

Reducción de NO por CO en catalizadores Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃

NO reduction by CO on Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts

HUGO ARAUJO¹, DIXO HERNÁNDEZ¹, JEANNETTE ZÁRRAGA¹, DORA FINOL¹, VICTOR FERRER¹, FRANCISCO DOMÍNGUEZ^{1,2,*}

¹ Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela.

² Centro de Investigación, Estudios y Desarrollo en Ingeniería (CIEDI), Universidad de las Américas, Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias, Quito, Ecuador.

* fdominguez@fing.luz.edu.ve, francisco.dominguez@udla.edu.ec

RESUMEN

Se evaluó el sistema Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ para la reacción de reducción de NO por CO. Los soportes y catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente, con cargas de Ga₂O₃ de 1, 10 y 40% p/p y 0.5% p/p de Pt, respectivamente. La caracterización incluyó XRF, fisisorción de N₂, FTIR de CO adsorbido y TPR. La reacción se efectuó en condiciones estequiométricas (NO/CO=1) desde temperatura ambiente hasta 700 °C. Los resultados de fisisorción de N₂ indican que el aumento de la carga de galia disminuye considerablemente el área superficial, mientras que el Pt no provocó un descenso significativo. La interacción del CO con el Pt metálico determinada por FTIR, es principalmente lineal y la galia modifica las características de dicha interacción por la posible presencia de agregados PtGa. Los perfiles de TPR comprobaron que la galia se reduce a altas temperaturas y que el Pt cataliza dicha reducción hacia menores temperaturas, probablemente vía *spillover*. La evaluación de la actividad catalítica indicó que se obtiene un mejor desempeño catalítico a mayor carga de galia, destacándose la muestra Pt40GaAl, con conversiones totales de NO y rendimientos hacia N₂ cercanos a 100% a temperaturas mayores de 400 °C, así como también una temperatura de *light off* de 346 °C.

Palabras Claves: FTIR-CO, galia, platino, reducción de NO, TPR.

ABSTRACT

Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ catalytic system was evaluated for NO reduction by CO. The supports and catalysts were prepared by incipient wetness impregnation, with loadings of 1, 10 and 40% %Wt of Ga₂O₃ and 0.5% %Wt Pt, respectively. The characterization included XRF, N₂ physisorption, FTIR of adsorbed CO, and TPR. The reaction was carried out at stoichiometry ratio (NO/CO=1) from room temperature up to 700 °C. Through N₂ physisorption it was determined that the addition of galia decreases considerably the surface area, while Pt didn't cause a significant decrease on it. The interaction between CO and metallic Pt determined by FTIR is mainly linear and galia modifies the characteristics of that interaction because of the presence of PtGa aggregates. TPR profiles proved that galia reduces at high temperatures and that Pt catalyzes that reduction to lower temperatures, probably via *spillover*. The evaluation of the catalytic activity indicated that it was obtained a better catalytic performance at higher galia loadings, standing out the Pt40GaAl sample, with a total NO conversion and N₂ yields close to 100% at temperatures above 400 °C, and a *light off* temperature of 346 °C.

Keywords: FTIR-CO, galia, NO reduction, platinum, TPR.

INTRODUCCIÓN

El incremento en la concentración de CO₂, CH₄, NO_x, H₂O y O₃ en la atmósfera genera una perturbación en el balance energético de la tierra, provocando sensibles variaciones en la temperatura de la misma, explicándose de esta manera el fenómeno del ca-

lentamiento global [1]. Este aumento es consecuencia del uso excesivo de combustibles fósiles a nivel industrial y de transporte, siendo este último la principal fuente de emisiones en la actualidad. Los distintos óxidos de nitrógeno como el óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) y el dióxido de nitrógeno NO_2 se denotan genéricamente como NO_x . El NO es un gas incoloro e inodoro producto de la combustión a altas temperaturas de combustibles fósiles en plantas de generación de energía y en automóviles. En estos sistemas la combustión incompleta del hidrocarburo da origen también a la formación de monóxido de carbono (CO), el cual es un gas inodoro, incoloro y altamente tóxico [2]. Para la reducción de NO se ha propuesto el sistema Ga_2O_3/Al_2O_3 como un catalizador que es capaz de proporcionar una buena actividad catalítica para llevar a cabo dicha reacción a altas temperaturas; ya que ha dado buenos resultados comparado a catalizadores soportados sobre sólidos mesoporosos y zeolíticos. Sin embargo, el rápido avance de la tecnología obliga a que el desempeño de estos catalizadores sea mejorado continuamente [3]. Por otra parte existen estudios que proponen el uso de metales nobles como el Pt para la reducción catalítica de NO, no obstante hasta ahora sistemas como Pt/Al_2O_3 no han demostrado ofrecer las propiedades catalíticas idóneas para la reducción de estas emisiones. Es conocido que el Pt es un metal muy activo en un amplio rango de temperaturas moderadas, logrando reducir la ventana operacional de los catalizadores [4]; por lo cual, presenta un gran potencial que aún no se ha explotado. El agente reductor también cumple un papel importante en la reducción catalítica del NO, utilizándose comúnmente hidrocarburos como CH_4 , C_2H_4 , entre otros; simulando las condiciones de reacción reales bajo las cuales ocurre esta reacción. Por consiguiente el CO es un agente reductor factible para llevar a cabo el estudio de la reacción de reducción de NO ya que no solo está en mayor proporción en los gases de combustión sino que también conllevaría a su oxidación, disminuyendo así las emisiones del mismo [5].

El objetivo de esta investigación fue evaluar el sistema $Pt/Ga_2O_3/Al_2O_3$ en la reducción de NO por CO, para lo cual se llevó a cabo la reacción en condiciones estequiométricas ($NO/CO=1$) y se determinaron las curvas de *light off* para los distintos catalizadores preparados desde temperatura ambiente ($25^\circ C$) hasta $700^\circ C$. Se realizaron pruebas de caracterización como XRF, fisisorción de N_2 , FTIR de CO, y TPR; y se cotejaron los parámetros fisicoquímicos obtenidos mediante dichas pruebas con la actividad catalítica.

PARTE EXPERIMENTAL

La $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar) fue previamente triturada y tamizada a un tamaño de partícula de 60-80 mesh y calcinada a $700^\circ C$ por 4 h. El soporte Ga_2O_3/Al_2O_3 fue preparado por impregnación de la $\gamma-Al_2O_3$ con la cantidad suficiente de solución acuosa de $Ga(NO_3)_3$ 1 M para obtener cargas de 1, 10 y 40% p/p de Ga_2O_3 , posteriormente fue calcinado a $700^\circ C$ por 4 h. Las muestras de Pt/Al_2O_3 y $Pt/Ga_2O_3/Al_2O_3$ se prepararon por impregnación del soporte correspondiente con una solución acuosa de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0.1 M para obtener un contenido de Pt de 0.5% p/p. Todas las muestras fueron secadas en una estufa a $120^\circ C$ durante toda la noche para luego ser calcinadas a $600^\circ C$ por 2 h.

El análisis químico de las muestras se realizó mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) utilizando un espectrómetro dispersivo de energía de alta sensibilidad SHIMADZU EDX-700HS con una fuente de rayos X de Rh operando a 50 KeV.

Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010 para determinar el área superficial específica de las muestras preparadas, siguiendo el método de BET. 0.100 g de muestra fueron secadas a 150 °C por 2 h en alto vacío antes del análisis.

Los perfiles de TPR se obtuvieron en un reactor de lecho fijo de cuarzo en forma de U acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (0.100 g) se secó a 120 °C en un flujo de Ar (30 ml/min) por 1 h. Luego de enfriar hasta temperatura ambiente, se calentó en un flujo de 5% H₂/Ar (30 ml/min) hasta 850 °C con una tasa de 10 °C/min.

Los espectros de FTIR de CO adsorbido fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu modelo IR Prestige-21 de un sólo haz, equipado con un detector de alta sensibilidad MCT (Hg-Cd-Te) en un rango de 2300-1000 cm⁻¹ (resolución 2 cm⁻¹). Las muestras fueron comprimidas en pastillas auto-soportadas (aprox. 20 mg/cm²) las cuales fueron introducidas en un portamuestra de cuarzo acoplado a la celda infrarroja. Antes de la adsorción de CO, las pastillas se sometieron a un secado a 120 °C en un flujo de Ar (30 ml/min) por 1 h, seguido de una reducción en flujo de H₂ de 30 ml/min por 2 h a 550 °C. Finalmente, la pastilla se enfrió en Ar (30 ml/min) hasta temperatura ambiente. Concluido el tratamiento, se tomó el espectro después de saturar la muestra en flujo de CO durante 5 min y purgar 15 min en flujo de Ar.

La reacción de oxidación de NO por CO se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en un reactor de cuarzo de lecho fijo con 0.050 g de muestra. El mismo se sometió a un tratamiento de secado con un flujo de 30 ml/min de Ar por 1 h a 120 °C. Seguidamente, se redujo en un flujo de 30 ml/min de H₂ a 550 °C por 2 h con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y finalmente se llevó a temperatura ambiente en flujo de Ar. A continuación de este tratamiento se establecieron los flujos para la mezcla de reacción, los cuales fueron 3 ml/min de NO, 3 ml/min de CO y 6 ml/min de Ar como gas inerte, para obtener una relación de alimentación equimolar de NO y CO. El efluente del reactor fue analizado mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, utilizando una columna capilar de tamiz molecular de 5A y un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado al cromatógrafo para identificar el N₂ producto de la reacción y el NO y CO que no reaccionaron. Se procedió a realizar distintos pulsos al cromatógrafo a varias temperaturas en un rango de 25 a 700 °C a fin de determinar las curvas de *light off* de los catalizadores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química de las muestras analizadas por XRF y el área superficial S_{BET} se presentan en la Tabla 1. Los contenidos de galia (Ga₂O₃) en los catalizadores fueron ligeramente menores a los valores nominales para el caso de las cargas de 1% y 10% de galia, no así para el caso de 40% de galia, en el cual, la carga obtenida estuvo acorde a la concentración de galia esperada al preparar las muestras. En cuanto a la carga de Pt, los resultados estuvieron muy cercanos al 0.5% esperado.

El valor del área superficial obtenido para la Al₂O₃ fue 183 m²/g y se observa que en los catalizadores GaAl hubo una disminución progresiva del área superficial a medida que incrementó el contenido de Ga₂O₃. Esta tendencia aunque menos marcada, se mantuvo para las muestras que contienen Pt. Esta disminución se debe al bloqueo de los poros de la Al₂O₃ por la galia depositada. En investigaciones anteriores, se ha reportado que para catalizadores de Ga₂O₃/γ-Al₂O₃ calcinados con contenidos del 1 al 20 %p/p de Ga₂O₃, el área superficial

disminuyó muy levemente para bajos contenidos de galia (entre 1 y 5 %p/p), mientras que para mayores contenidos de Ga₂O₃ (entre 10 y 20 %p/p) fue observada una notable disminución en el área como consecuencia del taponamiento de los poros por causa de la Ga₂O₃ [6].

Tabla 1. Composición química, área superficial y Temperatura de *light off* (T₅₀) de los catalizadores.

Muestra	%Pt	%Ga ₂ O ₃	S _{BET} (m ² /g)	T ₅₀ (°C)
Al ₂ O ₃	-	-	183	544
1GaAl	-	0.63	173	540
10GaAl	-	8.54	170	458
40GaAl	-	40.08	130	443
PtAl	0.47	-	178	447
Pt1GaAl	0.48	0.63	175	446
Pt10GaAl	0.40	8.54	165	445
Pt40GaAl	0.56	40.08	128	346

En los diagramas de TPR de las muestras con Ga₂O₃ (Figura 1A) se observan dos picos a altas temperaturas atribuidos a la reducción de las especies de galio, una señal de reducción principal cuyo máximo aparece luego de mantener el sistema isotérmico a 850 °C por 15 min y otra de menor intensidad con un máximo a 680 °C para las muestras 10GaAl y 40GaAl. En esta zona los iones Ga³⁺ son reducidos a Ga^{δ+} (donde δ<2) y el incremento en las intensidades de la señales se debe a un mayor consumo de hidrógeno producto de una mayor concentración de especies de Ga cuando la carga de galia aumenta. No es posible diferenciar entre la reducción de las especies hasta Ga¹⁺ o Ga⁰ mediante el análisis de TPR, ni se han podido discriminar las mismas en espectros de XPS debido al solapamiento de sus señales. Pese a esto se considera que es más probable la formación del subóxido de galio Ga₂O (Ga¹⁺) aún sin descartar la presencia de Ga metálico en la superficie debido a la elevada temperatura alcanzada durante la reducción (850 °C) [7].

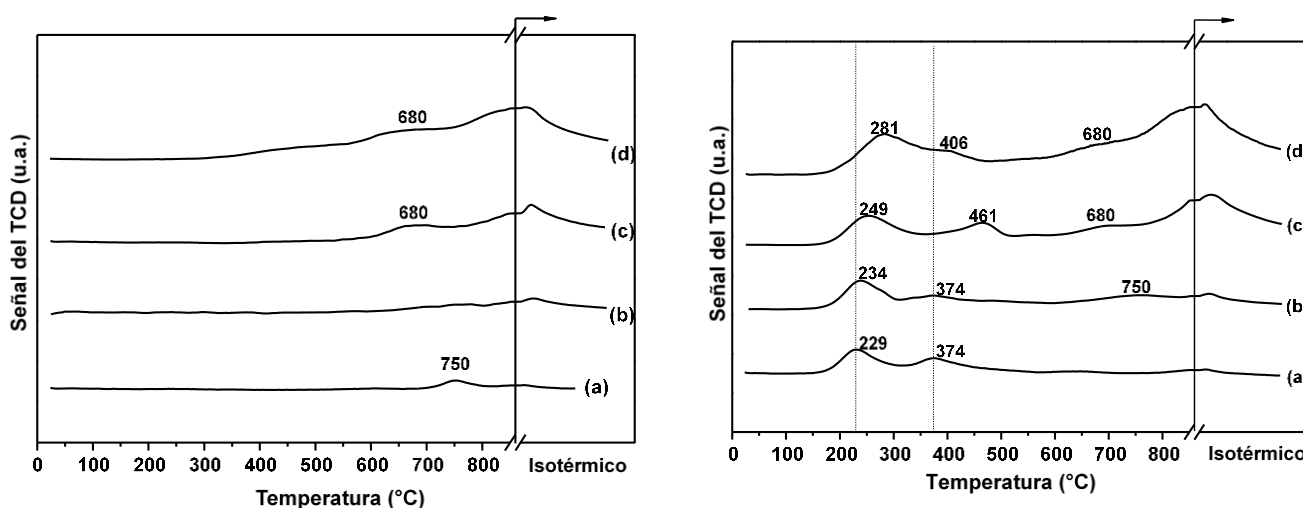


Figura 1. Perfiles de TPR de las muestras estudiadas. A: (a) Al, (b) 1GaAl, (c) 10GaAl, (d) 40GaAl. B: a) PtAl, b) Pt1GaAl, c) Pt10GaAl, d) Pt40GaAl.

Por otro lado, en los perfiles de reducción de los catalizadores de Pt soportado sobre $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 1B) se perciben dos zonas de reducción, la primera corresponde a dos picos para la reducción de los complejos de Pt oxiclорados. El primero, con máximos a temperaturas de 234, 249 y 281 °C para los catalizadores Pt1GaAl, Pt10GaAl y Pt40GaAl; respectivamente, corresponden a la reducción de especies de Pt oxiclорadas interaccionando con el soporte. Los máximos del segundo pico, observados a 374, 461 y 406 °C en las muestras Pt1GaAl, Pt10GaAl y Pt40GaAl, corresponden a la reducción de especies de Pt oxiclорadas interaccionando más fuertemente con el soporte [8]. La última zona de reducción para las muestras con galia está conformada por una señal amplia cuyo máximo aparece luego de mantener el sistema isotérmico a 850 °C con un hombro a 680 °C. Estas señales fueron asignadas a la reducción de la galia a altas temperaturas como fue descrito anteriormente.

En la Figura 2 se muestran los espectros de infrarrojo de CO adsorbido en condiciones de saturación para los catalizadores de Pt soportado. Se observan bandas correspondientes a ambas formas de adsorción del CO, tanto la lineal como la de puente. La forma de la banda de CO adsorbido en la región de 2100 y 2000 cm^{-1} indica que la distribución de las partículas de metal sobre la superficie es de forma no homogénea, ya que se reportado que dicha banda es aguda para distribuciones homogéneas y amplia para una distribución no homogénea [9]. Se aprecia como la intensidad de las bandas disminuye conforme aumenta el contenido de galia en los sólidos, llegando a desaparecer la banda atribuida a la interacción de CO tipo puente para la muestra Pt40GaAl. Otro efecto vinculado al contenido de galia, es el desplazamiento en la posición de ambas bandas de adsorción, de 2060 a 2042 cm^{-1} para la adsorción lineal y de 1825 a 1840 cm^{-1} para la banda de adsorción tipo puente. Este desplazamiento es interpretado como evidencia de cambios en las propiedades electrónicas del metal soportado. En distintas investigaciones se ha reportado que las especies Pt y Ga interactúan entre sí pudiendo dar origen a la formación de agregados PtGa, siendo ésta una posible causa de dichas modificaciones. Evidencias de la presencia de aleaciones PtGa también se describieron durante el análisis de los perfiles de TPR, al observarse la reducción simultánea de especies Pt y Ga en contacto íntimo [10]. Asimismo, este desplazamiento puede depender del grado de cobertura de la superficie y del tamaño de la partícula del metal [9].

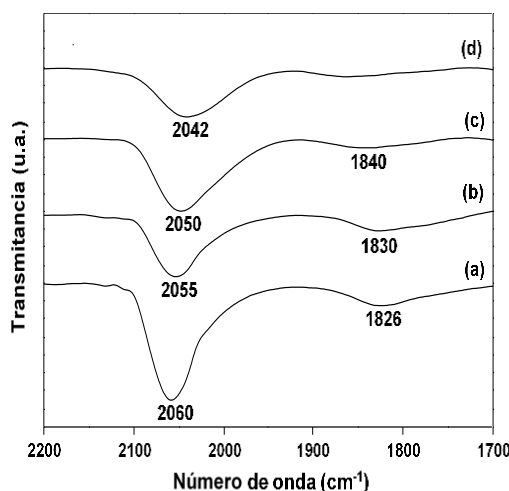


Figura 2. FTIR de CO adsorbido para las muestras: a) PtAl, b) Pt1GaAl, c) Pt10GaAl, d) Pt40GaAl

La actividad catalítica manifestada por el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha reportado en diversas investigaciones; en este caso se atribuye ésta actividad a la presencia de sitios activos para la reacción, conformados por cationes de Al^{3+} con propiedades de ácido de Lewis, los cuales son

expuestos en la superficie luego de los tratamientos de calcinación y reducción [11]. En un estudio posterior Shimizu y col. [12], señalan que el sistema galia-alúmina exhibe una alta conversión de NO debido a que la galia se encuentra altamente dispersa sobre la alúmina, determinando que las especies de galio superficiales estarían ubicadas en los sitios catiónicos de la alúmina interactuando fuertemente con la misma, atribuyendo la actividad catalítica para la reducción de NO por CH₄ a las especies superficiales tetracoordinadas GaO₄. Se ha establecido que los sitios activos para la reducción de NO son los cationes coordinativamente insaturados de Ga³⁺ y Al³⁺, los cuales poseen propiedades de ácidos de Lewis fuertes, por lo tanto una mayor concentración de los mismos implica más sitios activos disponibles que favorecen la reducción de NO.

El efecto de la adición de Pt al sistema Ga₂O₃/Al₂O₃ se refleja en el desplazamiento a menores temperaturas de la conversión total de NO en aproximadamente 100 °C para todas la muestras, en contraste con los sólidos sin Pt (Figura 3); la muestra más activa resultó ser la Pt40GaAl (T₅₀=346°C). Como está reportado extensamente en la literatura, el Pt es uno de los metales nobles más activos para la reacción de reducción de NO. Burch y Ramli [13] determinaron que el Pt soportado sobre alúmina puede ser más activo que otros metales nobles, bajo condiciones de reacción que comprenden una relación equimolar entre el NO y el agente reductor o en exceso de éste último. Las investigaciones iniciales realizadas acerca de los catalizadores Ga₂O₃/Al₂O₃ aseguraban que la galia posee una naturaleza no reductora, es decir, que los sitios de Ga siempre mantenían un estado de oxidación Ga³⁺; sin embargo, estudios posteriores lograron demostrar que la reducción de estas especies es posible a elevadas temperaturas, y es promovida a menores temperaturas vía *spillover* por la presencia de un metal noble como el Pt [3,6].

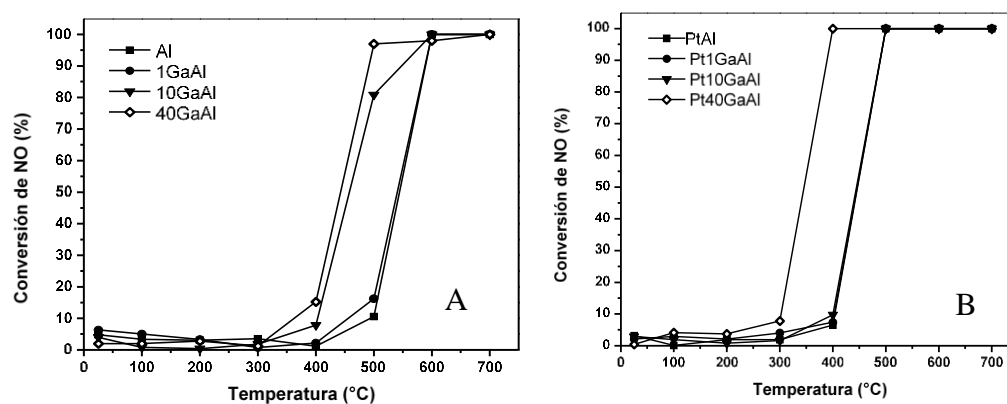


Figura 3. Curvas de % conversión de NO vs temperatura para la reducción de NO por CO (NO/CO=1) para los soportes (A) y catalizadores de Pt soportado (B)

En la literatura, reportes de temperaturas de *light off* no son habituales para los sistemas catalíticos estudiados en el presente trabajo. Es por ello que se hace referencia a la investigación realizada por Ferrer [14], quien para la reducción de NO por CO sobre catalizadores de tres vías, reportó una T₅₀ de 220 °C para una muestra 1.5%Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_x/SiO₂; pero con rendimientos hacia N₂ por debajo de 80%. Dicho valor de temperatura de *light off* es bastante menor al reportado para el catalizador más activo Pt40GaAl (346°C), sin embargo, los sólidos con galia presentan mayores rendimientos hacia N₂, los cuales son cercanos al 100%.

CONCLUSIONES

La adición de galia a la alúmina genera una disminución en el área superficial de la misma debido al taponamiento de los poros, efecto proporcional al contenido de galia impregnado. Las especies de galio superficiales son capaces de reducirse a elevadas temperaturas. La reducibilidad de dichas especies se ve favorecida con la presencia de Pt en las muestras por el efecto *spillover* de H₂. Las interacciones del CO con el Pt indicaron una modificación en las propiedades electrónicas del mismo, debido a la presencia de especies de galio en contacto íntimo. Además, ocurre una influencia geométrica por parte de la galia que debilita las interacciones de tipo puente. La muestra más activa fue la Pt40GaAl, registrando valores de conversiones totales de NO y rendimientos hacia N₂ cercanos al 100%, y una T₅₀ de 346 °C. La adición de 1% y 10% de galia no fue suficiente para mejorar las propiedades catalíticas del sistema, al ser su desempeño equivalente al del catalizador sin galia.

AGRADECIMIENTOS

Al CONDES-LUZ por el financiamiento parcial de este trabajo mediante el proyecto CC-0374-15.

REFERENCIAS

1. K.E. Trenberth, P.D. Jones, P. Ambenje, R. Bojariu, D. Easterling, A. Klein Tank, D. Parker, F. Rahimzadeh, J.A. Renwick, M. Rusticucci, B. Soden, P. Zhai. Observations: Surface and Atmospheric Climate Change. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007. Disponible en: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter3.pdf>. Fecha de consulta: 15/01/2014.
2. C. Zaror. Introducción a la Ingeniería Ambiental para la industria de pcesos, Chile, 2000. Pp. 3-15.
3. K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori. App. Cat. B: Environ.16 (1998) 319-326.
4. J. Li, J. Hao, L. Fu, T. Zhu, Z. Liu, X. Cui. App. Cat. A: Gen. 265 (2004) 43-52.
5. C. Scholz, B.Maes, M. de Croon, J. Schouten. App. Cat. A: Gen. 332 (2007) 1-7.
6. M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada. J. Cat.192 (2000) 137-148.
7. V. Kazansky, I. Subbotina, R. van Santen, E. Hensen. J. Cat. 227 (2004) 263-269.
8. H. Lieske, G. Lietz, H. Splinder, J. Volter. J. Cat. 81 (1983) 8-16.
9. A. Davydov. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
10. F. Domínguez. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia, 2010.
11. H. Hamada. Cat. Today 22 (1994) 21-40.
12. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori. J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1542-1549.
13. R. Burch, A. Ramli. App. Cat. B: Environ.15 (1998) 43-52.
14. V. Ferrer, D. Finol, R. Solano, A. Moronta, M. Ramos. J. Environ. Sci. 27 (2015) 87-96.