

Título de la Tesis: “Estudio comparativo de catalizadores de Pd/g-Al₂O₃ y Pd-Vox/g-Al₂O₃ para la eliminación de Nox”

Doctorado en Química

Autor: Neyertz, Claudia Amelia

Director: Ing. Carlos E. Gígola

Resumen

En los últimos años se ha incrementado el interés en promover las propiedades de los catalizadores de paladio para la eliminación de gases contaminantes como óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos sin combustionar. Una de las posibilidades en actual desarrollo es el agregado de promotores adecuados, entre los cuales se han evaluado CeO₂, La₂O₃, MoO₃, WO₃, etc.. El objetivo de esta tesis es analizar el efecto promotor del óxido de vanadio (VO_x) en la actividad del paladio para las reacciones anteriormente mencionadas, como se describe en el Capítulo I. Con dicho objetivo, se investigó la preparación, caracterización y actividad catalítica de varias muestras Pd-VO_x/γ-Al₂O₃. Los antecedentes bibliográficos desarrollados en el Capítulo II indican el escaso conocimiento de la performance del sistema Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ en reacciones que involucren estos contaminantes gaseosos.

Los catalizadores binarios Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ fueron preparados por fijación de paladio a partir de una solución en tolueno de Pd(AcAc)₂ sobre soportes modificados con distintas concentraciones de vanadio, VO_x/Al₂O₃. La fijación de vanadio se realizó por medio de una solución en tolueno de V(AcAc)₃ o una solución acuosa de NH₄VO₃ a pH igual a 4. La utilización de dichos precursores tuvo como fin evaluar una posible diferencia de especies de vanadio por involucrar diferentes reacciones de fijación. También se preparó un catalizador Pd/γ-Al₂O₃, por fijación de Pd(AcAc)₂ sobre γ-Al₂O₃. Los detalles de la preparación de las distintas muestras se presentan en el Capítulo III.

Si bien se prepararon varias muestras binarias sobre distintas γ-Al₂O₃, sólo se seleccionaron para su caracterización aquellas con un área superficial de 77 m²/g. La caracterización de las muestras se

Título de la Tesis: “Estudio comparativo de catalizadores de Pd/g-Al₂O₃ y Pd-Vox/g-Al₂O₃ para la eliminación de Nox”

Doctorado en Química

Autor: Neyertz, Claudia Amelia

Director: Ing. Carlos E. Gígola

realizó por quimisorción de H₂ (Pd_{exp}/Pd_{tot}), microscopía electrónica de transmisión (TEM), quimisorción de CO, consumo de O₂ a 300°C a partir de muestras reducidas y reducción a temperatura programada (TPR). La descripción de las distintas técnicas y los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo IV.

Estas técnicas no permitieron identificar en detalle las especies de VO_x soportadas en las muestras Pd-VO_x/γ-Al₂O₃, pero sí distinguir diferencias de acuerdo al precursor y a la concentración de vanadio, y determinar sus efectos sobre el paladio. Primeramente, se determinó que la concentración de paladio en las muestras aumentaba con el tenor de vanadio. Sin embargo, la concentración de paladio expuesto (Pd_{exp}/Pd_{tot}) indicó un aumento del tamaño de partícula de paladio sobre los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃. Los resultados de TEM demostraron que no existe efecto de decoración de vanadio sobre las partículas de paladio en muestras previamente reducidas. Los ensayos TPR señalaron una menor temperatura de reducción del vanadio en los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ respecto a los VO_x/γ-Al₂O₃, verificando la presencia de interacción paladio-vanadio. Por otra parte, se determinó que en los catalizadores preparados con NH₄VO₃ se presenta una cierta fracción de paladio inactivo a los procesos redox.

La relación O/Me obtenida durante el estudio de consumo de O₂ indicó la presencia de diferentes especies de vanadio. El valor de esta relación está principalmente determinado por la contribución del vanadio, debido a la baja concentración de paladio en los catalizadores binarios. Se obtuvieron relaciones O/Me cercanas a 0.5, que indican la presencia preponderante de dímeros de vanadio. Sin embargo, en los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ preparados con NH₃VO₄ las relaciones O/Me superiores a 0.5 denotaron la presencia de otras especies, como por ejemplo oligómeros o una pequeña concentración de V₂O₅. La presencia de V₂O₅ fue verificada por la disminución de la relación O/Me cuando un catalizador Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ de gran concentración de vanadio preparado

Título de la Tesis: “Estudio comparativo de catalizadores de Pd/g-Al₂O₃ y Pd-Vox/g-Al₂O₃ para la eliminación de Nox”

Doctorado en Química

Autor: Neyertz, Claudia Amelia

Director: Ing. Carlos E. Gígola

con precursor inorgánico se lavó con una solución diluida de NH₄OH. De acuerdo a la bibliografía, el lavado permite la eliminación de estas especies débilmente ligadas al soporte.

En conclusión, pudo afirmarse que la concentración de vanadio y su precursor determina el tipo de interacción que se genera con el metal noble. A bajas concentraciones, la principal interacción es Pd-Al₂O₃ y Pd-dímero. A medida que la concentración de vanadio aumenta, la interacción Pd-dímero comienza a prevalecer, pudiendo llegar a formarse Pd-V₂O₅ con precursor inorgánico y alto tenor.

Los estudios de actividad del catalizador Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ se realizaron analizando el efecto sobre la actividad catalítica de distintas concentraciones de vanadio. Los resultados obtenidos se compararon con un catalizador Pd/γ-Al₂O₃ y los respectivos monometálicos de vanadio.

La actividad y selectividad de los catalizadores binarios se investigó por medio de las siguientes reacciones: descomposición de NO, reducción de NO con CO, combustión de CH₄ y reacción de NO-CH₄-O₂. Estas se presentan en el Capítulo V, Sección 1 a 4. Para las distintas reacciones se analizó el efecto del pretratamiento, el tiempo de reacción, la velocidad espacial (GHSV) y la temperatura.

La descomposición de NO (Capítulo V-1) se estudió sobre muestras reducidas, a baja velocidad espacial (GHSV de 10380 h⁻¹) y a 300°C. Esta reacción demostró que la interacción paladio-vanadio mejora la actividad del catalizador Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ respecto a los monometálicos. Si bien todas las muestras presentan desactivación en el tiempo por oxidación, se observó un aumento de la conversión y del tiempo de actividad con la concentración de vanadio.

La reducción de NO con CO se presenta en el Capítulo V-2. Las experiencias a 300°C señalaron un efecto de la GHSV en la capacidad promotora de vanadio para la formación de N₂. Una baja GHSV (16000 h⁻¹) favorece la selectividad en muestras binarias, principalmente en las preparadas con V(AcAc)₃, posiblemente debido a la mayor reducción de N₂O. Si, por otro lado, el

Título de la Tesis: “Estudio comparativo de catalizadores de Pd/g-Al₂O₃ y Pd-Vox/g-Al₂O₃ para la eliminación de Nox”

Doctorado en Química

Autor: Neyertz, Claudia Amelia

Director: Ing. Carlos E. Gígola

efecto del vanadio sobre la selectividad se pierde al incrementar la GHSV a 95500 h⁻¹, pasando el paladio a ser la principal especie activa. El incremento de la temperatura a 450°C no mejora la actividad del catalizador Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ respecto al Pd/γ-Al₂O₃.

En la combustión de CH₄ (Capítulo V-3) se observó un marcado efecto negativo del vanadio sobre la actividad del paladio, producido por la interacción entre ambos. Los ensayos de esta reacción a GHSV de 48000 h⁻¹ y 300°C involucraron tres mezclas reactivas CH₄-O₂: estequiométrica, pobre (oxidante) y rica (reductora). El estudio con distintas relaciones CH₄/O₂ demostró una mayor diferencia de conversión entre el catalizador Pd/γ-Al₂O₃ y los binarios Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ en la mezcla oxidante que en la mezcla reductora, indicando un fuerte efecto de la concentración de O₂. Los resultados demostraron una fuerte influencia del tenor de vanadio, siendo nula la conversión para monocapa del mismo sobre el soporte. Por otra parte, no se observó efecto del pretratamiento a concentraciones de vanadio elevadas pero menores a monocapa.

El estudio de combustión de CH₄ en mezcla estequiométrica en función de la temperatura (de 250 a 490°C) determinó que la misma no incrementa la actividad de los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ respecto al Pd/γ-Al₂O₃.

En todos los casos analizados, el catalizador de Pd/γ-Al₂O₃ siempre es más activo que el Pd-VO_x/γ-Al₂O₃. Se postula que el vanadio afectaría las propiedades redox del paladio y/o su capacidad de reestructuración en mezcla reactiva.

El efecto inhibitorio en la combustión de CH₄ para los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ permitió pensar en la existencia de un efecto promotor del vanadio para la reducción selectiva de NO con CH₄ en presencia de O₂. La reacción se analizó en función de la temperatura (250 a 490°C) y en mezcla estequiométrica. Al contrario de lo esperado, los resultados obtenidos indicaron una mayor proporción de combustión de CH₄ que de reducción selectiva, tanto en el catalizador Pd/γ-Al₂O₃

Título de la Tesis: “Estudio comparativo de catalizadores de Pd/g-Al₂O₃ y Pd-Vox/g-Al₂O₃ para la eliminación de Nox”

Doctorado en Química

Autor: Neyertz, Claudia Amelia

Director: Ing. Carlos E. Gígola

como en las muestras Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ (Capítulo V-4). En catalizadores binarios de bajo tenor de vanadio, la temperatura provoca una activación del paladio, sin mejorar la actividad para un cubrimiento total. Por otra parte, se observa una leve mejora en la selectividad a formación de N₂ considerando el CH₄ reaccionado para catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ con tenores de vanadio cercanos a monocapa.

Las principales conclusiones de esta tesis se presentan en el Capítulo VI. En este capítulo se resumió el efecto de la presencia de distintas interacciones paladio-vanadio en los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃. Por otra parte, se concluyó que en todas las reacciones estudiadas a altas velocidades espaciales, condición de operación típica de catalizadores comerciales, la modificación con vanadio no mejora las propiedades catalíticas del paladio.