad superior a la conseguida con $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$. Este último mostró una menor concentración de la especie activa $(\text{InO})^+$ en la caracterización por XPS. En cuanto a la resistencia hidrotérmica de los sólidos monometálicos, los mismos mostraron una buena tolerancia a la presencia de vapor de agua a 500 °C, manteniendo su nivel de actividad durante 25 h. Particularmente, $\text{In}_{2,0}/\text{HZSM5}$ no sólo mostró un nivel de conversión de NO a N_2 constante en el tiempo sino que además su selectividad mejoró. La incorporación de lantano a $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ no produjo en el primer caso una variación apreciable en las propiedades catalíticas del sólido monometálico mientras que fue perjudicial sobre el sólido $\text{In}_{0,5}/\text{HMOR}$ en donde la presencia de In_xO_y y la menor concentración de $(\text{InO})^+$ observada por XPS sustenta su menor actividad. Cuando el sólido $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ es sometido a presiones crecientes de CO se observan las mismas señales que para el sólido $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y una señal adicional correspondiente a La en posiciones de intercambio. La presencia simultánea de In y La no mostró una diferencia apreciable de las señales de origen, sugiriendo que no existe interacción entre ambos cationes intercambiados. En los sólidos $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$, el agua no produce una variación apreciable de la cantidad de OH EFAI (aluminio extrared) por lo que se infiere que no se produce una desaluminización de los catalizadores durante el test de resistencia hidrotérmica.

Bibliografía

- [1] J. M. Ramallo-López, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F.G. Requejo, E. E. Miró, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [2]. P. Budi, R.F. Howe, *Catal. Today* 38 (1997) 175.
- [3] J. A. Z. Pieterse, R. W. Van den Brink, S. Booneveled, F. A. De Bruijin, *Appl. Catal. B: Env.* 46 (2003) 239.
- [4] A. Boix, E. E. Miró, E. A. Lombardo, M. A. Bañares, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 217 (2003) 186.
- [5] P. Praserthdam, N. Mongkolsiri, P. Kanchanawanchkun, *Catal. Comm.* 3 (2002) 191.
- [6] M. A. Ulla, L. Gutierrez, E. A. Lombardo, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A: Gen.* 277 (2004) 227.
- [7] X. J. Zhou, T. Zhang, Z. S. Xu, L. W. Lin, *Catal. Lett.* 40 (1996) 35.
- [8] E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* 22 (1994) 73.
- [9] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 45 (1998) 139.
- [10] E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto, K. Yogo, *Catal. Today* 27 (1996) 35.
- [11] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.
- [12] X. D. Wang, T. Zhang, X. Y. Sun, W. Guan, D. B. Liang, L. W. Lin, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 169.
- [13] B. Sulikowski, J. Janas, J. Haber, A. Kubacka, Z. Olejniczak, E. J. Wloch, *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2755.
- [14] F. Lónyi, H. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. B. Gutierrez, E. Miró, *Appl. Catal. B: Env.* 100 (2010) 133.
- [15] H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez, *Catal. Today* 172 (2011) 124.
- [16] F. W. Schütze, H. Berndt, T. Liese, T. Sowade, W. Grünert, F. Simon, Ströder, U. DP 10065717.6, Dec. 22, 2000.

- [17] F. W. Schütze, H. Berndt, M. Richter, B. Lücke, C. Schmidt, T. Sowade, W. Grünert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) A10-O-1.
- [18] H. Berndt, F. W. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B: Env.* 40 (2003) 51.
- [19] E. Falabella Sousa-Aguiar, V. L. Doria Camorim, F. M. Zanon Zotin, R. L. Correa dos Santos, *Microp. and Mesop. Mat.* 25 (1998) 25.
- [20] J. R. Bartlett, R. P. Cooney, R. A. Kydd, *J. Catal.* 114 (1988) 53.
- [21] J. G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites* 14 (1994) 427.
- [22] J. G. Nery, Y. P. Mascarenhas, T. J. Bonagamba, N. C. Mello, E. Falabella S. Aguiar, *Zeolites* 18 (1997) 44.
- [23] E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, *Zeolites* 7 (1987) 446.
- [24] R. Carvajal, P. Chee, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 125 (1990) 123.
- [25] F. Lemos, F. R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet, *Appl. Catal.* 39 (1988) 227.
- [26] G. Yang and Y. Wang, D. Zhou, J. Zhuang, X. Liu, X. Han, and X. Bao, *J. Chem. Phys.* 119, 18 (2003) 9765.
- [27] G. Yang, J. Zhuang, Y. Wang, D. Zhou, M. Yang, X. Liu, X. Han, X. Bao, *J. of Molec. Struc.* 737 (2005) 271.
- [28] L. Gutierrez and E. Lombardo, *Appl. Catal. A: Gen.* 360 (2009) 107.
- [29] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307.
- [30] J. M. Zamaro, E. Miró, A. Boix, A. Martínez-Hernández, G. Fuentes, *Microp. Mesop. Mat.* 129 (2010) 74.
- [31] C. Schmidt, T. Sowade, E. Löffler, A. Birkner, W. Grünert, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4085.
- [32] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N. Armstrong, *Langmuir* 18 (2002) 450.

[33] C. R. Moreira, N. Homs, J. L. G. Fierro, M. M. Pereira, P. R. de la Piscina
Microp. and Mesop. Mat. 133 (2010) 75.

[34] C. R. Moreira, M. H. Herbst, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs,
M. M. Pereira, Microp. and Mesop. Mat. 115 (2008) 253.

[35] J. Rabo, Zeolite Chem. and Cat., ACS Monograph 171 (1979) Chapter 3.

[36] W. Grünert, U. Sauerlandt, R. Schlögl, H. G. Karge, J. Phys. Chem. 97
(1993) 1413.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

1. Conclusiones generales

CONCLUSIONES

El efecto invernadero, la lluvia ácida y otros problemas medioambientales surgen de las emisiones de gases contaminantes generados por el desarrollo tecnológico del hombre. Entre estos gases se encuentran los producidos por los gases de escape de los sistemas de combustión, tanto de fuentes fijas (plantas de potencia) como de fuentes móviles (medios de transporte). La mezcla gaseosa emitida por las chimeneas de la industria o los caños de escape de los automóviles contiene óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados, óxidos de carbono y material particulado, entre otros; cuyas concentraciones relativas dependen del combustible quemado. Esta mezcla nociva para el medioambiente forma parte del conjunto de contaminantes gaseosos que originan el cambio climático de nuestro planeta.

Se han presentado muchas propuestas tendientes a mitigar la emisión de estos gases, pero muy pocas han tenido éxito en cuanto al aspecto económico. Sin embargo, la Reducción Catalítica Selectiva con hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno ha sido uno de los métodos de interés tecnológico que aún sigue en vías de optimización.

En este marco, en esta Tesis se presentaron los resultados experimentales con el objetivo de desarrollar catalizadores en base a zeolitas modificadas con indio para la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de NO_x con metano (RCS- NO_x). Se sintetizaron catalizadores In-Hzeolita mediante diferentes métodos de preparación y con diferente carga de especie activa sobre Mordenita y ZSM5. Además, con el fin de promover tanto la actividad como la selectividad y estabilidad de los mismos, se estudió el efecto sobre el desempeño catalítico del sistema monometálico In-Hzeolita del agregado de un segundo elemento como paladio y lantano. Las conclusiones que se detallan a continuación surgen de un trabajo experimental exhaustivo que consistió en la evaluación catalítica de las formulaciones sintetizadas en un sistema de flujo continuo y en la aplicación de diferentes técnicas de caracterización

fisicoquímica para analizar las especies presentes en los sólidos y su influencia en el mecanismo de reacción.

1. CONCLUSIONES GENERALES

El indio intercambiado en zeolita, junto con oxoespecies dispersas del tipo In_xO_y son las especies que contribuyen a la actividad para la RCS- NO_x de los catalizadores tipo In-HMOR e In-HZSM5. Mediante la aplicación de variadas técnicas de caracterización estas especies se detectaron en todos los catalizadores preparados pero con diferentes cantidades relativas que dependen de la carga de indio, del método de preparación y de la naturaleza zeolítica del soporte.

En los catalizadores $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ preparados mediante IRES se observó mediante experiencias de desorción a temperatura programada de NO (TPD-NO) que cuando mayor es la capacidad del sólido de formar NO_2 , mayor es la conversión de NO a N_2 obtenida en los tests catalíticos. Esta capacidad depende de la cantidad relativa de especies $(\text{InO})^+$ intercambiadas y de oxoespecies dispersas (In_xO_y). La detección del tipo de especies junto con su cuantificación fue posible por la aplicación de técnicas de caracterización como TPR- H_2 , FTIR-CO y TPD-NO.

Para los catalizadores preparados por intercambio iónico oxidativo (IIOx) de zeolitas impregnadas con indio, el tratamiento a 500 °C en aire produce las especies intercambiadas $(\text{InO})^+$ en HMOR y HZSM5 y también otras fases In_xO_y muy dispersas. Sin embargo, a igualdad de carga de indio, la cantidad de especies intercambiadas aumenta cuando la calcinación se realiza a 700°C. Las experiencias de TPD de NO, indican que en todos los catalizadores el NO se oxida a NO_2 en posiciones diferentes de la estructura, y a dos temperaturas diferentes; y un tratamiento adicional a 700 °C aumenta la cantidad de fases dispersas y altamente reducibles como se muestra por TPR, mientras que los resultados SDTA nos permiten inferir que el nivel de intercambio aumenta con el contenido de indio del catalizador. Los sólidos tratados a 500 °C fueron activos para la RCS de NO_x con metano debido al intercambio parcial de

(InO)⁺. En tanto, las zeolitas tratadas a altas temperaturas aumentaron el nivel de reacción en estado sólido, lo que provocó una mejora en la conversión de NO_x. Sin embargo, la mayor cantidad de In_xO_y en In_x-HMOR conduce a una menor actividad de este catalizador, porque estas especies son más activas para la combustión de metano. Un mayor contenido de indio mejora aún más la conversión de NO_x en ambas zeolitas en concordancia con la generación de nuevos sitios (InO)⁺ y debido a la sinterización de las fases no selectivas In_xO_y que formaron In₂O₃. Este In₂O₃ segregado no tuvo ningún efecto perjudicial sobre la actividad catalítica.

Cuando los catalizadores In_x/Hzeolita (In: 0,5; 2,0 y 4,0 %) preparados mediante impregnación húmeda con In(NO₃)₃ se estudiaron para la RCS-NO_x, se observó que el catalizador más activo resultó In_{2,0}/HZSM5. La caracterización de todos los sólidos mediante adsorción de CO confirmó el intercambio de la especie (InO)⁺ en todos los casos y mediante reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂) sobre In_{2,0}/HZSM5 se confirmó la presencia mayoritaria de dicha especie además de especies In_xO_y dispersas y de variada interacción con la estructura, al igual que en In_{0,5}/HZSM5. La actividad catalítica levemente superior de In_{2,0}/HZSM5 estaría relacionada con una mayor cantidad de especies activas. Por el contrario, el catalizador In_{4,0}/HZSM5 presentó una actividad un poco menor, lo que se relacionaría con la presencia de fases poco dispersas como se observó por TPR.

En base a los resultados obtenidos con los catalizadores In-Hzeolita estudiados en el capítulo 3, se puede concluir que la incorporación de indio al soporte zeolítico fue más adecuada en las técnicas que consistieron en una impregnación húmeda respecto a la de IRES. Los catalizadores preparados mediante IIOx mostraron una alta actividad catalítica en comparación a los preparados por IRES indicando que el intercambio y la generación de especies activas fue más efectiva por este método y los niveles de conversión de NO a N₂ fueron superiores en dichos catalizadores. Por otro lado, los sólidos preparados por impregnación húmeda y posterior tratamiento de reducción-oxidación fueron muy activos para la RCS de NO aunque el tiempo de residencia utilizado en los tests catalíticos fue mayor (menor GHSV).

Por otra parte, se estudió el efecto de la adición de Pd a los catalizadores $\text{In}_{3,42}/\text{HMOR}$ e $\text{In}_{6,84}/\text{HMOR}$ preparados mediante intercambio iónico reductivo en estado sólido (IRES). Para bajas cargas de indio, $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$, la presencia de 0,5% en peso de Pd resultó en una pequeña disminución en la actividad catalítica. Para mayores cargas de indio, $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$, la adición de Pd generó un aumento en la actividad catalítica, que resultó más pronunciado después de cierto tiempo en reacción a 500 °C. Los experimentos de TPR indicaron que la mayoría del indio está bajo la forma de $(\text{InO})^+$ mientras que mediante adsorción de CO como molécula sonda para el análisis con FTIR se detectó la presencia de especies Pd^+ y Pd^{2+} , y alguna formación de Pd^0 generado durante la exposición al CO y/o después de la reducción con hidrógeno. Las interacciones Pd-In en las muestras bimetalicas están relacionadas a la movilidad de Pd, dando lugar a la migración hacia los sitios de baja accesibilidad en el caso de la muestra $\text{PdIn}_{3,42}/\text{HMOR}$, y la presencia de entidades Pd-In que están disponibles para el medio de reacción en el caso de la muestra $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$. Estas características de las muestras modifican las interacciones con las moléculas de NO_x durante la reacción. La adsorción de NO seguida por FTIR muestra las señales más intensas para el catalizador bimetalico con mayor contenido de In. Estas señales corresponden a especies nitrato/nitrito relacionadas con la presencia de cationes Pd^{2+} y NO_2 adsorbido en sitios $(\text{InO})^+$. El equilibrio entre estas especies da lugar a una relación NO_2/NO máxima observada en los experimentos de TPD de NO para $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$, que se correlaciona con la alta actividad de esta muestra.

El estudio mediante DRIFTS *in situ* de los catalizadores In/Hzeolita y PdIn/Hzeolita nos permitió proponer un mecanismo de reacción basados en la caracterización y evaluación de los sólidos. Se determinó que los iones nitrosonio $(\text{NO})^+$ se pueden formar mediante dos procesos diferentes sobre In/Hzeolita. Uno de ellos procede con la participación de los protones de la zeolita (H^+Z^-), mientras que el otro involucra a los sitios activos $(\text{InO})^+$. Este último proceso conduce a la formación simultánea de las especies NO^+ y NO_3^- . Sólo las especies nitrato pueden oxidar el metano para generar intermediarios activos para la RCS de NO. Estos intermediarios activos reaccionan entonces,

muy probablemente, con el NO^+ para generar N_2 . También se detectó que la actividad para la combustión de metano está relacionada con la densidad de In intercambiado en la matriz zeolítica.

Mediante el seguimiento de las especies de reacción sobre el catalizador $\text{PdIn}_{6,84}/\text{HMOR}$ pudo sugerirse que el efecto promotor del paladio se relaciona con la acción conjunta de $(\text{InO})^+$ y de sitios Pd^{n+} . Por un lado, la presencia de Pd conduce a una mayor concentración de In-nitrato, que es altamente reactivo con el metano y por el otro, los sitios redox $\text{In}^+ / (\text{InO})^+$ previenen la transformación de las especies nitrosilo en los sitios de Pd a especies isocianato y nitrilo menos reactivas.

El estudio de actividad y estabilidad hidrotérmica de los catalizadores $\text{In}_{0,5}/\text{Hzeolita}$ y $\text{LaIn}_{0,5}/\text{Hzeolita}$, en donde el indio fue incorporado mediante impregnación húmeda y posterior tratamiento reductivo-oxidativo y el lantano mediante intercambio iónico en solución, mostró que la adición de lantano no produjo un efecto promotor claro sobre la actividad y estabilidad de los mismos y que los sólidos preparados sobre HZSM5 son más indicados que aquellos sintetizados sobre HMOR. El sólido bimetálico más promisorio desde el punto de vista de la actividad catalítica, la selectividad y la resistencia hidrotérmica resultó ser $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$. Mediante adsorción con CO y posterior análisis FTIR sobre $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ se dedujo la presencia de la especie $(\text{InO})^+$ y se observó la señal correspondiente a CO adsorbido sobre La^{3+} intercambiado. La presencia simultánea de In y La en $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ no muestra una diferencia apreciable de las señales de CO correspondientes observadas en los sólidos $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ y $\text{La}/\text{HZSM5}$, sugiriendo que no existe interacción entre ambos cationes intercambiados. Mediante el estudio de la región de los OH por FTIR de los sólidos $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM5}$ e $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM5}$ se pudo inferir que cuando dichos sólidos son sometidos al test de resistencia hidrotérmica, el agua no genera una desaluminización apreciable en los mismos, lo que sustenta su buena estabilidad en condiciones húmedas de reacción.

Con el trabajo experimental desarrollado en esta Tesis fue posible cumplir con los objetivos generales originalmente planteados. Se sintetizaron catalizadores zeolíticos mono y bimetálicos mediante diferentes técnicas y se determinó, en

base a los resultados catalíticos, su efectividad para la conversión de NO a N₂. Se lograron resultados alentadores respecto a la estabilidad de los sólidos en condiciones de reacción en presencia de vapor de agua. Se logró que durante los tests de resistencia hidrotérmica (25 h en reacción a 500 °C), la conversión se mantenga casi invariante, lo que representa un paso importante para la implementación de estos catalizadores a sistemas reales de operación. El éxito de esta promisorio metodología de eliminación de NO a través de su reducción catalítica selectiva con metano tendría un alto impacto en la búsqueda permanente de mitigar los efectos nocivos generados durante los procesos de combustión.

CAPÍTULO 7: ACTIVIDADES FUTURAS

ACTIVIDADES FUTURAS

La reducción catalítica selectiva de NO_x con metano sobre catalizadores PdIn/Hzeolita es un método prometedor para reducir las emisiones de NO_x . Para la implementación práctica de estos sólidos, deben tenerse en cuenta los problemas de caída de presión y de transferencia de energía y de masa que surgen cuando se realiza el escalado de los sistemas de laboratorio. Por eso, una de las actividades que resulta de interés es incorporar estas formulaciones en polvo a reactores estructurados tipo monolitos o esponjas, con los que se lograrían salvar las dificultades mencionadas. Se estudiarán los efectos de las variables de síntesis sobre la eficiencia y calidad de la fase activa en los diferentes sustratos y se evaluarán en condiciones cercanas a las reales (GHSV, temperatura y contenido de agua). Por otro lado se aplicarán las técnicas de caracterización disponibles en nuestros laboratorios y aquellas que se puedan aplicar por la colaboración de otros grupos, para estudiar las especies presentes y su relación con la actividad catalítica.

También resulta interesante avanzar en el estudio de la estabilidad hidrotérmica de los sólidos que resultaron activos. En particular, los catalizadores PdIn/Hzeolita y LaPdIn/Hzeolita sobre mordenita, ya que este soporte arrojó menor estabilidad que HZSM5.

Por otro lado, se han realizado experiencias exploratorias, en sistemas PdIn/Hzeolita y Pd/Hzeolita, sobre la incorporación de hidrógeno en la corriente de gases alimentados. La presencia de este agente reductor podría ampliar el rango de temperaturas efectivo para la conversión de NO a N_2 . Se busca extender la actividad de los catalizadores a temperaturas inferiores a los 300-350 °C donde la actividad del metano es muy baja para la reducción del NO. Se estudiará la alimentación simultánea de ambos agentes reductores (metano e hidrógeno) y también el suministro de los mismos por separado. El análisis se centrará en los catalizadores PdIn/Hzeolita estudiados en el capítulo 4.

ANEXO

PUBLICACIONES

Los estudios llevados a cabo durante el transcurso de la Tesis dieron lugar a la generación de diversos trabajos, algunos de los cuales fueron publicados en revistas de alcance internacional y otros fueron editados en actas de congresos de carácter nacional e internacional. A continuación se detallan los mismos.

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES CON REFERATO

Hernán Decolatti, Hanna Solt, Ferenc Lónyi, József Valyon, Eduardo Miró, Laura Gutierrez.

“The role of Pd–In interactions on the performance of PdIn-Hmordenite in the SCR of NO_x with CH₄”. *Catalysis Today* 172 (2011) 124–131.

Hernán P. Decolatti, Angel Martínez-Hernández, Laura B. Gutierrez, Gustavo A. Fuentes, Juan M. Zamaro.

“Characterization of dispersed indium species obtained by thermal treatment of In-NH₄-zeolites and their impact on the SCR of NO_x”. *Microporous and Mesoporous Materials* 145 (2011) 41-50.

Ferenc Lónyi, Hanna E. Solt, József Valyon, Hernán Decolatti, Laura B. Gutierrez, Eduardo Miró.

“An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In,H- and In,Pd,H-zeolite catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 133–142.

**CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y SIMPOSIOS INTERNACIONALES
PUBLICADOS EN ACTAS CON REFERATO**

H. Decolatti, S. Irusta, E. Miró, L. Gutierrez.

“Efecto sinérgico de Pd e In en catalizadores PdIn-Hmordenita para la RCS de NO_x con CH₄”. SECAT 2011. Zaragoza. España.

H. Decolatti, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, A. Boix, L. Gutierrez.

“Reducción catalítica selectiva de NO con CH₄ en monolitos de PdInzeolita”. SECAT 2011. Zaragoza. España.

Hernán Decolatti, Ferenc Lónyi, Hanna Solt, Eduardo Miró, Laura Gutierrez.

“Characterization of Pd and In species in PdInH-mordenite for the SCR of NO_x with methane”. 5th International FEZA Conference 2011. Valencia. España.

Hernán Decolatti, Ferenc Lónyi, R. Magdolna Mihályi, József Valyon, Alicia Boix, Laura Gutierrez.

“Study of PdIn-zeolite catalysts by XPS and TEM-EDX”. 5th International FEZA Conference 2011. Valencia. España.

Hernán Decolatti, Ferenc Lónyi, Hanna Solt, Eduardo Miró, Laura Gutierrez.

“The effect of Pd-In interactions in a mordenite framework upon NO_x SCR with methane”. 16TH INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE JOINT WITH THE 7TH INTERNATIONAL MESOSTRUCTURED MATERIALS SYMPOSIUM 2010. Sorrento. Italy.

H. Decolatti, E. Miró, L. Gutierrez.

“Reducción catalítica selectiva de NO_x con CH₄ sobre catalizadores PdIn-Hmordenita”. XXII CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATALISIS 2010. Concon. Chile.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y SIMPOSIOS NACIONALES PUBLICADOS EN ACTAS CON REFERATO

Hernán Decolatti, Leandro Fernández, Eduardo Miró, Laura Gutierrez.

“Caracterización y evaluación de catalizadores PdInH-mordenita para la RCS de NO_x con CH₄”. XVII Congreso Argentino de Catálisis 2011. Salta.

Hernán Decolatti, Ferenc Lónyi, R. Magdolna Mihályi, József Valyon, Alicia Boix, Laura Gutierrez.

“Preparación de catalizadores monolíticos PdIn-zeolita. Caracterización mediante XPS, TEM y EDX”. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica 2011. Córdoba.

Hernán Decolatti, Leandro Fernandez, Eduardo Miró, Laura Gutierrez

“Caracterización de especies superficiales por adsorción de CO sobre catalizadores PdIn-mordenita. Efecto de la relacion Pd/In en la RCS de NO_x con CH₄”. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica 2011. Córdoba.

H. Decolatti, Eduardo Miró, L. Gutierrez.

“Interacción Pd-In en catalizadores para la reducción catalítica selectiva de NO_x”.

XXVIII Congreso Argentino de Química y 4to. Workshop de Química Medicinal. 2010. Buenos Aires.

H. Decolatti, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez.

“Estudio del efecto de paladio sobre InH-mordenita para la reducción catalítica selectiva de NO_x con CH₄”. Presentado en XVI Congreso Argentino de Catálisis 2009. Buenos Aires.

Hernán Decolatti, Eduardo Miró, Laura Gutierrez.

“Catalizadores PdIn-mordenita para la reducción catalítica selectiva de NO_x con CH₄. Estudio de la interacción Pd-In”. Presentado en XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica 2009. Salta.

Hernán Decolatti, Leticia Gómez, Eduardo Miró, Laura Gutierrez

“Estudio de la adsorción de NO_x sobre catalizadores Pd-In,-Hmor para la reducción catalítica selectiva de NO_x”. Presentado en XXVII Congreso Argentino de Química 2008. San Miguel de Tucumán.