

Título de la Tesis: "Reducción de NO con CO sobre catalizadores de Pd, Pd-V y Ce-Pd. Identificación de especies adsorbidas y en fase gas mediante espectroscopía FTIR."

Magister en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio Omar

Directores: Ing. Carlos Gigola - Dr. Miguel Dario Sanchez

Resumen

A lo largo del tiempo, con el incremento de la población mundial y la necesidad de producción de mas energía para satisfacer las necesidades del día a día, ha habido un creciente interés a nivel mundial por encontrar soluciones al problema de la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x), y otros residuos gaseosos, en fuentes móviles y estacionarias ya que estos gases son contaminantes atmosféricos que contribuyen a la formación de la lluvia ácida y de la niebla tóxica fotoquímica.

La aplicación de los catalizadores de tres vías ha permitido controlar con éxito la emisión de gases de escape de motores que consumen naftas como combustible. La actual generación de estos catalizadores usa principalmente Pd como metal activo para las reacciones de oxidación y reducción, recurriéndose al agregado de promotores para aumentar su eficiencia en la eliminación de NO_x en condiciones oxidantes y en la operación a baja temperatura.

La reducción de NO_x con CO es una de las principales reacciones que tiene lugar sobre los mencionados catalizadores, recurriéndose al agregado de óxidos reducibles como Cu, Cr, MoO_x , La_2O_3 y principalmente CeO_x para aumentar su efectividad. El notable aumento de la velocidad de reacción con el agregado de CeO_x se ha atribuido a un aumento de la capacidad de disociación del NO, como así también a la mayor activación del CO, resultante de la interacción Pd-Ce. Por lo tanto, la localización del Ce con relación al Pd, es un tema de considerable importancia.

La influencia del Ce y el V en la actividad, selectividad y estabilidad del Pd para la reacción $\text{NO} + \text{CO}$ a 300°C ha sido motivo de estudio en esta tesis. Para este trabajo se han preparado catalizadores con cargas de Pd y Ce inferiores al 1 %, agregando el promotor al catalizador Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la influencia del V se ha estudiado sobre una muestra donde el Pd fue incorporado a una alúmina dopada previamente con el promotor. En la caracterización de las muestras frescas y usadas hemos aplicado las técnicas de AA, ICP, quimisorción de H_2 , TEM, XPS, TPR y FTIR de CO y NO adsorbido.

En general, los estudios publicados sobre la influencia del Ce en la reacción $\text{NO} + \text{CO}$ sobre Pd, fueron realizados sobre catalizadores con una carga de Ce igual o mayor a la necesaria para formar una monocapa sobre el material soporte, depositada antes del agregado del Pd. También a diferencia de otros trabajos se han utilizado concentraciones

Título de la Tesis: “Reducción de NO con CO sobre catalizadores de Pd, Pd-V y Ce-Pd. Identificación de especies adsorbidas y en fase gas mediante espectroscopía FTIR.”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio Omar

Directores: Ing. Carlos Gigola - Dr. Miguel Dario Sanchez

más bajas de NO y CO. Continuando estudios previos de nuestro laboratorio, se ha investigado el efecto de VO_x como óxido reducible, demostrándose que conduce a una disminución de la selectividad a N_2 favoreciendo la formación de N_2O . Este comportamiento se ha explicado por la existencia de un estado de oxidación del Pd en condiciones de reacción, detectado por FTIR y XPS, que no se presenta en ausencia del promotor.

Si bien la reacción de reducción de NO con CO es aparentemente simple, desde el punto de vista de las etapas elementales requeridas para la formación de N_2 , N_2O y CO_2 , a baja temperatura se forman especies adsorbidas estables a partir de las cuales se generan productos secundarios. La identificación de dichas especies y productos, y su influencia en la actividad de los catalizadores se ha logrado mediante la aplicación de espectroscopía FTIR a la caracterización de los catalizadores en condiciones de reacción y el correspondiente análisis de la fase gas. El estudio de las especies adsorbidas en condiciones de reacción se efectuó alimentando a la celda de IR la corriente de salida del reactor a 300°C , la cual circuló en contacto con una pastilla de catalizador.

Es bien conocido que la reacción $\text{NO} + \text{CO}$ da lugar a la formación de la especie isocianato, que puede ubicarse sobre el soporte y/o sobre el metal pero su participación en la selectividad de la reacción global es aún motivo de discusión. Como se demuestra en esta tesis otras especies adsorbidas estables son generadas a partir del isocianato con la participación de los grupos $-\text{OH}$ del material soporte, como el ácido isociánico (HNCO). La posterior hidrólisis de este ácido da lugar a la formación de NH_3 , proceso que se intensifica en presencia de H_2O . Poniendo especial atención al proceso de formación-descomposición de las especies adsorbidas como así también a su reactividad con NO se ha comprobado que dichas especies no participan de la formación de N_2O sobre Pd.

Título de la Tesis: “Reducción de NO con CO sobre catalizadores de Pd, Pd-V y Ce-Pd. Identificación de especies adsorbidas y en fase gas mediante espectroscopía FTIR.”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio Omar

Directores: Ing. Carlos Gigola - Dr. Miguel Dario Sanchez

Abstract

During these times, together with the world population increase and the consequently mounting needs of energy production to satisfy the demands of day after day, there has been an upsurge of interest worldwide in finding solutions to the problem of the elimination of gaseous contaminants. Nitrogen oxides (NO_x), and other gaseous residues, derived from mobile and stationary sources are atmospheric pollutants that contribute to the formation of the acid rain and the toxic photochemical fog.

The application of three way catalysts has allowed us to control successfully the gas emissions of gasoline engines. The current generation of these catalysts uses mainly Pd as active metal for the reactions of oxidation and reduction, with the addition of promoters to increase their efficiency for NO_x 's elimination under oxidizing conditions in the low temperature range.

NO_x 's reduction with CO is among the main reactions that take place on the mentioned catalysts, with the addition of reducible oxides as Cu, Cr, MoO_x , La_2O_3 and principally CeO_x . The notable increase of reaction rate with CeO_x addition has been attributed to a higher NO dissociation activity and to CO activation due to a PdCe interaction. Therefore, Ce location related to Pd is a topic of considerable importance.

The influence of Ce and V on the activity, selectivity and stability of Pd for the NO + CO reaction at 300 °C has been studied in this thesis. In this work catalysts with Pd and Ce loadings lower than 1 % have been prepared by adding the promoter to the Pd/ γ - Al_2O_3 catalyst, whereas V influence has been studied on a sample where Pd was incorporated into an alumina previously doped with the promoter.

In the published literature about the influence of Ce on the NO + CO reaction over Pd, the catalysts had a Ce amount higher than the quantity needed to form a monolayer, which was added before Pd. Another difference with other studies is the use of lower concentrations of CO and NO in the reactive mixture. For the characterization of fresh and used samples the techniques of AA, ICP, H_2 chemisorption, TEM, XPS, TPR and FTIR of adsorbed CO and NO were used.

As a continuation of our previous laboratory studies, the effect of VO_x as reducible oxide has been investigated, in order to demonstrate that it leads to a decreasing N_2 selectivity, thus favoring the N_2O formation. This behavior has been explained by the

Título de la Tesis: “Reducción de NO con CO sobre catalizadores de Pd, Pd-V y Ce-Pd. Identificación de especies adsorbidas y en fase gas mediante espectroscopía FTIR.”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio Omar

Directores: Ing. Carlos Gigola - Dr. Miguel Dario Sanchez

existence of an oxidized Pd state under reaction conditions, which was detected by FTIR and XPS measurements; this state is not observed if the promoter is absent.

Although the reaction of NO reduction with CO is apparently simple from the viewpoint of the elementary steps involved in N₂, N₂O and CO₂'s formation, at low temperature adsorbed stable species are formed thus leading to secondary products. The identification of the above mentioned species and products and the determination of its influence in the catalysts' activity have been carried out by the application of FTIR spectroscopy for the characterization of the catalysts under reaction conditions together with the corresponding analysis of the gas phase. The study of the species adsorbed under reaction conditions was accomplished by feeding the stream emerging from the reactor at 300^o to the IR cell that contained a catalyst disk kept at the same temperature.

It is well-known that the NO + CO reaction on supported metals gives place to the formation of isocyanate species, which can be located on the support and/or on the metal although its participation in the selectivity of the global reaction is still under discussion. As demonstrated in this thesis, other adsorbed stable species are generated from the isocyanate by the participation of -OH groups of the material support, like isocyanic (HNCO) acid. The hydrolysis of this acid gives place to NH₃ formation, which is a process that is enhanced by the H₂O presence. Paying special attention to the process of formation-decomposition of the species adsorbed and also to their reactivity with NO, it was verified that the adsorbed species do not take part in N₂O formation on Pd.