



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
BIOTECNOLOGIA**

**APLICACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS A LA
REDUCCIÓN DE EMISIONES DE NO_x EN PROCESOS DE
COMBUSTIÓN DE METANO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MENCION QUIMICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

SICHEM GUERRERO RUZ

**PROFESOR GUÍA:
PAULO ARAYA FIGUEROA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JOAQUIN CORTES GARRIDO
JAIME RETUERT DE LA TORRE
FRANCISCO JAVIER GIL LLAMBIAS**

**SANTIAGO DE CHILE
DICIEMBRE 2006**

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de título es la aplicación de catalizadores de paladio soportado en óxido de zirconia de alta área, a la reducción de emisiones de NO_x en procesos de combustión de metano. Esto se fundamenta en los altos niveles que este contaminante presenta en la atmósfera de Santiago. Además, el interés de este estudio radica en la posibilidad de usar gas natural como una solución al problema y en la imposibilidad de utilizar para ello convertidores catalíticos tradicionales.

Se estudió como soporte al óxido de zirconia, sintetizándose con diversos métodos de modo estabilizar una alta área superficial y con ello favorecer altas dispersiones de la fase activa de paladio. Con este fin se utilizó azufre, sodio y níquel incorporado a la zirconia en diferentes etapas de la síntesis del catalizador.

Utilizando distintas cargas de paladio, estos materiales se utilizaron como catalizadores para efectuar la combustión bajo 600°C con el fin de evitar la producción de NO_x . Asimismo, suponiendo que estos contaminantes han sido emitidos, se utilizaron estos materiales para efectuar la reducción de NO con metano en exceso de oxígeno.

Los resultados muestran que cuando se reprime la combustión de metano, mediante el uso de soportes ácidos, los catalizadores muestran actividad en reducción de NO. Esta actividad aumenta en la medida que crece el área del soporte, lo cual se logra introduciendo en la síntesis sodio o níquel como estabilizadores. Este último elemento permite obtener un catalizador altamente activo en reducción de NO y muy estable en el tiempo. En contraste, la reacción de combustión de metano a baja temperatura es independiente del área del soporte.

Se concluye que es factible lograr una disminución importante de los contaminantes NO_x , ya que es posible obtener catalizadores activos aplicables a los procesos de combustión de metano, a través de la estabilización del óxido de zirconia de alta área, introduciendo sodio o níquel al soporte. Se propone el estudio en condiciones húmedas del catalizador cuyo soporte se ha estabilizado con Ni, ya que en condiciones secas usadas en reducción de NO, su desempeño es promisorio. Lo mismo ocurre con el soporte dopado con sodio aplicado a combustión de metano.

Dedicado a mi madre

Agradecimientos

En estas breves líneas, quisiera agradecer profundamente a todos los profesores del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, en particular a Raul Quijada y Donald Kerrigan, quienes me impulsaron por el camino de la maestría.

Agradezco a los profesores integrantes de mi comisión, Joaquín Cortés, Jaime Retuert, Javier Gil y en especial a mi profesor guía Paulo Araya, por su constante consejo e incondicional apoyo.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio, Francisco Díaz y Rodrigo Jiménez por su fundamental ayuda en el transcurso de este trabajo, y en especial a Sergio Quinteros por sus sabios consejos y permanente alegría.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes generales	11
1.2. Estabilización del soporte	14
1.3. Combustión de metano	15
1.3.1. El catalizador	15
1.3.1.1. Fase activa	15
1.3.2. Sensitividad estructural de la reacción	18
1.4. Reducción de NO con CH ₄ en exceso de O ₂	19
1.4.1. El catalizador	20
1.4.1.1. Papel del Pd ⁺² como fase activa para la reducción de NO	20
1.4.1.2. Mezclas de catalizadores inactivos en reducción de NO con soporte ácido	21
1.4.2. Mecanismos de reacción	22
1.5. Objetivos	26
1.5.1. Objetivo general	26
1.5.2. Objetivos específicos	26

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los soportes	28
2.1.1. Hidróxido de zirconia	28
2.1.2. Hidróxido de zirconia estabilizado con sodio	29
2.1.3. Lavado de hidróxido de zirconia estabilizado con sodio.....	29
2.1.4. Hidróxido de zirconia estabilizado con níquel	29
2.1.5. Hidróxido de zirconia estabilizado con azufre	30
2.1.6. Calcinación de soportes	30
2.2. Preparación de los catalizadores	31
2.2.2. Impregnación de los soportes	31
2.3. Caracterizaciones	31
2.3.1. Área y distribución de tamaño de poros	31
2.3.2. Análisis de Infrarrojo (FTIR)	32
2.3.3. Quimisorción (dispersión de la fase activa)	32
2.3.4. Difracción de rayos X (XRD)	32
2.3.5. Análisis elemental	33

2.4. Experimentos cinéticos	33
2.4.1. Combustión de metano	33
2.4.2. Reducción de NO con CH ₄ en presencia de O ₂	34
2.5. Identificación de los catalizadores utilizados	35

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1. Combustión de metano a baja temperatura	37
3.1.1. Caracterización estructural de los soportes utilizados	37
3.1.2. Actividad de los catalizadores	40
3.2. Reducción de NO con CH ₄ en exceso de oxígeno	45
3.2.1. Características estructurales de los soportes	45
3.2.2. Estabilización con azufre	46
3.2.3. Estabilización con sodio	47
3.2.3.1. Actividad del catalizador conteniendo sodio	47
3.2.4. Estabilización con níquel	49
3.2.4.1. Actividad del catalizador conteniendo níquel	50

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN

4.1. Combustión de metano	63
4.1.1. Desactivación	66
4.1.2. Morfología del catalizador	69
4.2. Reducción de NO con metano en exceso de oxígeno	72
4.2.1. Acidez de Brønsted	73
4.2.2. Papel de la fase activa Pd ⁺²	75
4.2.3. Papel del sodio	77
4.2.4. Papel del níquel	78
4.2.5. Mezclas con zirconia sulfatada	80
4.2.6. Desactivación	82

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5. Conclusiones	86
-----------------------	----

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

6. Referencias	88
----------------------	----

ANEXOS

Anexo A. Medidas de dispersión en los catalizadores de paladio	95
Anexo B. Determinación de parámetros cinéticos	98
Anexo C. Descripción de los compuestos NO _x	100
Anexo D. Emisiones de NO _x en la Región Metropolitana	101
Anexo E. Tecnología de abatimiento de contaminantes NO _x	102

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

Figura 1. Esquema del estado del paladio en la reacción de reducción NO	22
Figura 2. Actividad en combustión de metano de catalizadores 1%Pd en soportes ZO y ZOr	40
Figura 3. Actividad en combustión de metano de catalizador 1%Pd/ZOr pre-oxidado y pre-reducido	41
Figura 4. Activación de catalizadores 1%Pd, se compara la primera corrida con respecto a la misma pero en estado estacionario	42
Figura 5. Desactivación de catalizadores 1%Pd	43
Figura 6. Actividad de catalizadores estabilizados 1%Pd en combustión de CH ₄ , primera y segunda corridas	44
Figura 7. Espectro de XRD de ZO	46
Figura 8. Espectro de XRD de SZO	46
Figura 9. Actividad de catalizador 0.18% Pd en soportes SZO, SZONa y SZONa _w	48
Figura 10. Comparación de actividad de catalizadores 0.18% Pd en soportes SZO y SZONi	50
Figura 11. Actividad de catalizadores 0.18%Pd en soportes SZO y SZONi con pretratamientos a 500, 600, 650 y 700°C	52
Figura 12. Selectividad de los catalizadores 0.18%Pd en SZO y SZONi.....	54
Figura 13. Prueba de estabilidad de catalizadores 0.18%Pd en soportes SZO y SZONi	56
Figura 14. Actividad de catalizadores 0.18%Pd en distintos soportes: SZONi, CI: coimpregnado con 1%Ni y 0.18%Pd , IS: impregnado sucesivamente con 1%Ni y 0.18%Pd	57

Figura 15. Dependencia de la actividad en reducción de NO de catalizadores 0.18%Pd, según el área del soporte	58
Figura 16. Actividad de catalizadores de Pd/SZONi resultados previos a su impregnación con Pd	59
Figura 17. Mezcla física de catalizadores de Pd con zirconia sulfatada, SZO	60
Figura 18. Mecanismo dual de activación de la molécula de CH ₄ en paladio según Fujimoto et al	69
Figura 19. Modelo de la superficie de la zirconia sulfatada propuesto por Clearfield et al.	72

TABLAS

Tabla 1. Protocolo de calcinación de los soportes	30
Tabla 2. Protocolo de activación de los catalizadores	31
Tabla 3. Caracterización de los hidróxidos de circonio y de los diferentes soportes	37
Tabla 4. Dispersión, temperatura para 50% de conversión de metano (T ₅₀), y parámetros cinéticos de k _{eff} : factor preexponencial (A) y energía de activación aparente (E _{ap})	39
Tabla 5. Dispersión, temperatura para 50 % de conversión de metano T ₅₀ y parámetros cinéticos de k _{eff} : factor preexponencial (A) y energía de activación aparente (E _{ap}), después de exponer los catalizadores a la mezcla reactiva a 700 °C, por una hora	39
Tabla 6. Características estructurales de los soportes usados en la reacción de reducción de NO con CH ₄ y O ₂	45
Tabla 7. Comparación de actividades para los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi	50
Tabla 8. Comparación de actividades para los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi, pretratados a 500, 600, 650 y 700°C	53
Tabla 9. Características estructurales de los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi	55

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1 Antecedentes generales

Dentro de los agentes contaminantes que más afectan el aire de Santiago, se encuentran los óxidos de nitrógeno o comúnmente denominados NO_x (anexo C). Estos compuestos, principalmente NO y NO_2 , además de poseer toxicidad propia, son responsables de la formación del smog fotoquímico y la lluvia ácida. Estos fenómenos no sólo perjudican la salud de los habitantes de la ciudad, sino que también afectan a los animales, plantas, aguas e inclusive a las construcciones, dado el fuerte poder corrosivo de estas sustancias.

En Santiago se producen 43.828 ton/año de NO_x , de los cuales solamente el 0.8% tiene un origen natural, mientras que el 99.2% restante corresponde a actividades de tipo antropogénicas. De estas últimas el 70.6% corresponde a fuentes móviles, mientras que el 29.4% restante a fuentes fijas (anexo B).

Estos contaminantes nitrogenados tienen su origen en tres fuentes principales [1]:

1) La reacción a alta temperatura de oxígeno y nitrógeno, presentes en el aire alimentado a la cámara de combustión, dan como resultado grandes cantidades de óxidos de nitrógeno, también conocido como NO_x térmico. A temperaturas características de combustión sobre 1500°C , la concentración de equilibrio excede las 1500 ppm de NO , aumentado de manera exponencial con la temperatura. 2) Otro origen de los NO_x es la reacción de nitrógeno con radicales de hidrocarburos bajo los 1300°C . 3) La tercera fuente de NO_x es a partir del uso de combustibles nitrogenados. Estos combustibles en su composición incluyen átomo de nitrógeno, los cuales posteriormente se oxidan a NO_x cuando el combustible es combustionado.

Existen dos enfoques principales para solucionar el problema de la contaminación por NO_x (anexo E). La ruta más directa es optimizar el proceso de combustión, es decir, si la elevada temperatura de oxidación de los combustibles lleva a altas producciones de

NO_x , entonces bajar la temperatura de combustión será la solución obvia. En este sentido la combustión catalítica de hidrocarburos ha permitido disminuir la temperatura a rangos de 300-600°C, en los cuales la producción de NO_x térmico es muy baja. El segundo enfoque es, una vez producidos los NO_x , encontrar una forma de tratar los efluentes gaseosos de manera reducir estos contaminantes hacia nitrógeno molecular inocuo.

Refiriéndose a este último enfoque, la manera usual de llevar a cabo la reducción de NO_x es la utilización de amoníaco, NH_3 , como reductor. Esta molécula puede reaccionar selectivamente con el NO_x produciéndose nitrógeno y agua como productos de reacción. Esta tecnología es conocida como "reducción catalítica selectiva de NO_x " [2]. Sin embargo, la utilización de NH_3 como agente reductor tiene una serie de complicaciones. El traslado y almacenamiento de este gas presenta una serie de complicaciones debido a su alto poder corrosivo. Además, siempre existe el potencial riesgo de filtraciones hacia la salida de gases, debido a conversiones incompletas o una vez que el catalizador se comienza a desactivar, por lo que se reemplazaría el antiguo contaminante con otro nuevo. Asimismo, la fuga de NH_3 a la salida de los convertidores promueve la formación de sales de amonio peligrosamente explosivas. Todo lo anterior hace necesario una compleja tecnología con el fin de controlar los procesos involucrados en este tipo de abatimiento, lo cual redundaría en un alto encarecimiento de estos sistemas, haciéndolos viables solamente para fábricas con altos volúmenes de producción de contaminantes NO_x , como plantas de ácido nítrico o centrales térmicas.

Debido a lo anterior, ha cobrado mucha fuerza en los últimos años la posible utilización del hidrocarburo no convertido, a la salida de la cámara de combustión, como reductor del NO_x producido. En este sentido especial interés tiene el uso de gas natural, debido a su alta disponibilidad en el mercado y a su bajo costo. Este combustible en su mayoría metano, CH_4 (85-95%), permite además reducir las emanaciones de dióxido de carbono, CO_2 , debido a su alta razón hidrógeno carbono, H/C, y con ello aminorar la contribución a gases de invernadero. Además el bajo contenido de azufre y nitrógeno en el gas natural, hace posible una baja emisión de NO_x y SO_x , estos último compuestos azufrados también altamente corrosivos.

La fuerte interacción de los enlaces C-H en la molécula de metano, hacen difícil la utilización de este combustible en condiciones estequiométricas. De manera que el mejor aprovechamiento del metano ocurre en un ambiente con exceso de oxígeno. Esto lo hace propicio en su uso como combustible para motores con ciclo Diesel, los cuales siempre funcionan con un exceso de aire en la cámara de combustión. Por otra parte el ciclo Diesel trae un beneficio adicional: en su proceso de funcionamiento se comprime solamente aire, lo cual permite altas presiones y a su vez menores temperaturas de combustión, reduciéndose las emisiones de NO_x .

De esta forma, el uso de gas natural plantea la reducción de una mezcla de contaminantes consistentes en su mayoría en NO_x , metano y oxígeno en exceso. Al pensar en la reducción catalítica selectiva, la presencia de metano en el efluente posibilita su utilización como agente reductor de los NO_x . Por otra parte, el catalizador usado deberá tener una alta selectividad hacia la producción de nitrógeno, pues en exceso de oxígeno es muy posible la oxidación del reductor hacia CO_2 y agua.

Tradicionalmente el sistema catalítico utilizado es el convertidos de 3 vías, el cual posibilita la reducción simultánea de CO , NO_x e hidrocarburos no combustionados. Este convertidor está diseñado para funcionar en una cerrada ventana de concentración de contaminantes, con relaciones aire/combustible entre 14 y 15 [2]. Esto representa un problema que impediría el uso de estos convertidores en motores a gas natural, pues allí la relación aire/combustible cae en el rango 20-27, lo cual representa un medio ambiente totalmente distinto para el correcto funcionamiento del convertidor.

De esta forma, con el propósito de posibilitar el desarrollo de un sistema catalítico capaz de funcionar en un ambiente rico en oxígeno, en el presente trabajo se investiga la reducción catalítica selectiva de una mezcla de gases conteniendo tanto NO como metano y oxígeno. Para ello se estudiarán catalizadores de paladio soportado en diferentes óxidos, cuyas áreas se estabilizarán utilizando distintos métodos.

1.2 Estabilización del soporte

El uso de soportes con una alta superficie, cumple con el objetivo principal de proveer de un espacio físico donde lograr una adecuada distribución de las especies activas en catálisis. De esta forma, una alta área del soporte favorece que una mayor cantidad de material activo pueda quedar expuesto y participar en las reacciones gas-sólido.

El procedimiento usual para obtener ZrO_2 , es a través de la síntesis del hidróxido, $Zr(OH)_4$. Este último es térmicamente inestable y al ser sometido a calcinación su área disminuye abruptamente [3] formándose el óxido. A temperatura ambiente el zirconia cristaliza en la forma monoclinica (badelita) y a partir de los $1000^\circ C$ adquiere una fase cristalina tetragonal [4]. La estabilización de esta última fase bajo los $1000^\circ C$ es importante por razones estructurales, pues la transición de tetragonal a monoclinica esta asociada a la alta dureza del material cerámico, es decir, en la medida que se logra disminuir la temperatura de transición, más estable será la estructura del material.

La estabilidad del soporte tiene una importancia fundamental en la catálisis, pues si el soporte utilizado es afectado por las condiciones térmicas disminuyendo su área durante la reacción, terminará ocluyendo parte de la fase activa y por ende, afectando la actividad del catalizador. En este sentido, mucho trabajo se ha hecho en torno a la estabilización de ZrO_2 con iones sulfato, SO_4^{2-} , para distintas aplicaciones, existiendo varias recopilaciones al respecto [5-7]. Asimismo, se han utilizado otros agentes como Na, K, La, Mg, Ca, Ni, Al, Si, Y, lográndose estabilizar ZrO_2 de alta área [3].

Asimismo, la fase del soporte desempeñaría un importante rol. Es así que Méthiever y Pijolat [8], propone que la fase monoclinica de la zirconia estabilizaría preferentemente grupos hidroxilos, mientras que la superficie tetragonal exhibe principalmente vacancias de oxígeno (iones zirconia insaturados), las cuales corresponderían a sitios ácidos de Lewis. Esto sugiere que los efectos de carga predominantes no son de la misma clase para ambas fases cristalinas, lo cual estaría relacionado con las características catalíticas de ambos [8].

1.3 Combustión de metano

Como se mencionó anteriormente, una de las alternativas para reducir las emisiones de NO_x , es la disminución de la temperatura de combustión. En este sentido la combustión sin llama o catalítica constituye una buena alternativa para lograr este objetivo. De esta manera y con el fin de tener una amplia visión del tema, a continuación se hace una introducción de los avances reportados en literatura, acerca de la combustión de metano a bajas temperaturas.

El interés de la combustión de metano a baja temperatura, radica tanto en el aprovechamiento de su energía como en el evitar la producción de contaminantes NO_x . Con este fin se han investigado muchos catalizadores, usándose como fase activa metales nobles, comúnmente platino o paladio. Los soportes más frecuentemente utilizados con estos catalizadores son SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y otros óxidos metálicos [9-22]. Dentro de estos últimos, los catalizadores de paladio soportado en óxido de zirconia, ZrO_2 , han recibido un especial interés tanto por su alta actividad en combustión como por su mayor estabilidad [15-22].

1.3.1 El catalizador

1.3.1.1 Fase activa

Aunque el óxido de zirconia sulfatado posee una moderada actividad en la combustión de metano por sí mismo [16], el desempeño del catalizador final viene dado por el metal noble impregnado en su superficie, siendo paladio uno de los más activos e investigados [15-22]. Este metal permanece mayormente oxidado a bajas temperaturas ($<700^\circ\text{C}$), mientras que a altas temperaturas se descompone a paladio metálico, Pd^0 , ($>800^\circ\text{C}$) [20, 23-28].

En general, existe consenso en que la actividad de los catalizadores de paladio radica fundamentalmente en la existencia del óxido de paladio, PdO , siendo el paladio

metálico muy poco activo en la combustión. Sin embargo, este punto es enfrentado desde distintas perspectivas dependiendo del autor. Según Ribeiro et al. [18], en condiciones de reacción ($< 800^{\circ}\text{C}$), el paladio metálico decrece formando el óxido, PdO, el cual se esparce en la superficie del soporte. Sin embargo, esta nueva capa de PdO no incidiría en un aumento de actividad.

Por otra parte, Yang et al. [15] plantea que las moléculas de metano, reaccionan a baja temperatura con el O_2 unido a sitios Pd^+ reduciéndolos a Pd^0 , mientras que a mayores temperaturas los sitios Pd^{+2} se reducen a Pd^+ y/o Pd^0 . Luego, en el momento de ocurrir la reacción existiría una relación Pd^0/PdO_x ($0 \leq X \leq 1$), es decir, en la medida que existan fases mixtas de PdO_x sobre Pd^0 , más efectiva sería la reacción de combustión de metano. Asimismo, ese autor observa que la superficie del paladio experimenta un fenómeno de reconstrucción desde planos cristalinos Pd(111) en las muestras reducidas, hacia Pd(100) en condiciones de reacción. Por otra parte, Garbowski et al. [29], observa en las muestras reducidas la presencia mayoritaria de Pd(111), mientras que en las muestras oxidadas predominan los planos Pd(100). De esta forma, al parecer existe consenso en que la reestructuración del paladio tiene un efecto sobre la actividad [9-11, 13, 17, 19].

En este mismo sentido, Farrauto et al. [23], sugiere que el proceso tiempo-temperatura de completa oxidación es lento y que además requiere de temperaturas específicas. Ese autor propone que el paladio metálico quimisorbe oxígeno a bajas temperaturas, formando esta capa Pd^0/PdO_x . Posteriormente se produciría una reacción y/o disolución de oxígeno en la subcapa metálica de Pd^0 . En contraste, Datye et al. [24], observa que al llevar una muestra a alta temperatura y luego enfriar muy lentamente hasta temperatura ambiente, las imágenes TEM muestran la existencia de dominios de PdO coexistiendo con Pd^0 . Según ese autor, ninguna de las imágenes, ni los espectros de XPS sugieren que la oxidación ocurra vía una capa de óxido formado sobre un núcleo de Pd^0 . En vez de esto, el óxido parece formar dominios al azar, conduciendo a partículas policristalinas en vez de cristales PdO aislados. A lo más se observa una capa amorfa superficial de una fase no identificable, sin embargo, la cantidad de esta fase sería

demasiado pequeña para dar cuenta del cambio en el peso atribuido por Farrauto a la fase PdO_x [23].

Por otra parte, Garbowski et al.[29] hace notar que los iones Pd^{+2} están localizados en las esquinas de un cuadrado, cuyo lado es casi el mismo del Pd(100), de manera que durante la oxidación de los átomos superficiales no hay necesidad de desplazar ninguna fila o subcapa de átomos. Los átomos son oxidados hacia cationes de menor tamaño dejando espacio suficiente para los iones mayores de oxígeno. Para el Pd(111) esto sería más difícil, ya que la superficie debe expandirse para hacer espacio a los átomos de oxígeno. Esto explicaría la activación observada en las muestras pre-reducidas al cambiar de un plano cristalino a otro. En concordancia con esto, Datye et al. observa por TEM y XPS un incremento en el volumen de las partículas causado por la oxidación, pero no un aumento de la dispersión del paladio [24].

Su et al.[20] propone que la adsorción disociativa del metano ocurriría fundamentalmente en sitios de paladio metálico, Pd^0 , y que las especies activadas pasarían por spill-over hacia el óxido, PdO , reduciéndose rápidamente. Además, la dependencia de casi cero orden de la velocidad de reducción con la cantidad de Pd^0 , sugiere que la reducción puede ocurrir a lo largo de una línea fija de contacto entre el óxido y las partículas metálicas, ya que en las condiciones de reacción se beneficiaría la presencia de partículas de paladio reducidas, sobre las partículas de PdO . Ahora, tanto el tratamiento térmico de las muestras como el tamaño de las partículas metálicas de paladio, son vitales en la cantidad de metal oxidado, PdO , la cual aumentaría con la disminución del tamaño de los cristales [11].

Por otra parte, la cantidad de PdO parece estar limitada a unas cuantas capas, sobre las cuales la actividad de combustión ya no crece [9, 17]. De todas formas, como lo señala Lyubovski et al. [26] la razón existente de Pd/ PdO está fuertemente determinada por la presión parcial de oxígeno. Ese mismo autor, hace notar que el factor preexponencial es varios órdenes de magnitud más alto para la reacción sobre Pd^0 , que comparado con PdO . Por tanto, cuando estas dos fases coexisten puede tener lugar un mecanismo de sitios

duales, en el cual se combina el alto factor preexponencial, asociado al Pd⁰, con la baja energía de activación, respecto al PdO, dando en suma una actividad global más alta.

1.3.2 Sensitividad estructural de la reacción

En cuanto a la sensitividad estructural de la reacción de combustión, existe mucha discusión sobre el efecto que podría tener el tamaño de partícula, distribución de especies activas, sus fases cristalinas, etc. Los catalizadores con altas cargas de paladio, tienden a sinterizar partículas grandes. Algunos autores afirman que los catalizadores con tamaño de partícula grande son más activas en combustión. En este sentido, Garbowski et al. [29], observa que el tratamiento de oxidación reduce la dispersión desde 17% hasta 7%, sin embargo, el TON cambia de 6 a 280 h⁻¹. Asimismo, Hicks et al. [21], también observa una aglomeración del paladio en condiciones de reacción, apreciándose que el Pd muy disperso es 10-100 veces menos activo que el catalizador con pequeños cristales.

No obstante lo anterior, Baldwin y Burch [12] no encuentran correlación entre tamaño de partícula y actividad. Estos autores plantean que sólo una pequeña fracción del paladio superficial sería activo en la combustión de metano. Más aún, Ribeiro et al. [18] encuentran que el TOR no cambia con el soporte (Al₂O₃, ZrO₂), precursor de Pd (PdCl₂, Pd(NH₃)₂(NO₂)₂) y tamaño de partícula (2-110 nm), concluyendo que la reacción de combustión de metano es estructuralmente insensitiva. En contraste con esto, tanto Hicks et al. [21] como Briot y Primet [10], encuentran que el TOF aumenta con el tamaño de las partículas metálicas. Lo contrario es observado por Widjaja et al.[27].

Por otra parte, Cullis y Willat [14] plantean que el incremento en el tamaño de partícula será dependiente de la temperatura, el tiempo que el catalizador es mantenido a esa temperatura, la carga de metal, la naturaleza del soporte y la atmósfera que lo rodea. De esta forma, se puede observar que no existe un consenso claro acerca de la sensitividad estructural de la reacción de combustión de metano sobre catalizadores de paladio.

Usualmente al calcular la velocidad de reacción, se utiliza dentro de los cálculos la dispersión inicial de la fase activa en el catalizador, medida por la quimisorción y titulación de algún gas adecuado. Según Burch et al. [9], los resultados contradictorios respecto que la reacción sea o no estructuralmente sensitiva, podría explicarse en términos que la quimisorción es insensitiva a la morfología de las partículas metálicas, mientras que la velocidad de oxidación puede ser estructuralmente sensible, en otras palabras, sólo una pequeña fracción de paladio superficial sería activo en la combustión de metano [12].

1.4 Reducción de NO con CH₄ en exceso de O₂

Una vez que los compuestos NO_x se han producido, la reducción catalítica constituye una adecuada herramienta para transformar estos contaminantes hacia sustancias inocuas. En este sentido, a continuación se presenta una revisión de lo documentado en literatura con respecto a la reducción de NO con CH₄ en exceso de oxígeno.

El metal noble por excelencia usado para la reacción de reducción de NO con CH₄ en exceso de oxígeno, es el paladio [30-44], existiendo una amplia variedad de soportes utilizados. En este sentido especial atención han recibido los soportes zeolíticos por su buen desempeño [30-38, 40-42, 45-48]. Su importancia radicaría en la capacidad de estos soportes de poseer sitios ácidos, ya que entre más ácido es el soporte, mejor es el desempeño del catalizador en reducción de NO [30]. Esta particularidad tendría su explicación en que los sitios ácidos permiten el desempeño óptimo de la fase activa de paladio. Al parecer bajas cargas de paladio posibilitan una alta dispersión de este metal [30-33, 45], el cual sería estabilizado por los sitios ácidos del soporte. Esto último se ratifica al examinar el catalizador Pd/SiO₂, el cual no posee sitios ácidos. Loughran et al. [30] observa que es totalmente no selectivo para la conversión de NO, aún más se determina que el catalizador Pd/SiO₂ siendo inactivo en reducción posee una alta actividad de combustión [32, 42, 45]. En este sentido, Ogura et al. [45], determina que las especies de paladio en el catalizador Pd/H-ZSM-5 son totalmente distintas a las especies de paladio en

Pd/SiO₂. En otras palabras, los sitios activos de paladio para la combustión de metano, no coinciden con los sitios activos para la reducción de NO, siendo cada uno específico en su reacción.

1.4.1 El catalizador

1.4.1.1 Papel del Pd⁺² como fase activa para la reducción de NO

Al parecer existe consenso en que la especie activa en reducción de NO con CH₄ y O₂, en los catalizadores de paladio es la especie catiónica Pd⁺² [32, 33, 35, 36, 38, 40-42, 47-49]. Ali et al., propone que la mayoría del paladio en el catalizador 0.1%Pd/H-MOR puede estar en la forma de Pdⁿ⁺ aislado y como resultado su actividad en combustión es baja, independiente si el NO está presente o no. En contraste, en el catalizador 0.3%Pd/H-MOR en ausencia de NO, puede haber una relativamente alta cantidad de cluster de PdO, los cuales son muy activos en combustión [45], sin embargo, al estar presente el NO, son convertidos a Pd⁺², los cuales tienen una actividad menor en combustión [32, 33].

Al parecer la presencia de NO suprime la combustión [45], debido a la estabilización de especies Pd⁺² más activas en reducción de NO [33]. Entre otros factores, esta estabilización sería dependiente de la carga de paladio pues se favorecería a bajas cargas [30, 32, 45].

Con respecto a esto último, Ali et al. [32] observa que a bajas cargas de paladio (0.1%), la estabilización de especies Pd⁺² es muy rápida en ambiente oxidante, incluso en ausencia de NO, registrándose una actividad de combustión muy baja. A cargas intermedias (0.3%), la total estabilización de Pdⁿ⁺ sólo ocurre en presencia de NO. Al no ser así, están presentes cluster de PdO llevando a una alta actividad de combustión. A altas cargas (1%), los cluster de PdO permanecen aún en presencia de NO, puesto que se saturaría la capacidad de estabilización de Pd⁺² por parte del soporte. Este mismo comportamiento es observado por otros autores [30, 45].

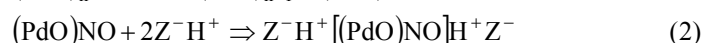
Según Park et al. [47], las especies NO_x (N₂O₄, NO₂, N₂O₃, NO₃, NO⁻) se formarían en sitios Pd⁺². Todas estas especies observadas bajo 300°C, se transforman a NO⁻ sobre 400°C. En Pd/SiO₂, sin sitios Pd⁺², no se observan especies superficiales NO_x. Al parecer, según este autor, los sitios Pd⁺² sirven como fuertes sitios de adsorción de NO.

En este mismo sentido, Descorme et al. [41] al estudiar el catalizador Pd/H-MOR, observa que contiene partículas de PdO y iones Pd⁺² aislados. La importante proporción de paladio como PdO se reflejaría en i) menor selectividad hacia la reducción de NO, ii) dependencia de la selectividad hacia N₂ con la temperatura, favoreciéndose la combustión a altas temperaturas y iii) se estimularía la combustión bajo condiciones de exceso de oxígeno en comparación con mezclas estequiométricas.

1.4.1.2 Mezclas de catalizadores inactivos en reducción de NO con soporte ácido

Loughran et al. [30] fue el primero en observar que al hacer una mezcla de un catalizador inactivo en reducción de NO (Pd/SiO₂), con un soporte ácido (zirconia sulfatada), y al contactar esta mezcla con un flujo de CH₄, NO y O₂, se obtiene actividad en reducción de NO, siendo tan alta como la correspondiente a un catalizador de paladio directamente soportado en zirconia sulfatada. Este autor propone como explicación, la migración de especies de paladio desde una partícula a otra en condiciones de reacción y su interacción directa con los sitios ácidos.

En este sentido Aylor et al. [31], en un catalizador zeolítico observa que la oxidación con NO lleva a una gradual redispersión del paladio en forma de cationes, siendo un proceso estable. Asimismo, propone un mecanismo por el cual el NO promueve la redispersión de paladio. Este involucraría la reacción del paladio con el NO, llevando a una especie (PdO)NO volátil, la cual difundiría a través de la zeolita y se estabilizaría por reacción con los sitios ácidos de Brønsted:



donde Z⁻ representa un sitio de intercambio catiónico en la red zeolítica.

Ali et al. [32], observa que en la mezcla 0.3%Pd/SiO₂ + H-ZSM-5, la cantidad de agregados PdO se reduce considerablemente al ser expuesto a NO a 500°C por 20 horas, formándose en su mayoría Pd⁺ⁿ aislados.

En esta misma dirección, Descorme et al. [41] observa que la actividad en combustión y reducción aumenta con el tiempo. Los cambios muestran que la reducción de NO es favorecida, lo cual indica un aumento en el número de sitios catalíticos responsables de la actividad en reducción, es decir, iones paladio aislados. Esto sugeriría la redispersión parcial de las partículas de PdO bajo acción de los reactivos. Este autor plantea que este mecanismo podría aplicarse sólo a las partículas de PdO de tamaño pequeño redispersándose hacia el interior de los poros del soporte; las partículas grandes de PdO observadas por TEM en la superficie externa permanecieron intactas.

1.4.2 Mecanismos de reacción

Con el fin de comprender con mayor profundidad la reacción de reducción de NO con CH₄ y O₂, a continuación se exponen algunos mecanismos de reacción. El primero corresponde al propuesto por Ogura et al. [45], en el cual expone el estado que tendría el paladio durante la secuencia de reacción:

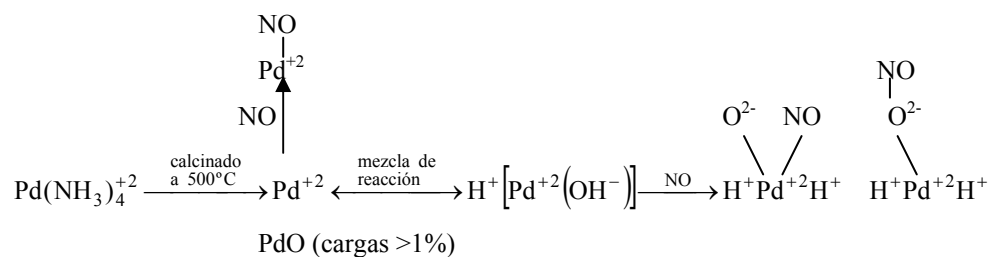
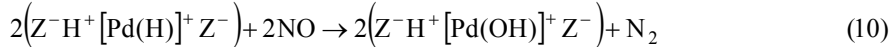
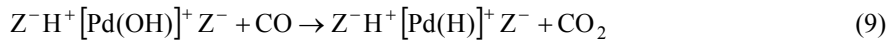
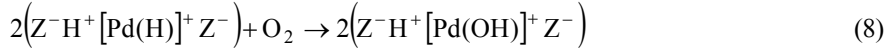
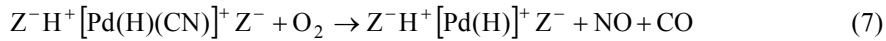
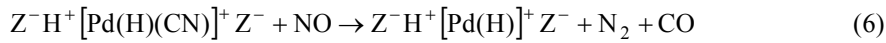
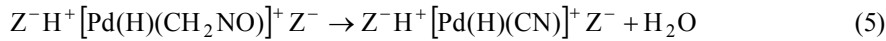
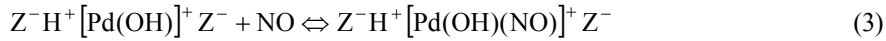


Figura 1. Esquema del estado del paladio en la reacción de reducción NO [45].

donde plantea que para bajas cargas de paladio, luego del intercambio y calcinación, se logra estabilizar la especie Pd^{+2} . Por el contrario las cargas altas de paladio (>1%) se baja la selectividad hacia la reducción de NO y aumenta la actividad de combustión, todo ello debido a la presencia mayoritaria del paladio como PdO.

Ese autor plantea la formación de una especie $\text{H}^+[\text{Pd}(\text{OH})]^+$, de la cual puede fácilmente desorberse agua para dar paso a la especie catiónica Pd^{+2} . Esta especie sería estable en presencia de oxígeno y actuaría en la absorción de NO y formación de NO_2 para su posterior reducción con CH_4 .

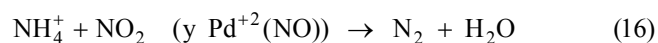
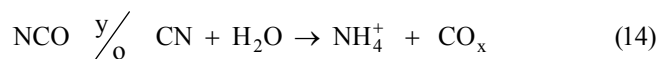
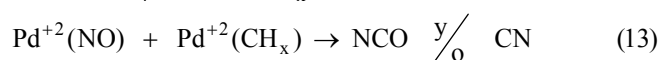
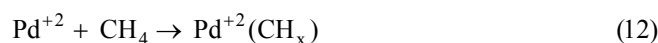
En el próximo mecanismo, propuesto por Lobree et al. [40], se detalla la secuencia de reacción en un catalizador 0.44%Pd/H-ZSM-5, en contacto con un flujo de reacción conteniendo NO, CH_4 y O_2 :



Según ese autor, la reducción de NO es iniciada por la interacción del CH_4 con el NO adsorbido más que con NO_2 . La secuencia comienza con la adsorción de NO como $\text{Z}^- \text{H}^+ [\text{Pd}(\text{OH})(\text{NO})]^+ \text{Z}^-$ (ecuación 3). Las especies nitrosil adsorbidas reaccionan luego con CH_4 para producir CH_2NO (o su isómero CHNOH) con la liberación de agua (ecuación 4). La formación de CH_2NO resultaría del reemplazo de OH^- por H^- en la esfera de coordinación del Pd^{+2} . El CH_2NO se descompondría liberando agua y un grupo neutro CN (ecuación 5). Las especies CN pueden luego reaccionar con O_2 o NO.

La reacción con NO formaría N₂ y CO (ecuación 6), mientras que la reacción con O₂ produciría NO y CO (ecuación 7). El CO producido por las reacciones 6 y 7 pueden reaccionar con Z⁻H⁺[Pd(OH)]⁺Z⁻ para formar CO₂ y Z⁻H⁺[Pd(H)]⁺Z⁻ (ecuación 9). Estas últimas especies se asume que reaccionarían con O₂ o NO para reformar el sitio Z⁻H⁺[Pd(OH)]⁺Z⁻ (ecuación 8 y 10). Z⁻H⁺[Pd(H)]⁺Z⁻ puede también autorreducirse con la resultante liberación de átomos de paladio, los cuales pueden luego aglomerarse en pequeñas partículas de paladio.

El último mecanismo que se presenta corresponde al propuesto por Shimizu et al. [42], y corresponde a la reducción de NO con CH₄ y O₂ utilizando el catalizador Pd/H-MOR:



Según ese autor, la reacción comienza con la adsorción de NO en un sitio aislado Pd⁺² y la formación de un complejo Pd⁺²(NO) en sitios de intercambio iónico de la zeolita (ecuación 11). Durante la reacción, las especies NO son fuertemente adsorbidas en Pd⁺² y por lo tanto la mayoría de los sitios Pd⁺² son cubiertos por NO. Por otra parte, las especies CH_x pueden derivar de la disociación de enlaces C-H del CH₄ sobre sitios Pd⁺² vacantes (ecuación 12). La reacción de Pd⁺²(NO) en un flujo de CH₄ debería dar lugar a NCO y CN como intermediarios (ecuación 13). Como es sabido las especies NCO y CN son fácilmente hidratadas hacia amoníaco, NH₃ (ecuación 14). El NH₃ migraría luego hacia un sitio ácido de la zeolita y se adsorbe en forma de NH₄⁺. El NH₄⁺ reduce las especies NO₂ y NO en los sitios Pd⁺² para formar N₂ (ecuación 16).

El rol del O_2 parece ser de importancia secundaria. El NO_2 formado en la ecuación 15 no es necesario para la formación de N_2 , pero puede incrementar la velocidad de la reacción 16. Esto último se basa en que ese autor observa orden cero para el O_2 y que la reducción de NO ocurre aún en ausencia de oxígeno. Asimismo, propone que el rol primario del O_2 podría ser suprimir la reducción de los iones Pd^{+2} a altas temperaturas.

1.5. Objetivos de la Tesis

1.5.1. Objetivo general

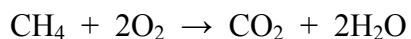
El presente trabajo tiene como objetivo general, la aplicación de catalizadores de paladio soportado en óxido de zirconia de alta área, a la reducción de emisiones de NO_x en procesos de combustión de metano.

1.5.2. Objetivos específicos

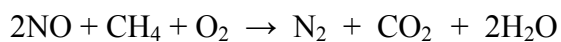
A fin cumplir lo anterior, los objetivos específicos serán:

- La estabilización de óxido de zirconia de alta área, mediante la inclusión de terceros elementos en distintas etapas de la preparación del soporte. Los elementos seleccionados para tal efecto serán: sodio, níquel y azufre.
- Estudiar la influencia del área sobre la actividad de los catalizadores en las siguientes reacciones:

- combustión de metano a baja temperatura:



- reducción de NO con metano en exceso de oxígeno.



Capítulo 2

Experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los soportes.

Para los catalizadores involucrados se utilizaron distintos tipos de soportes, cuyas síntesis se describen a continuación.

2.1.1. Hidróxido de zirconia

El método de preparación "convencional" [50, 51], consiste en lentamente adicionar gota a gota una solución de NH_3 acuoso al 25% (Merck, p.a.) a un matraz conteniendo 100 ml de una solución 0.4 M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.), con intensa agitación magnética continua y calefacción ($\sim 30^\circ\text{C}$). La velocidad de adición utilizada es de 9.3×10^{-3} [ml/s] (4 segundos por gota de solución agregada). Se debe notar que el punto de equivalencia esta aproximadamente a $\text{pH} = 5$, momento en el cual la solución pasa a formar violentamente una pasta densa. Se detiene momentáneamente la adición de NH_4OH hasta que la agitación permite homogeneizar la solución. Se continúa la adición de NH_4OH y se detiene al alcanzar $\text{pH} = 10$, manteniendo la agitación durante una hora.

Luego de lo anterior, se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente, sin agitación. El sólido formado se filtra y se lava con una solución 0.1 M de NH_4NO_3 para facilitar el retiro de los iones Cl^- . Para lo anterior se utiliza una solución al 1% de AgNO_3 (5 gotas), acidificada con HNO_3 0.1 M (1 gota), luego se completa con 10 ml de agua destilada y posteriormente se agrega una muestra del líquido de lavado, repitiendo hasta no detectar la precipitación de AgCl . El hidróxido de zirconia resultante, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, se deposita en una placa petri tapada y se deja en reposo a temperatura ambiente por 24 horas y luego en estufa a 105°C por 24 horas más, también tapada. Finalmente, se destapa y se esparce, moliendo en la misma placa y se deja dentro de la estufa por otro par de horas.

2.1.2. Hidróxido de zirconia estabilizado con sodio

A diferencia del método “convencional”, descrito en el punto 2.1.1, el hidróxido de circonio estabilizado con sodio utiliza NaOH como agente precipitante [3]. El método de preparación utiliza 30 ml de una solución 5M de NaOH, al cual se le adiciona lentamente y bajo intensa agitación, 100 ml de una solución 0.4 M de $ZrOCl_2$. Al terminar la adición de $ZrOCl_2$, se mantiene la agitación por una hora. La solución es luego llevada a reflujo suave por 12 horas. Posteriormente, se filtra y se lava el sólido con NH_4NO_3 en la forma ya descrita, y se seca a 105 °C por 12 horas.

2.1.3. Lavado del Hidróxido de zirconia estabilizado con sodio

El hidróxido zirconia sódico $Zr(OH)_4-Na$ es sometida a un lavado con NH_4NO_3 , para eliminar parte del Na^+ incorporado en el sólido. El método de lavado es similar al utilizado como método de intercambio iónico por Chin *et al.* [33]. El sólido $Zr(OH)_4-Na$ se pone en contacto con una solución 2.25 M de NH_4NO_3 y se somete a ebullición con reflujo por 2 horas. Posteriormente, se filtra y lava el sólido con agua destilada. Este proceso se repite tres veces. Finalmente, el sólido se seca a 105 °C por 12 horas.

2.1.4. Hidróxido de zirconia estabilizado con níquel

Se calcula una carga de níquel igual a 1% pp Ni con respecto al hidróxido de circonio obtenido. La cantidad calculada de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (BDH AnalaR®, p.a.), se diluye en la solución justa de NH_4OH que se utilizará en la precipitación. Esta mezcla se adiciona lentamente sobre una solución 0.4 M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ bajo agitación intensa y calefacción (~30°C). Posteriormente se mantiene la agitación durante una hora, para luego ser llevada a reflujo suave toda la noche.

Posteriormente y como ya se describió, se filtra y se lava el sólido. El hidróxido resultante, $Zr(OH)_4-Ni(OH)_2$, se deposita húmedo en una placa petri tapada y se deja en reposo a temperatura ambiente por 24 horas y luego en estufa a 105 °C por 24 horas más, también tapada. Finalmente, se destapa, se esparce y se deja dentro de la estufa por otro par de horas.

2.1.5. Hidróxido de zirconia estabilizado con azufre, "zirconia sulfatada".

La impregnación de los hidróxidos resultantes o "sulfatación", se realiza agregando 5 ml de una solución 0.5 M de H_2SO_4 por gramo de hidróxido de zirconia seco. Este proceso se realiza agitando mecánicamente durante una hora. Luego se filtra el sólido y se seca a 105 °C por 3 horas..

2.1.6. Calcinación de los soportes

Antes de realizar la impregnación con la fase activa, todos los soportes deben estar como óxidos. Para esto, se toma una muestra del hidróxido a impregnar, y se calcina en aire por 3 horas. Dependiendo del experimento a realizar, la muestra es calcinada a 550 ó 700 °C siguiendo el siguiente protocolo:

Tabla 1. Protocolo de calcinación de los soportes.

Calcinación a 550 °C	Calcinación a 700 °C
<ul style="list-style-type: none"> • De 0 a 100 °C en 50 minutos. • Se mantiene en 100 °C por una hora. • De 100 a 150 °C en una hora. • Se mantiene en 150 °C por una hora. • De 150 a 550 °C en dos horas. • Se mantiene en 550 °C por tres horas. 	<ul style="list-style-type: none"> • De 0 a 100 °C en 50 minutos. • Se mantiene en 100 °C por una hora. • De 100 a 150 °C en una hora. • Se mantiene en 150 °C por una hora. • De 150 a 700 °C en dos horas. • Se mantiene en 700 °C por tres horas.

2.2. Preparación de los catalizadores

2.2.1. Impregnación de los soportes

Los soportes son impregnados con una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, p.a.), conteniendo la cantidad necesaria de paladio para lograr la carga requerida en peso. El soporte impregnado es luego secado a temperatura ambiente por 8 horas y posteriormente a $105\text{ }^\circ\text{C}$ en estufa por 12 horas. Previo a cada medida de actividad catalítica, el catalizador es calcinado in situ dentro del reactor a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora en flujo de oxígeno.

Tabla 2. Protocolo de activación de los catalizadores.

Activación de catalizadores	Flujo O_2 [cc/min]
• De 0 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en 30 minutos.	7
• Se mantiene en $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos.	18
• De 100 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en 30 minutos.	18
• Se mantiene en $500\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora.	18

2.3 Caracterizaciones

A continuación se detallan las técnicas utilizadas en la caracterización de algunos de los materiales involucrados.

2.3.1. Área y distribución de tamaño de poros

Las muestras fueron caracterizadas físicamente para obtener su área específica BET y la distribución de tamaños de poros en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Todas las muestras fueron desgasificadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío, previo a la determinación de su área específica.

2.3.2. Análisis de infrarrojo (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro Bruker modelo Vector 22, OPUS 2.2, con el fin de analizar los gases de salida del reactor en baja concentración, específicamente compuestos nitrogenados. Para esto se construyó una celda especial, provista de una entrada y una salida, por las cuales circulan los gases efluentes desde el reactor. Esta celda está constituida por un tubo hueco de pyrex forrado exteriormente y provisto de dos ventanillas transparentes de KBr de 25x4 mm en cada extremo.

2.3.3. Quimisorción (dispersión de la fase activa)

La dispersión de Pd en los diferentes catalizadores, es determinada antes y después de ser usados en la reacción según el método descrito por Maffucci et al. [52], utilizando un equipo de quimisorción continuo. Debido a que la determinación de actividad se hace sobre los catalizadores calcinados, para la medida de quimisorción de H₂, los catalizadores se someten a una reducción previa a temperatura moderada (300 °C) durante 1 hora en una corriente de 5%H₂/Ar. Se espera que este tratamiento no modifique considerablemente el tamaño de partícula del Pd en estado oxidado. En el caso de la determinación de dispersión antes de la reacción, una muestra de catalizador fresco, distinta a la que se utiliza en reacción, es calcinada a 500 °C por una hora y luego reducida en la forma descrita. En el caso de la medida de dispersión después de la reacción, la misma muestra que se utiliza en la determinación de actividad es sacada del reactor y trasladada al equipo de quimisorción. Para el cálculo de la dispersión por este método ver el detalle en el anexo A.

2.3.4. Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los soportes fue analizada por XRD en un difractómetro Siemens D-5000, empleando una radiación de Cu 1.54 Å, 30mA y 40 KV. El espectro se tomó en el rango de 2 a 80° en 2θ, con una velocidad de barrido de 0.02 grados por segundo.

2.3.5. Análisis elemental

El contenido de Na en los soportes se determinó por ICP en un equipo Perkin Elmer P-400 ICP-OES. La preparación de las muestras para la medición fue realizada como sigue: 25 mg de muestra se funde en tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y carbonato de sodio en una relación 1:3, el fundido se disuelve en ácido nítrico al 4% aforando a 100 ml.

2.4. Experimentos cinéticos

2.4.1. Combustión de metano

Para la determinación de actividad en combustión de metano, una masa de 0.2 g de catalizador impregnado es cargado en un reactor tubular continuo de 1 cm de diámetro (cuarzo), obteniéndose una altura de lecho de aproximadamente 0.4 cm. El catalizador es calcinado in situ a 500 °C en O_2 puro durante una hora. Luego se enfría a 50 °C en corriente de O_2 , y se comienza a fluir la mezcla reaccionante para obtener un flujo total de 100 [cc/min] con una composición de 1% de CH_4 y 4 % de O_2 , balanceado en He. Todos los gases utilizados son AGA (U.H.P.).

Posteriormente, se comienza el experimento de reacción con temperatura programada (Temperature Programmed Reaction), incrementando la temperatura del reactor a razón de 3 °C/min. hasta 450 °C, mientras se toman muestras de 2cc del efluente del reactor para su análisis cromatográfico. El análisis se realiza en un cromatógrafo Autosystem de Perkin--Elmer, equipado con un detector HWD y una columna de HAYASEP D de 180 cm de longitud, lo que permite detectar y cuantificar CH_4 y CO_2 . En un segundo cromatógrafo, del mismo modelo y marca que el anterior, equipado con una columna de MS 5A, se determina O_2 y CO.

Una vez terminado el experimento TPR, se estudia la actividad del catalizador a temperatura constante. Para esto, el catalizador es nuevamente tratado con O_2 a 500 °C por una hora, se enfría a temperatura ambiente y se eleva la temperatura en mezcla reaccionante hasta alcanzar la temperatura deseada. Luego, se toman muestras del efluente cada 20 minutos durante 3 horas, para observar la variación en la conversión de CH_4 en el tiempo.

2.4.2. Reducción de NO con CH₄ en presencia de O₂

Para la determinación de actividad en reducción de NO con CH₄ en exceso de oxígeno, una masa de 0.4 g de catalizador impregnado es cargado en un reactor tubular continuo de 1 cm de diámetro (cuarzo). El catalizador es calcinado in situ a 500 °C en O₂ puro durante una hora. Luego se enfría a 50 °C en corriente de O₂, y se comienza a fluir la mezcla reaccionante para obtener un flujo total de 85 [cc/min] con una composición de 500 ppm de NO, 2000 ppm de CH₄ y 10% O₂, balanceado en He. Lo anterior, permite trabajar con una GHSV=15000 [h⁻¹] (calculada con respecto al volumen de lecho).

Todos los gases utilizados son AGA (U.H.P.). Luego, se comienza el experimento de reacción con temperatura programada (Temperature Programmed Reaction), incrementando la temperatura del reactor a razón de 2 °C/min. hasta 550 °C, mientras se toman muestras de 2cc del efluente del reactor para su análisis cromatográfico. El análisis se realiza en un cromatógrafo Autosystem de Perkin--Elmer, equipado con un detector HWD y una columna de HAYASEP D de 180 cm de longitud, lo que permite detectar y cuantificar CH₄ y CO₂. En un segundo cromatógrafo, del mismo modelo y marca que el anterior, equipado con una columna de MS 5A, se determina O₂ y CO. Además, el efluente del reactor se hace pasar por la celda de infrarrojo descrita anteriormente, de manera poder monitorear la presencia de especies nitrogenadas.

Se estudió la actividad del catalizador a temperatura constante. Para esto, el catalizador es nuevamente tratado con O₂ a 500 °C por una hora, se enfría a temperatura ambiente y se eleva la temperatura en mezcla reaccionante hasta alcanzar la temperatura deseada. Luego, se toman muestras del efluente cada 15 minutos durante 12 horas, para observar la variación en la conversión de NO en el tiempo y la producción de CO₂.

2.5 Identificación de los catalizadores utilizados

A continuación se detallan la nomenclatura que se utilizará en este trabajo, tanto para los soportes como para los catalizadores impregnados en paladio. Cuando corresponda se indicará la carga en peso de paladio utilizada y las temperaturas de calcinación.

- **ZH:** hidróxido de zirconia, $Zr(OH)_4$, sin calcinar.
- **ZHNa:** hidróxido de zirconia, $Zr(OH)_4$ sin calcinar, en cuya síntesis se ha incluido sodio.
- **ZHNa|w:** hidróxido de zirconia, $Zr(OH)_4$ sin calcinar, en cuya síntesis se ha incluido sodio. Además se ha sometido a un lavado con NH_4NO_3 a fin bajar el contenido de sodio.
- **ZHNi:** hidróxido de zirconia, $Zr(OH)_4$ sin calcinar, en cuya síntesis se ha incluido níquel.
- **ZO:** Oxido de zirconia, ZrO_2 . Proviene de calcinar a ZH.
- **ZOr:** Oxido de zirconia, ZrO_2 , calcinado, pero a diferencia del anterior en su etapa de síntesis ha sido sometido a reflujo suave por 12 horas.
- **SZO:** ZH que ha sido sulfatado y calcinado a $550^\circ C$ por 3 horas.
- **ZONa:** Oxido de zirconia, ZrO_2 , que contiene sodio a partir de su síntesis. Proviene de calcinar a ZHNa.
- **ZONa|w:** Oxido de zirconia, ZrO_2 , cuyo contenido de sodio ha sido previamente disminuido. Proviene de calcinar a ZHNa|w.
- **SZONi:** ZHNi que ha sido sulfatado y calcinado a $550^\circ C$ por 3 horas.

Capítulo 3

Resultados

3. Resultados

3.1 Combustión de metano a baja temperatura

3.1.1 Caracterización estructural de los soportes utilizados

A continuación se presentan algunas características físicas y cinéticas de los distintos soportes usados en el estudio de la combustión de metano. Las áreas de los soportes calcinados son representativas de las áreas de los catalizadores, pues se midió luego de la impregnación con paladio y no se detectó ninguna diferencia apreciable.

Tabla 3. Caracterización de los hidróxidos de zirconia y de los diferentes soportes.

Muestra	Area BET (m ² /g)	Vol. de poros (cc/g)	Radio poros (Å°)	XRD fase ^e	% Na
ZH ^a	350	0.30	37	-	-
ZO ^d	28	0.13	150	m	-
ZOr ^{b,d}	75	0.26	115	t	-
SZO ^{c,d}	102	0.22	69	t	-
ZHNa ^a	359	0.55	51	-	-
ZONa ^d	224	0.31	44	t	0.47
ZONa w ^d	233	0.33	44	t	0.09

^a: Hidróxidos sin calcinar.

^b: En la síntesis de preparación el hidróxido fue reflujo toda la noche.

^c: Antes de la calcinación del hidróxido el soporte fue sulfatado con una solución 0.5 M de H₂SO₄.

^d: Previo a la impregnación con Pd, se calcinó el soporte a 700°C por 1 hora.

^e: Fase cristalina del soporte calcinado, m: monoclinica; t: tetragonal.

En la Tabla 3 se puede observar las altas áreas de los hidróxidos sin calcinar, estas bajan bruscamente luego de calcinar a 700°C por 3 horas previo a la impregnación con paladio. En el caso de ZH con 350 m²/g, luego de calcinar el catalizador, el área cae a 28 y 75 m²/g, para ZO y ZOr, respectivamente. Notar que la única diferencia entre estos dos

soportes el hidróxido de ZOr fue sometido a reflujo toda la noche posterior a la precipitación de la zirconia. Al parecer el reflujo dio como resultado un área estabilizada a 700°C, casi 3 veces superior al que no se le hizo reflujo. En esta misma línea, se estabilizó el soporte ZH sometiéndolo a sulfatación antes de la calcinación, obteniendo un área de 102 m²/g, la cual es muy superior al mismo soporte ZO sin calcinar con 28 m²/g.

Se debe notar que aún cuando los hidróxidos con y sin sodio parten con áreas muy similares, la capacidad de estabilización del área posterior a la calcinación, es muy superior por parte del soporte ZONa con 224 m²/g, correspondiente a ocho veces la del soporte que no contiene sodio ZO, con 28 m²/g. Otra particularidad importante de este catalizador es que el lavado efectuado con nitrato de amonio, efectivamente retira gran parte del contenido de sodio presente en el soporte, no afectando en absoluto la estabilidad del alta área específica del soporte ZONa_w, con 234 m²/g. Por último se debe destacar que el radio de poro de aquellos soporte estabilizados con azufre o con sodio resulta ser menor que los no estabilizados, ZO y ZOr.

Cabe destacar que en la Tabla 3, quinta columna, se presenta la fase cristalina de los soportes calcinados. Como se comentará más adelante en la sección de reducción de NO con CH₄ y O₂, este parámetro es de importancia fundamental en el buen desempeño del catalizador.

En la siguiente Tabla se presenta la dispersión de los catalizadores 1% Pd utilizados en combustión, así como la temperatura a la cual ocurre el 50% de conversión de metano, T₅₀. Asimismo, se presentan la energía de activación y el factor preexponencial de cada uno de ellos. Estos resultados corresponden a la primera corrida de los catalizadores impregnados y activados.

Tabla 4. Dispersión, temperatura para 50% de conversión de metano (T_{50}), y parámetros cinéticos de k_{eff} : factor preexponencial (A) y energía de activación aparente (E_{ap}).

Catalizadores 1 % Pd (en peso)	Dispersión catalizadores frescos %	T_{50} ° C	A moles CO₂/ mol Pd expuesto*s	E_{ap} kcal/mol
ZO	37.5	-	1.3×10^{13}	42.4
ZOr	38.7	371	0.9×10^{13}	42.1
SZO	28.1	356	4.6×10^{19}	60.2
ZONa	56.3	343	3.4×10^{17}	53.7
ZONa W	42.9	342	1.9×10^{16}	50.5

De la Tabla 4, notar que aún cuando la energía de activación aparente de los catalizadores de paladio en SZO, ZONa y ZONa|w es mayor que para ZO y ZOr, los factores preexponenciales de los tres primeros es mayor, produciéndose un efecto compensatorio global. Esto se ve reflejado en la T_{50} , la cual es mayor para el catalizador ZOr, significando una actividad menor. Las diferencias y significados serán tratados con mayor detalle en la sección de discusión más adelante.

Los catalizadores anteriores fueron llevados en la primera corrida hasta 700°C y mantenidos allí por una hora en mezcla reaccionante. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente en helio. Seguidamente se activaron los catalizadores en oxígeno hasta 500°C, manteniendo a esa temperatura por 1 hora. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente para comenzar una segunda corrida. Los resultados de esta segunda corrida se exponen a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Dispersión, temperatura para 50 % de conversión de metano T_{50} y parámetros cinéticos de k_{eff} : factor preexponencial (A) y energía de activación aparente (E_{ap}), después de exponer los catalizadores a la mezcla reactiva a 700 °C, por una hora.

Catalizadores 1 % Pd (en peso)	Dispersión %	T_{50} ° C	A Moles CO₂/ mol Pd expuesto*s	E_{ap} kcal/mol
ZOr	13.5	384	1.1×10^{13}	41.8
SZO	17.5	382	1.1×10^{18}	56.8
ZONa	31.6	347	2.9×10^{16}	50.3
ZONa w	33.0	355	1.8×10^{15}	47.6

Notar que aún cuando todas las dispersiones han disminuido, aquellos catalizadores con sodio, ZONa y ZONa|w, siguen teniendo los mayores valores. Por otra parte, tanto las energías de activación como los factores preexponenciales han disminuido, denotando una leve desactivación de los catalizadores, aún cuando se mantiene la tendencia de la Tabla 4, en que los catalizadores estabilizados muestran una mayor actividad. Esta supresión en la actividad va acompañado de un aumento en los T_{50} para todos los catalizadores. Estas diferencias serán analizadas más adelante en mayor profundidad.

3.1.2. Actividad de los catalizadores

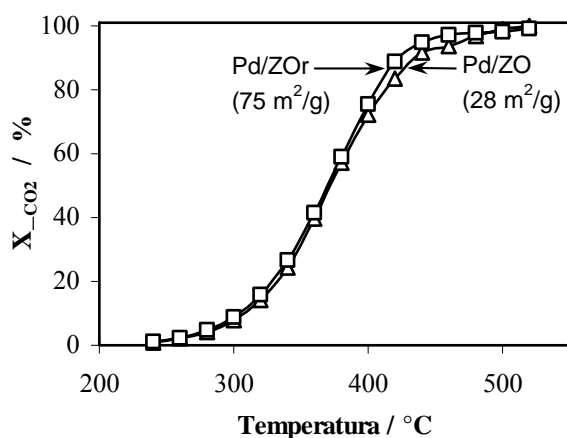


Figura 2. Actividad en combustión de metano de catalizadores 1%Pd en soportes ZO y ZOr. Condiciones de reacción: masa catalizador 0.2g, flujo total 100 cc/min, 1.5% de O_2 y 6.0% de CH_4 , balance en He. Los catalizadores se calcinaron en O_2 a $500^{\circ}C$ por 1 hora antes de la reacción.

En la Figura 2, se compara las actividades en combustión de metano, medida como conversión de CO_2 , para los catalizadores de 1% de paladio impregnado en ZO y ZOr en la primera corrida. Como se puede observar las diferencias son mínimas, con una pequeña preponderancia de Pd/ZOr sobre Pd/ZO por sobre $400^{\circ}C$. Ambos catalizadores muestran conversión completa luego de los $520^{\circ}C$. Notar que aún cuando sus áreas específicas son una casi el triple de la otra, las dispersiones de ambos son casi idénticas.

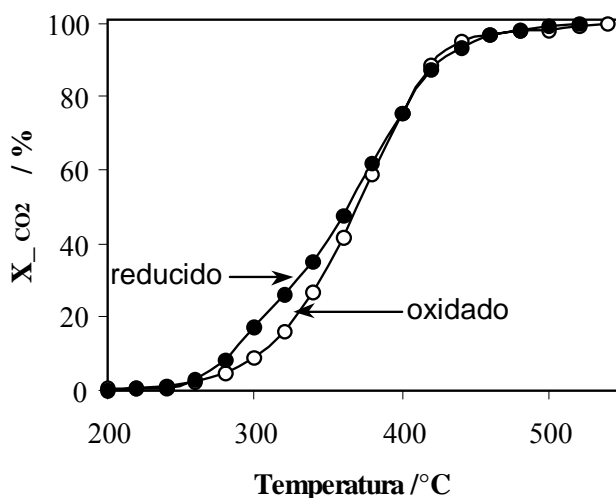


Figura 3. Actividad en combustión de metano de catalizador 1%Pd/ZO₂ pre-oxidado y pre-reducido. En una corrida se pre-oxidó en O₂ y en otra se pre-redujo el catalizador. Condiciones de reacción: masa catalizador 0.2g, flujo total 100 cc/min, 1.5% de O₂ y 6.0% de CH₄, balance en He.

En la Figura 3 se presenta el efecto de pre-oxidar o pre-reducir el catalizador previo al TPR. Como se puede apreciar la diferencia es mínima, sólo notoria entre 260 y 300°C. En adelante todos los catalizadores se calcinarán en oxígeno previo a la reacción.

Al momento de realizar los TPR se notó que al detener la rampa de temperatura, aumentaba la producción de CO₂. Esto hizo suponer algún efecto de activación por parte del catalizador. Efectivamente se detuvo la rampa de temperatura en cada punto antes de tomar muestra, manteniendo a dicha temperatura hasta no observar aumento en la producción de CO₂. El tiempo de activación fue más marcado a bajas temperatura y dependió del catalizador usado. En términos generales bajo 380°C fueron necesarios alrededor de 2 horas para obtener una conversión en estado estacionario. A mayores temperatura los tiempos fueron cada vez menores. Esto se expone en la siguiente Figura.

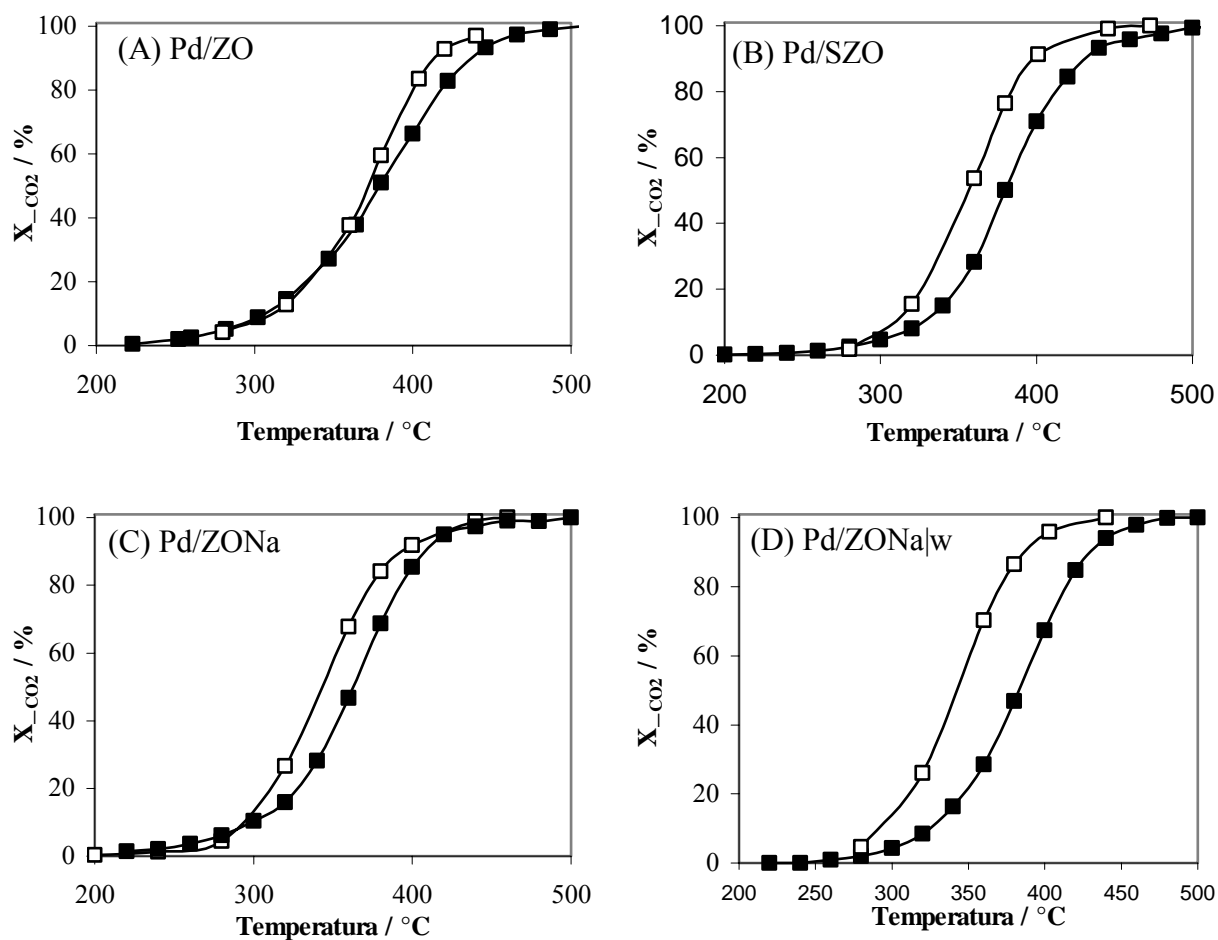


Figura 4. Activación de catalizadores 1%Pd. En cada recuadro se indica en catalizador usado. (-■-) denota la primera corrida del catalizador, (-□-) corresponde a la segunda corrida en estado estacionario. Condiciones de reacción: masa catalizador 0.2g, flujo total 100 cc/min, 1.5% de O₂ y 6.0% de CH₄, balance en He. Los catalizadores se calcinaron en O₂ a 500°C por 1 hora antes de cada corrida.

En la Figura anterior se compara el catalizador estabilizado, es decir la actividad en estado estacionario para cada temperatura, signos vacíos, con la actividad sin detener la rampa de temperatura signos rellenos. Notar que para todos los catalizadores existe activación, aún cuando la rampa sin detener en cada temperatura es bastante lenta, 2 grados por minuto.

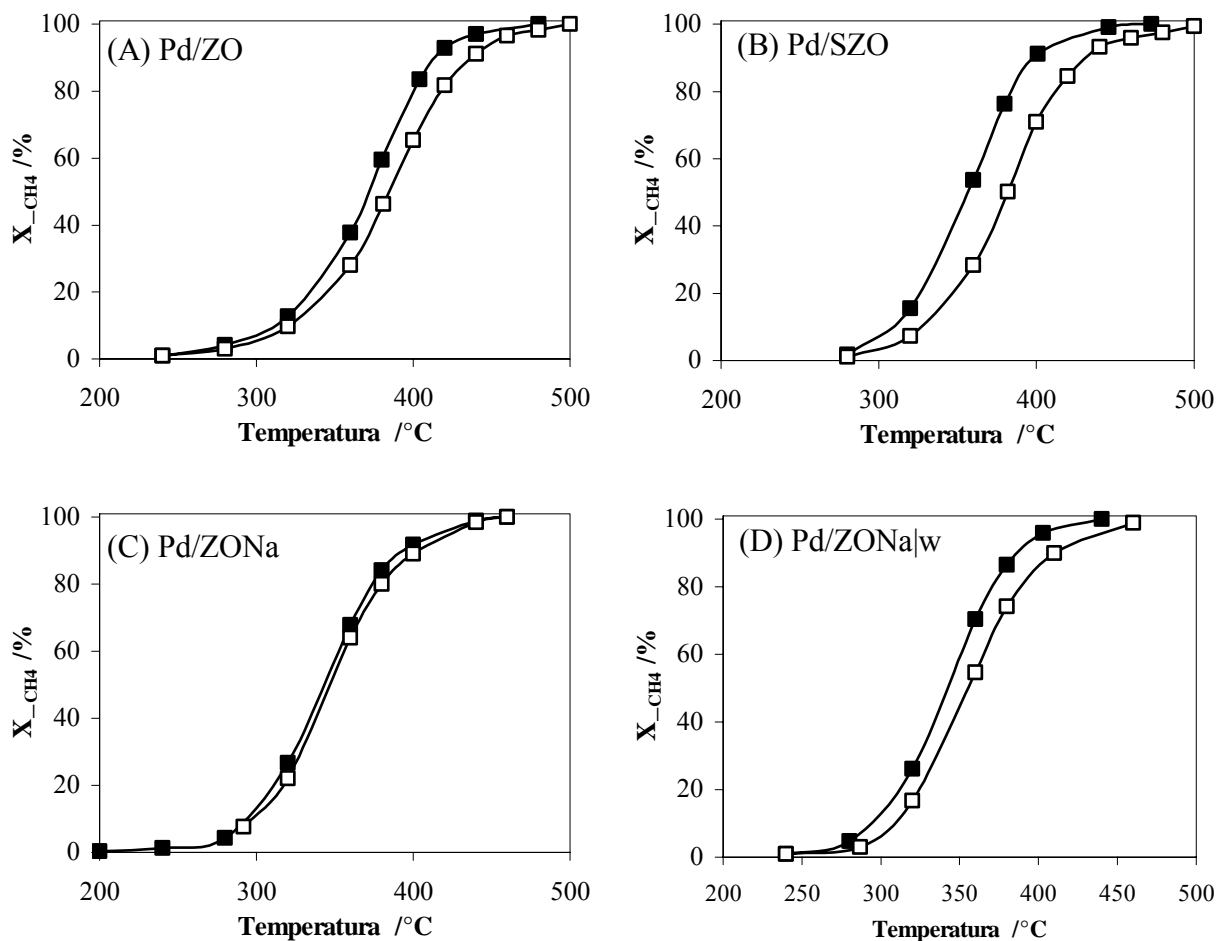


Figura 5. Desactivación de catalizadores 1%Pd. En cada recuadro se indica el catalizador usado. (-■-) denota la primera corrida del catalizador en estado estacionario, luego se lleva el catalizador a 700°C y se mantiene una hora en mezcla de reactivos, posteriormente se hace una nueva corrida (-□-) en estado estacionario. Condiciones de reacción: masa catalizador 0.2g, flujo total 100 cc/min, 1.5% de O₂ y 6.0% de CH₄, balance en He. Los catalizadores se calcinaron en O₂ a 500°C por 1 hora antes de cada corrida.

En el gráfico anterior se comparan las actividades entre la primera y segunda corrida. Antes de la segunda corrida el catalizador fue llevado en mezcla reaccionante hasta 700°C y mantenido a esa temperatura por 1 hora. Luego se llevó a temperatura ambiente y se realizó la reacción. Como se puede observar, para cada uno de los catalizadores existe desactivación después del tratamiento térmico, siendo menor para el catalizador con diferentes contenidos de sodio.

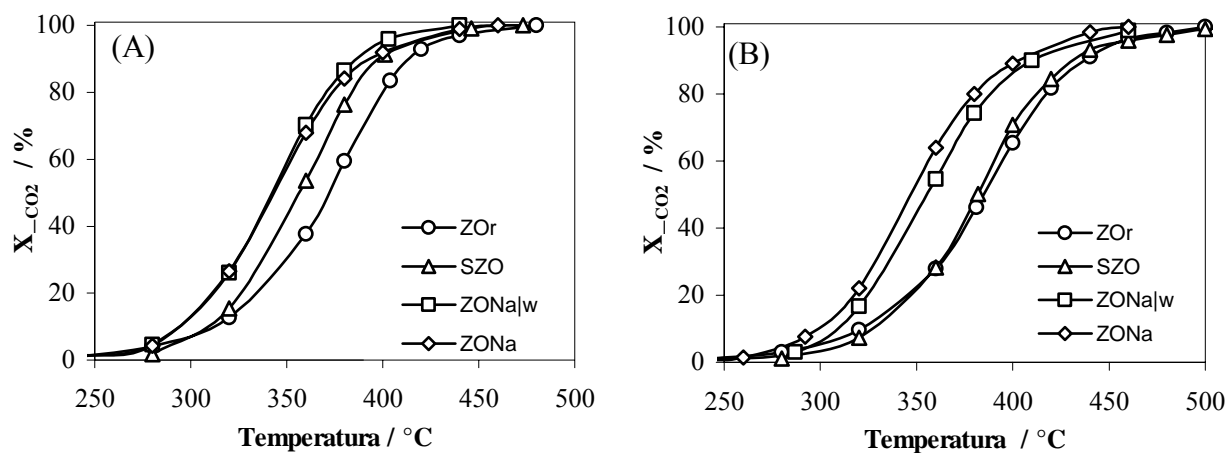


Figura 6. Actividad de catalizadores 1%Pd en combustión de CH₄. En cada recuadro se indica el catalizador usado. El recuadro (A) denota la primera corrida en estado estacionario. Luego de la primera corrida se llevó a 700°C en mezcla reaccionante y se mantuvo por 1 hora. Posteriormente se hizo una segunda corrida en estado estacionario, recuadro (B). Condiciones de reacción: masa catalizador 0.2g, flujo total 100 cc/min, 1.5% de O₂ y 6.0% de CH₄, balance en He. Los catalizadores se calcinaron en O₂ a 500°C por 1 hora antes de cada corrida

En la Figura 6A, se muestra la actividad de los catalizadores en estado estacionario, mientras que en la Figura 6B, se puede observar la actividad en una segunda corrida en estado estacionario, previo a un tratamiento en mezcla reaccionante por 1 hora. Se observa que los catalizadores con mayores áreas corresponden a aquellos con mayor actividad, tanto para la primera como segunda corrida.

3.2. Reducción de NO con CH₄ en exceso de oxígeno

3.2.1. Características estructurales de los soportes

Tabla 6. Características estructurales de los soportes usados en la reacción de reducción de NO con CH₄ y O₂.

Soporte	Area BET [m²/g]	Volumen Poro [cc/g]	Radio Poros [Å]
ZH ^a	350	0.30	37
ZHNa ^a	359	0.55	51
ZHNi ^a	363	0.24	35
SZO ^b	138	0.17	42
SZONa ^b	280	0.40	61
SZONi ^b	215	0.22	40
SZONa w ^b	251	0.39	52

^a: Hidróxido sin calcinar.

^b: Hidróxido sulfatado y calcinado en aire a 500°C por 3 horas.

Como se puede observar en la Tabla 6, los hidróxido sin calcinar poseen una alta área específica, decreciendo en el orden ZHNa > ZH > ZHNi. Al sulfatar y calcinar a 500°C por 3 horas se observa que los soportes conservan una alta área específica, esta vez decreciendo en el orden ZHNa > ZH > ZHNi. Como se discutirá más adelante, la inclusión de iones ajenos a la red de zirconia juegan un papel fundamental en la estabilización del área específica del soporte.

Asimismo en la Tabla anterior se incluye el soporte SZONa|w, con un menor contenido de sodio según el método descrito en la sección 2.1.3. Notar que el procedimiento de lavado casi no afecta la estabilidad del soporte, conservando una alta área específica.

3.2.2. Estabilización con azufre

Como se mencionó en el capítulo 1.2, la transición de tetragonal a monoclinica esta asociada a la alta dureza del material cerámico, es decir, en la medida que se logra disminuir la temperatura de transición, más estable será la estructura del material. En este sentido y con el fin de discriminar la fase cristalina de los soportes, a continuación se compara los espectros de difracción de rayos X, XRD, correspondientes al óxido de zirconia con y sin sulfatar.

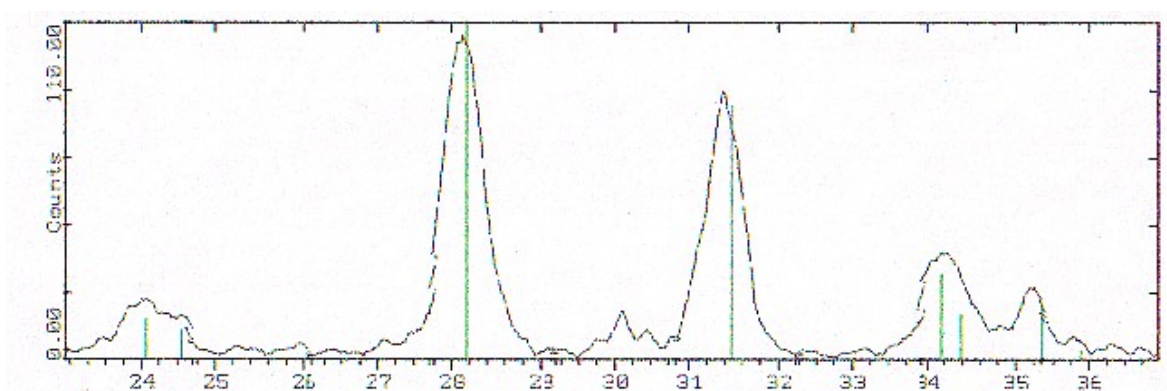


Figura 7. Espectro de XRD de ZO. Las líneas verticales de color verdes corresponden al patrón de ZrO_2 en fase monoclinica (badelita). Muestra calcinada por 3 horas a $500^\circ C$ en aire.

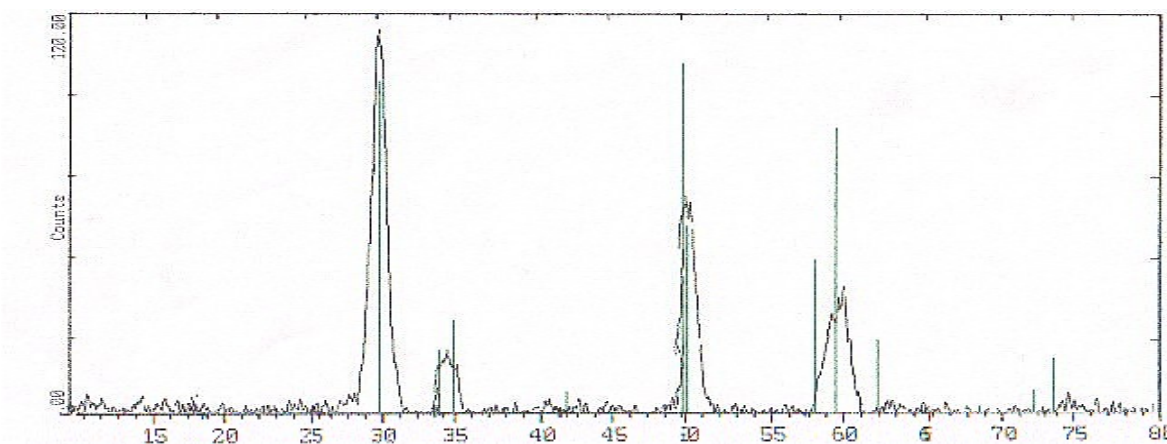


Figura 8. Espectro de XRD de SZO. Las líneas verticales de color verdes corresponden al patrón de ZrO_2 en fase tetragonal. Muestra calcinada por 3 horas a $500^\circ C$ en aire.

En las Figuras 7 y 8 se muestra el efecto de adicionar azufre al óxido de zirconia. En cada una de ellas se incluye los patrones correspondientes a zirconia en fase monoclinica y tetragonal, respectivamente. En concordancia con la literatura, el S estabiliza la fase tetragonal del óxido de zirconia [6]. Esto como se ha mencionado anteriormente, es un requisito para que el soporte tenga una acidez y estabilidad estructural adecuada para ser utilizado como soporte en catálisis.

3.2.3. Estabilización con Sodio

Los resultados de XRD, no incluidos, muestran que en todas sus formas, ya sea sulfatado o no, el soporte que contiene Na posee una estructura cristalina tetragonal, lo cual permite, a priori, contar con un soporte ácido y estable para utilizar en la reacción de reducción de NO con CH₄ en exceso de oxígeno.

3.2.3.1 Actividad del catalizador conteniendo sodio

La cinética de reducción de NO con CH₄ en condiciones pobres (exceso de oxígeno), exhibe un comportamiento típico de dos reacciones competitivas [34-37, 39, 40, 45-47, 53]. Por una parte la utilización del metano como reductor del NO, y por otra, la oxidación del CH₄ hacia CO₂ y agua. Para el seguimiento de la reacción en función de la temperatura, esto se ve reflejado en una curva tipo volcán para la conversión de NO, es decir, un aumento gradual de la conversión con la temperatura, para llegar a un máximo y posteriormente disminuir. En cuanto a la producción de CO₂, el aumento de la conversión de CH₄ es gradual siendo rápido a bajas temperaturas, pasando por un punto de inflexión, y lento a altas temperaturas.

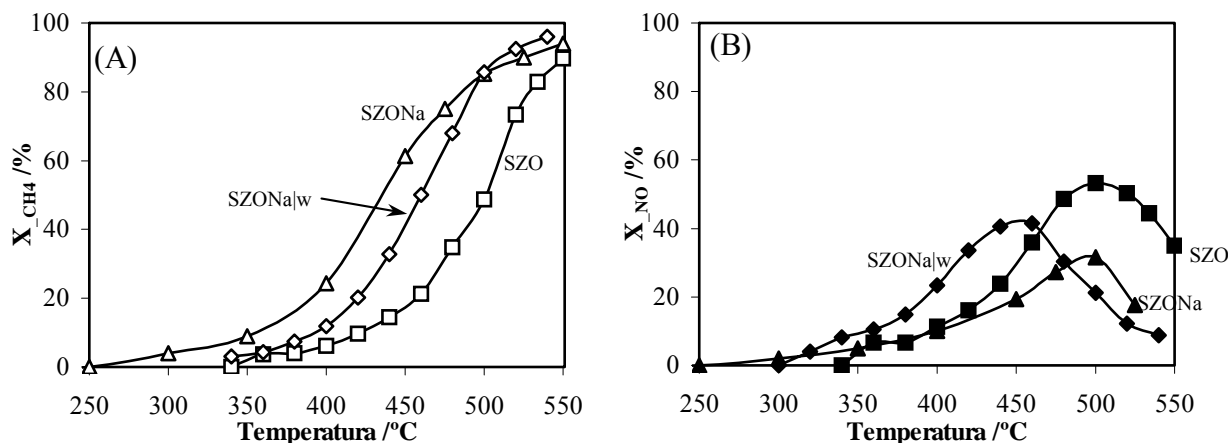


Figura 9. Actividad de catalizador 0.18% Pd en soportes SZO, SZONa y SZONa|w (se indica en cada curva de los gráficos A y B). (A): Conversión de CH₄ hacia CO₂, (B): Conversión de NO hacia N₂. Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹.

En la Figura 9B, se observa que el máximo en reducción de NO a N₂ difiere según el catalizador. Mientras que el catalizador de Pd en zirconia sulfatada, SZ, muestra una conversión de NO a N₂ de 53%, aquel que contiene sodio, SZONa, solo exhibe un 32% de conversión. Si a este último soporte se hace el lavado indicado en la sección 2.1.3, se disminuye su contenido de Na desde 0.47% a 0.09% en peso y exhibe el comportamiento catalítico mostrado en la Figura 9B. Claramente la presencia de Na en el catalizador inhibe su desempeño, pues al lavar el soporte la actividad en reducción aumenta desde 32% hasta un 41% de conversión de NO. Este aumento en el máximo de conversión de NO, va acompañado de un leve corrimiento en la temperatura a la cual ocurre, desde 500 a 450°C.

Debido a que el CO₂ proviene tanto de la oxidación de CH₄, como de su acción de reductor, se considerará solo la conversión global de CH₄ hacia CO₂. En este último sentido, se asumirá la temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión de CH₄, T₅₀, como una indicación de la capacidad del catalizador para disponer del reductor en ambas reacciones. Si se compara el T₅₀ de SZO, 500°C, con el T₅₀ de SZONa, 435°C, claramente la capacidad del catalizador Pd/SZONa para oxidar CH₄ es mayor, pues a menor

temperatura aumenta su capacidad de conversión de CH_4 y sin embargo la actividad de reducción disminuye considerablemente. En este mismo sentido, el comparar el T_{50} de SZO, 500°C , con el T_{50} de SZONa|w, 460°C , muestra que este último es más activo en la oxidación de CH_4 y a menor temperatura, sin embargo la reducción de NO es mayor hasta los 450°C si se compara con el mismo SZO. Como SZONa|w es más activo en conversión de CH_4 , consume gran parte del reductor sobre los 460°C y en consecuencia exhibe una disminución en la actividad de reducción de NO. En otras palabras, el catalizador Pd/SZONa|w tiene una mayor capacidad para oxidar el CH_4 , siendo más pobre su aprovechamiento como reductor de NO.

Lo anterior se reafirma al observar que en el máximo de conversión de NO, para el catalizador de Pd en SZO se consume el 50% del reductor, mientras que en SZONa se consume el 85% de CH_4 . Sin embargo, en el catalizador Pd/SZONa|w, para el máximo de conversión de NO solamente se consume un 40% del reductor. En síntesis, aun cuando el catalizador de Pd/SZONa|w es muy activo en oxidación, hace un mejor aprovechamiento del reductor al oxidar menos CH_4 si se compara con el catalizador de Pd/SZONa.

3.2.4. Estabilización con níquel

Como se muestra en la Tabla 9, la adición de níquel al soporte contribuye a estabilizar una alta área específica. Por otra parte el Ni es ampliamente utilizado en reacciones de reformación y de hidrogenación de CO para dar CH_4 . Estas son características deseables para un catalizador de reducción de NO con CH_4 , pues por una parte el Ni contribuiría con el Pd a la activación de CH_4 y por otra, en caso de producirse CO, el mismo catalizador sería el encargado de hidrogenarlo para producir más reductor.

3.2.4.1 Actividad del catalizador conteniendo níquel

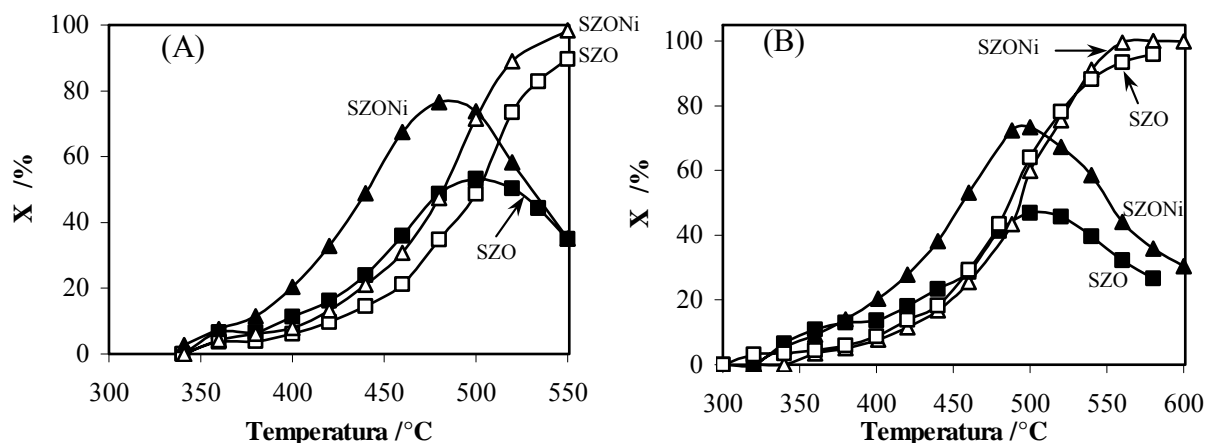


Figura 10. Comparación de actividad de catalizadores 0.18% Pd en soportes SZO y SZONi (se indica en cada curva de los gráficos A y B). Conversión de CH₄ hacia CO₂ (marcadores vacíos) y conversión de NO hacia N₂ (marcadores rellenos). (A) : primera corrida hasta 500°C, (B) : segunda corrida sobre el mismo catalizador de (A). Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹. Antes de cada corrida el catalizador se activa en O₂ a 500°C por 1 hora.

Tabla 7. Comparación de actividades para los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi.

Catalizador de 0.18% Pd	Nº de Corrida (temperatura, °C) ^a	CH ₄		NO
		T ₅₀ ^b	X _{máx_NO} ^c	X _{máx} ^d
SZO	1 (Fresco)	501	49	53 (500)
	2 (500)	480	64	47 (505)
SZONi	1 (Fresco)	482	48	77 (480)
	2 (500)	493	60	73 (500)

^a : La corrida se lleva hasta la temperatura indicada entre paréntesis y se mantiene en mezcla reaccionante por 1 hora. Antes de cada corrida se activa en oxígeno a 500°C por 1 hora.

^b : Temperatura a la que ocurre un 50% de conversión de CH₄.

^c : Conversión de CH₄ cuando ocurre el máximo de conversión de NO.

^d : Conversión máxima de NO (se indica entre paréntesis la temperatura a la cual ocurre).

Como se puede apreciar en la Figura 10 y se detalla en la Tabla 7, para el catalizador Pd/SZO, el máximo en reducción de NO es de 53% a los 500°C. Después de mantener el catalizador a esa temperatura en mezcla reaccionante por una hora, se hace una nueva corrida, obteniéndose un máximo en conversión de NO de 47% a los 505°C. En este mismo sentido el catalizador de Pd/SZONi, exhibe en la primera corrida un máximo en conversión de NO de 77% a los 480°C, bajando en la segunda corrida a 73% en los 500°C.

Lo anterior va acompañado de un aumento en la conversión de CH₄, de 49 a 64% para el catalizador Pd/SZO, y de un 48 a 60% para Pd/SZONi. Ambas conversiones medidas cuando ocurre el máximo de conversión de NO. Como se discutirá más adelante esto estaría asociado a la desactivación de los catalizadores, es decir, a una disminución progresiva en la reducción de NO y un aumento gradual en la oxidación de metano.

Con el fin de profundizar en el punto anterior se hizo un tratamiento térmico a los catalizadores, sometiéndolos a 500, 600, 650 y 700°C, manteniendo por 1 hora a cada una de esas temperaturas y verificando la actividad posterior a cada tratamiento. Antes de cada corrida se activó el catalizador en flujo de oxígeno a 500°C por 1 hora. El resultado de cada corrida se muestra en la siguiente Figura.

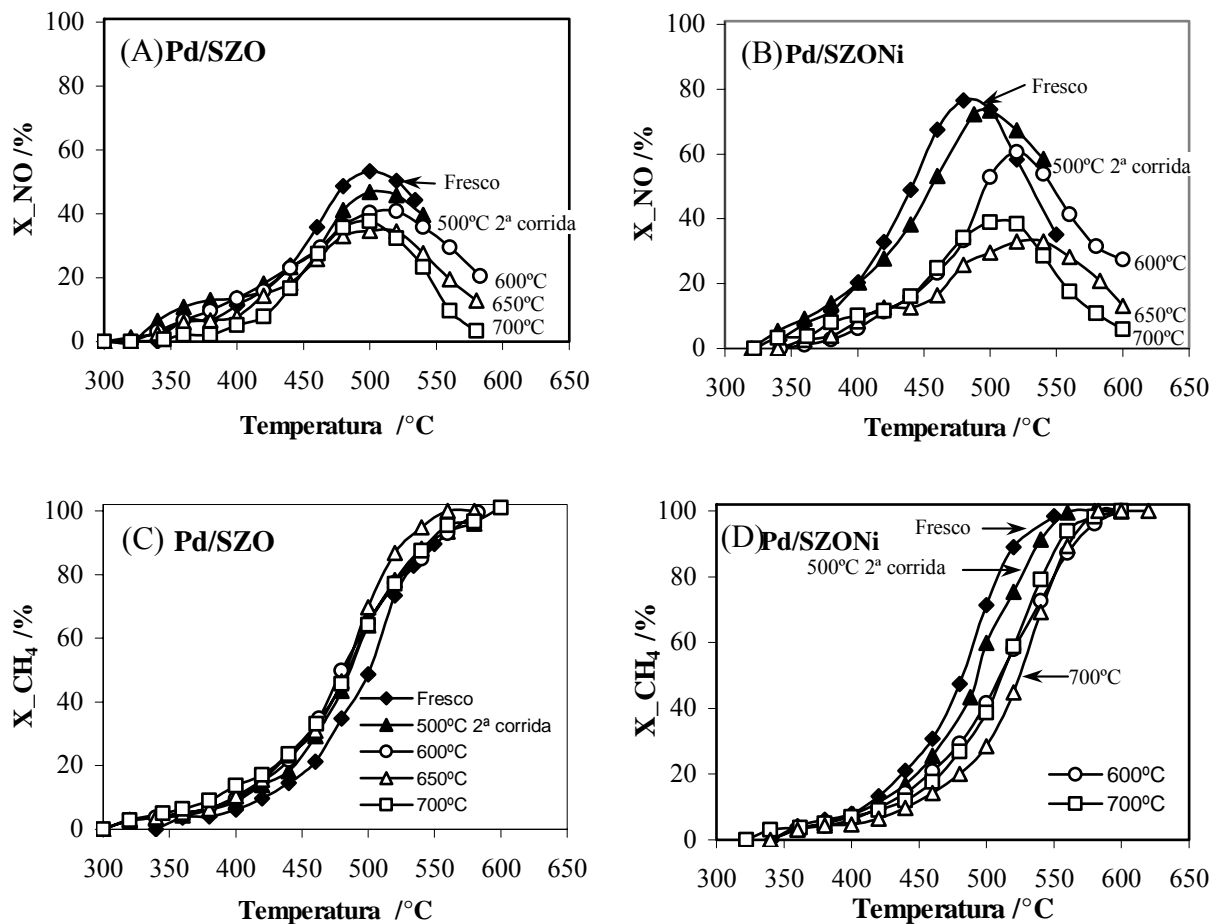


Figura 11. Actividad de catalizadores 0.18%Pd en soportes SZO (recuadros A y C) y SZONi (recuadros B y D). La conversión de NO hacia N_2 se indica en los recuadros A y B. La conversión de CH_4 hacia CO_2 se indica en los recuadros C y D. En cada curva se identifica la temperatura de pretratamiento en los gases de reacción por 1 hora, así como la actividad del catalizador fresco. Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH_4 , 10% O_2 , balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h^{-1} . Antes de cada corrida el catalizador se activa en O_2 a 500°C por 1 hora.

Tabla 8. Comparación de actividades para los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi.

Catalizador de 0.18% Pd	N° de Corrida (temperatura, °C) ^a	CH ₄		NO
		T ₅₀ ^b	X _{máx_NO} ^c	X _{máx} ^d
SZO	1 (Fresco)	501	49	53 (500)
	2 (500)	480	64	47 (505)
	3 (600)	480	71	42 (510)
	4 (650)	483	70	35 (500)
	5 (700)	485	64	38 (495)
SZONi	1 (Fresco)	482	48	77 (480)
	2 (500)	493	60	73 (500)
	3 (600)	510	58	61 (520)
	4 (650)	524	57	33 (530)
	5 (700)	511	49	39 (510)

^a: La corrida se lleva hasta la temperatura indicada entre paréntesis y se mantiene en mezcla reaccionante por 1 hora. Antes de cada corrida se activa en oxígeno a 500°C por 1 hora.

^b: Temperatura a la que ocurre un 50% de conversión de CH₄.

^c: Conversión de CH₄ cuando ocurre el máximo de conversión de NO.

^d: Conversión máxima de NO (se indica entre paréntesis la temperatura a la cual ocurre).

Como se puede apreciar en la Figura 11 y se detalla en la Tabla 8, mientras la temperatura de 50% de conversión de CH₄ se mantiene relativamente estable para el catalizador de Pd en SZO, el catalizador de Pd/SZONi exhibe un gradual corrimiento a mayor temperatura. En este mismo sentido, la temperatura en que ocurre el máximo de conversión de NO exhibe un corrimiento paulatino hacia temperaturas más elevadas para el catalizador Pd/SZONi, no así el soporte SZO, para el cual dicha temperatura no cambia significativamente. Por otra parte, aun cuando el catalizador Pd/SZONi parte de una conversión de NO mayor (77%) que Pd/SZO (53%), ambos llegan a conversiones parecidas luego de las cinco corridas (~40%).

Las diferencias entre ambos catalizadores, expuestas en el punto anterior lleva a pensar que tal vez está ocurriendo un cambio en la selectividad de los catalizadores, a

medida que son sometidos al tratamiento térmico. Para aclarar este punto, en el gráfico siguiente se compara la selectividad de ambos catalizadores, medida como la razón entre las velocidades de conversión de NO y CH₄ [30]:

$$\text{Selectividad} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} X_{\text{NO}}}{[\text{CH}_4]_{\text{in}} X_{\text{CH}_4}} \quad (17)$$

donde [i]_o y X_i representan la concentración inicial y conversión del componente i, respectivamente. Por simplicidad se presentan solamente las curvas correspondientes a la primera y última corrida.

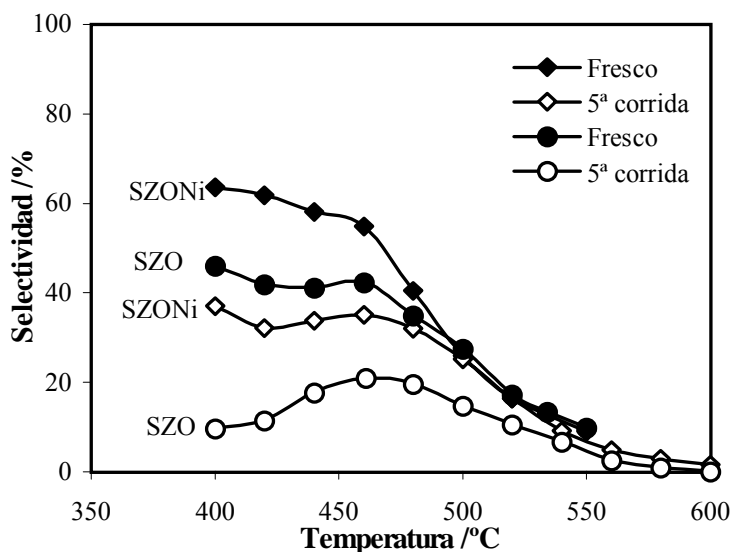


Figura 12. Selectividad de los catalizadores 0.18%Pd en SZO y SZONi. Se compara los catalizadores frescos y aquellos con cinco corridas (hasta 500, 600, 650, 700°C, deteniéndose en cada temperatura por 1 hora en la mezcla de reacción). Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹. Antes de cada corrida el catalizador se activa en O₂ a 500°C por 1 hora.

Se puede observar en la Figura 12, que tanto para los catalizadores frescos como los usados, la selectividad hacia la conversión de NO a bajas temperaturas es mayor para el catalizador soportado en SZONi que para SZO. A medida que aumenta la temperatura, ya a partir de 540°C las selectividades hacia NO bajan y se hacen iguales para ambos soportes, siendo claro el desplazamiento en la actividad hacia la oxidación directa de CH₄.

Con el fin de observar la influencia de la variación de las características estructurales de los catalizadores, se muestran en la siguiente Tabla algunos datos correspondientes al área específica BET, el diámetro de poro y la dispersión del metal medida por quimisorción.

Tabla 9. Características estructurales de los catalizadores 0.18% Pd en SZO y SZONi.

Catalizador de 0.18% Pd	N° de Corrida (temperatura, °C) ^a	Area BET [m²/g]	Diámetro Poro [Å]	Dispersión [%] ^b
SZO	1 (Fresco)	138	41.9	2.8
	2 (500)	124	--	--
	5 (700)	95	41.6	11.3
SZONi	1 (Fresco)	215	39.4	7.9
	2 (500)	211	--	--
	5 (700)	162	38.3	10.4

^a: La corrida se lleva hasta la temperatura indicada entre paréntesis y se mantiene en mezcla reaccionante por 1 hora. Antes de cada corrida se activa en oxígeno a 500°C por 1 hora.

^b: Dispersión del metal (Pd) sobre el catalizador medido por quimisorción luego de activar en oxígeno por una hora.

Nota: los datos faltantes no fueron observados.

La disminución porcentual en el área, entre la primera y quinta corrida para SZO es de 31%, mientras que para SZONi es de sólo 25%. Sin embargo, la caída en la actividad máxima de reducción de NO de este último, es mayor (49%) si se compara con la de SZO (28%). Las dispersiones finales de ambos catalizadores son similares, por lo que se presume otros factores de desactivación como se discutirá más adelante.

De la misma forma, se estudió la estabilidad en el tiempo de estos catalizadores. Para este fin, ambos catalizadores se activaron en oxígeno por una hora in situ a 500°C, luego se llevó a cabo la reacción desde temperatura ambiente hasta 500°C, temperatura a la que se mantuvo la reacción en el tiempo. El desempeño de ambos catalizadores se muestra en la siguiente Figura.

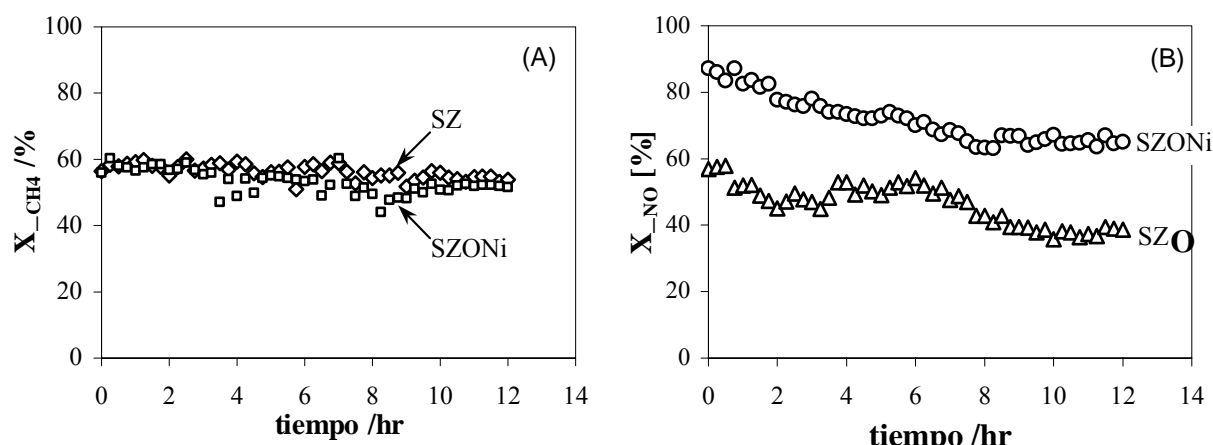


Figura 13. Prueba de estabilidad de catalizadores 0.18%Pd en soportes SZO y SZONi. En el recuadro (A) se muestra la conversión de metano y en el recuadro (B) la conversión de NO. Cada soporte se identifica al interior de cada recuadro. Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹. Antes de cada corrida el catalizador se activa en O₂ a 500°C por 1 hora.

En la Figura 13A, se puede observar que el comportamiento en la conversión de CH₄ para ambos catalizadores es similar, decayendo muy levemente desde el comienzo de la reacción para estabilizarse luego de 10 horas en aproximadamente 50% de conversión. Sin embargo, se nota una marcada diferencia en ambos catalizadores para la reducción de NO, Figura 13B. Mientras ambos muestran un proceso de decaimiento similar en la actividad, luego de 10 horas ambos se estabilizan. El catalizador en SZO muestra una actividad de 38%, valor idéntico al mismo catalizador luego de ser sometido a cinco corridas consecutivas (Figura 11A). El caso contrario lo muestra el catalizador sobre SZONi, el cual muestra una actividad estable de 65% luego de 10 horas de testeo. Recordemos que luego de las cinco corridas consecutivas este catalizador mostró una actividad similar al Pd/SZO (Figura 11B). Como se discutirá, esto hace presumir que el tratamiento térmico tiene un efecto determinante en el desempeño del catalizador Pd/SZONi.

Como se explicó en detalle en la parte experimental, el Ni fue incluido durante la síntesis del $Zr(OH)_4$. Con el fin de verificar el efecto de agregar el Ni posterior a la síntesis, se preparó un batch de soporte en idénticas condiciones, pero sin incluir la adición de Ni. En pocas palabras, se precipitó la solución de $ZrOCl_2$, se llevó a reflujo y posteriormente se lavó y secó. Luego de sulfatar y calcinar a 500°C el soporte el Ni fue agregado al soporte por impregnación simple, seguido luego de la impregnación de paladio por el mismo método. A esta forma de preparación se le llamará en adelante "Impregnación Sucesiva" o simplemente IS. Asimismo, se hizo una co-impregnación de ambos metales en el soporte sulfatado y calcinado, esto es, la impregnación simple de ambos metales al mismo tiempo. En adelante se referirá a esta última forma de preparación "co-impregnación" o simplemente CI. La actividad en reducción de estos catalizadores se muestra en la siguiente Figura.

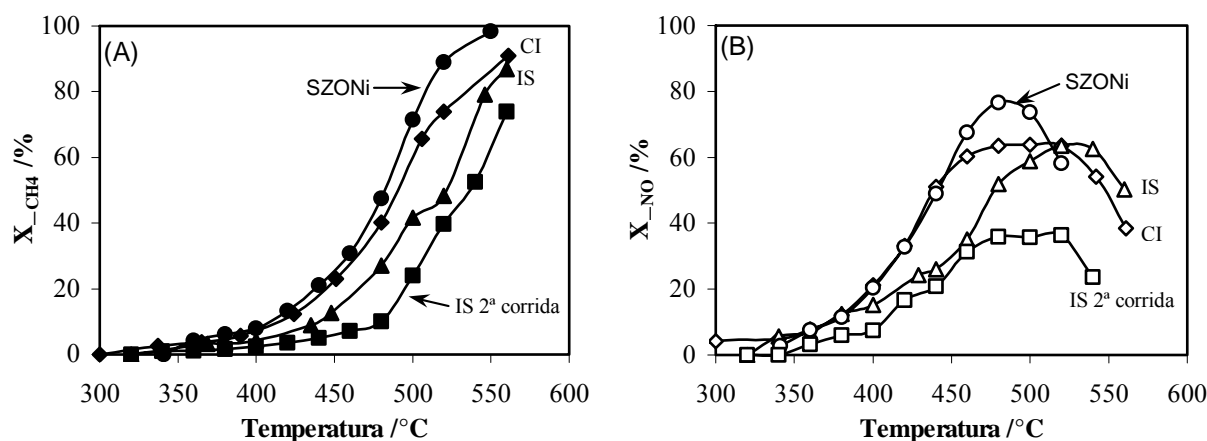


Figura 14. Actividad de catalizadores 0.18%Pd en distintos soportes: SZONi (-●-), CI: coimpregnado con 1%Ni y 0.18%Pd (-◆-), IS: impregnado sucesivamente con 1%Ni y 0.18%Pd (-▲-), segunda corrida de este último (-■-). Recuadro (A): conversión de CH_4 (símbolos rellenos), recuadro (B): conversión de NO (símbolos vacíos). Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH_4 , 10% O_2 , balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV= 15000 h^{-1} . Antes de cada corrida el catalizador se activa en O_2 a 500°C por 1 hora.

En la Figura 14, se aprecia que aquellos catalizadores en que se ha ensayado la inserción de Ni vía impregnación sucesiva o coimpregnación, no muestran la alta actividad en reducción de NO del catalizador CI que el Ni fue introducido en la síntesis del soporte.

Más aún, luego de hacer una segunda corrida no muestran una estabilidad apreciable decayendo en forma importante la actividad (como ejemplo se muestra la actividad del catalizador IS). No obstante lo anterior, cabe destacar que ambos catalizadores (en IS y CI) muestran una actividad mayor (63%) que aquel de Pd en SZO (53%), este último no conteniendo Ni. Esto presupone un efecto en la actividad dado por la presencia de Ni en el catalizador.

Por otra parte, el área específica del soporte juega un importante papel en el desempeño del catalizador en reducción de NO. Esto se ejemplifica en la siguiente Figura.

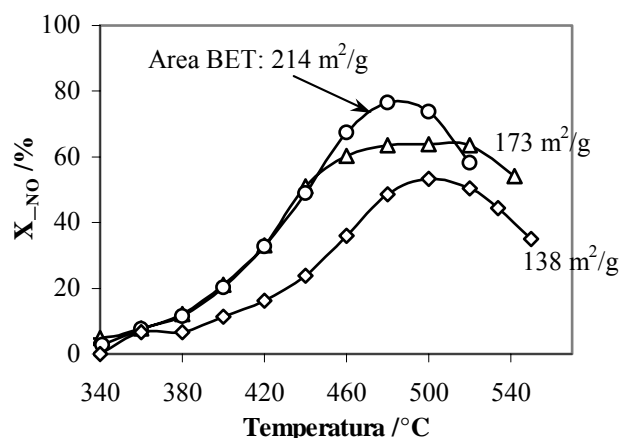


Figura 15. Dependencia de la actividad en reducción de NO de catalizadores 0.18% Pd, según el área del soporte: SZO (-◇-), SZONi (-○-) y CI (Pd y Ni coimpregnado en SZO).

En la Figura 15, se muestra la actividad de reducción de NO con CH₄ en función del área específica del catalizador. Se compara la actividad de catalizadores con y sin Ni, con aquellos de áreas 214 y 173 m²/g conteniendo 1% p/p de Ni nominal. El catalizador de área 138 m²/g no contendría Ni. Como se puede observar, la actividad de reducción decrece con el área del catalizador, existiendo un leve corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores. Asimismo, como se discutirá más adelante, existiría una dependencia lineal entre el área del catalizador y la actividad de reducción.

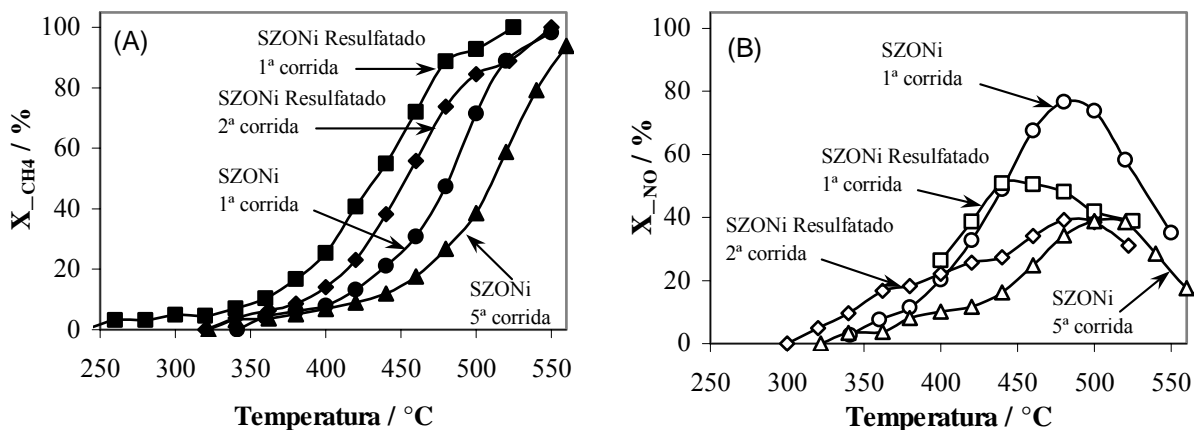


Figura 16. Actividad de catalizadores de Pd/SZONi resultados previos a su impregnación con Pd. Resultado: se sulfata el soporte y se calienta a 700°C, luego se vuelve a sulfatar y se calienta nuevamente pero a 500°C. En cada recuadro (leyendas interiores) se indica si el soporte ha sido resultado. El recuadro (A) indica las actividades de conversión de CH₄, mientras que el recuadro (B) señala la actividad de reducción de NO. La primera y quinta corridas del catalizador Pd/SZONi corresponden a la Figura 3. Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹. Antes de cada corrida el catalizador se activa en O₂ a 500°C por 1 hora.

Con el fin de verificar la capacidad de estabilización del soporte SZONi, se sulfató y calcinó a 700°C previo a la impregnación con Pd. Luego se volvió a sulfatar, pero esta vez la calcinación fue sólo a 500°C. En la Figura 16A se observa que la capacidad de combustión del catalizador resultado en su primera y segunda corrida, es mayor que la del mismo catalizador no resultado. Aún más, la actividad de Pd/SZONi resultado en reducción de NO en la segunda corrida, es comparable a la actividad del catalizador Pd/SZONi (sin resultado). Notar que este último, además de haber sido sometido a cinco corridas, ha estado en tratamientos térmicos en cada una de ellas (ver Figura 11). Al parecer el catalizador resultado no es capaz de estabilizar la fase activa en reducción de NO, siendo más activo en combustión de CH₄. Este comportamiento se discutirá en detalle más adelante.

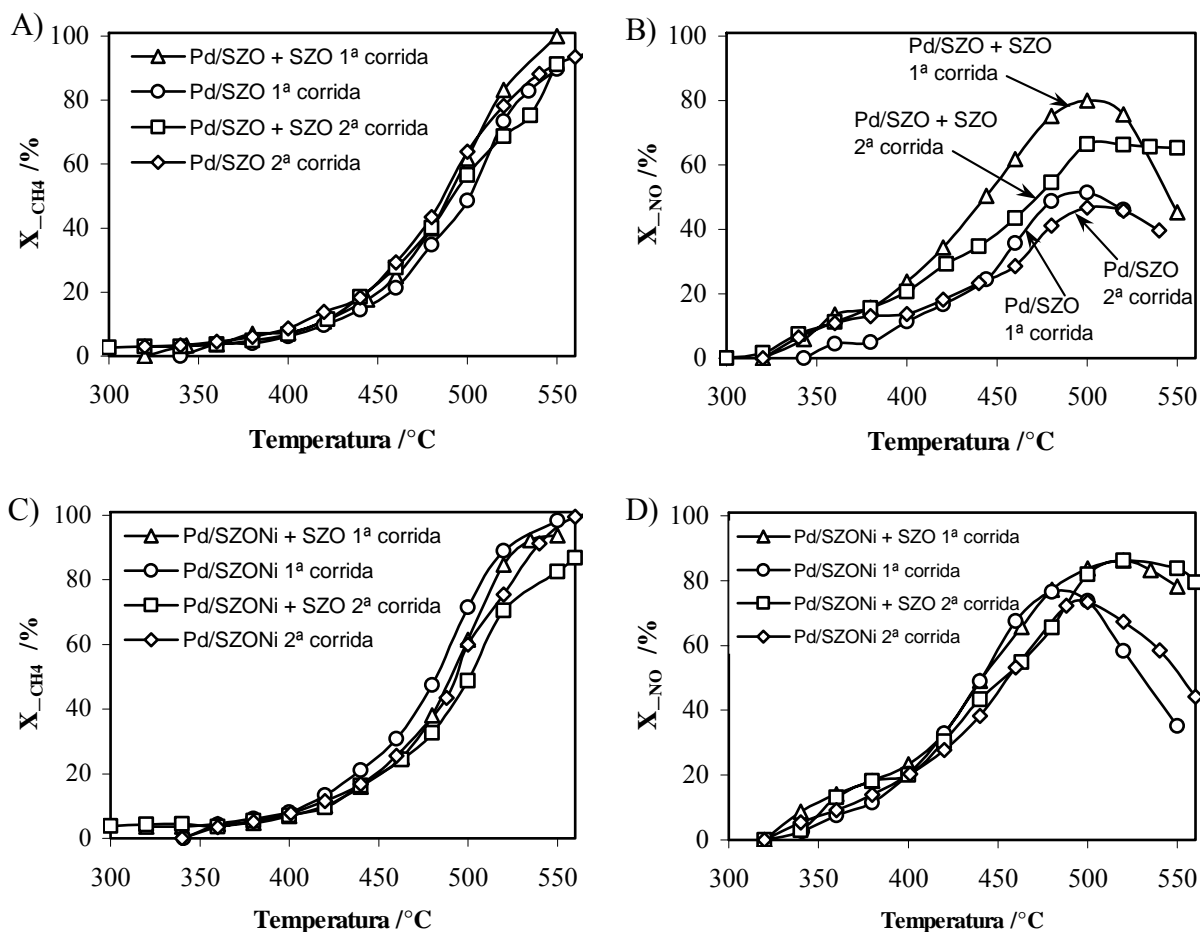


Figura 17. Mezcla física de catalizadores de Pd con zirconia sulfatada, SZO. Los recuadros A) y C) corresponden a la actividad en conversión de CH₄, mientras que en los recuadros B) y D) se exhibe la actividad de reducción de NO. La mezcla se denota: (el catalizador) + (zirconia sulfatada). Como referencia se incluye la curva del mismo catalizador sin hacer la mezcla con SZO. Condiciones de reacción: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂, balance en He, Flujo 85 cc/min, GHSV=15000 h⁻¹. Antes de cada corrida el catalizador se activa en O₂ a 500°C por 1 hora.

Se estudió el efecto de agregar zirconia sulfatada a los catalizadores de paladio, cuyos resultados se exponen en la Figura 17. Se muestran las actividades de conversión de CH₄ y reducción de NO para los catalizadores Pd/SZO (Figura 17 A y B) y Pd/SZONi (Figura 17 C y D), respectivamente. Se realizaron dos corridas consecutivas y a modo de referencia se expone los resultados de dos corridas en que los catalizadores no han sido mezclados con SZO. Las curvas de actividad de los catalizadores sin mezclar constituyen sólo una referencia, pues como se ha modificado el volumen de lecho al agregar SZO y con ello se ha alterado la GHSV, no es posible comparar actividades entre catalizadores con y sin mezcla.

Como se puede apreciar en la Figura 17 A) y C), las actividades de conversión de CH_4 permanecen prácticamente invariables con y sin mezclar con zirconia sulfatada. Por el contrario la conversión de NO exhibe diferencias notorias. Para el catalizador Pd/SZO + SZO la conversión llega a un 80%, mientras que para la segunda corrida de la misma mezcla, la actividad llega sólo a un 66%. Para el caso de la mezcla Pd/SZONi + SZO, el efecto es más notorio llegando la conversión de NO hasta un 86%, permaneciendo invariable aún para la segunda corrida. Esto último como contraste con el catalizador Pd/SZONi sin mezclar, el cual exhibe un leve decaimiento en la actividad para la segunda corrida (Figura 17 B).

Capítulo 4

Discusión

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. Combustión de metano

Al observar la Figura 2, no existe una clara diferencia en la actividad de los catalizadores al diferir sus áreas, Pd/ZOr con $75 \text{ m}^2/\text{g}$ y Pd/ZO con $28 \text{ m}^2/\text{g}$. Sólomente sobre 400°C existe una leve superioridad del catalizador Pd/ZOr. A priori se esperaría que el catalizador con una mayor área tuviera una mayor actividad, debido a su potencial de poder dispersar de mejor manera la fase activa. Sin embargo, al observar las dispersiones, Tabla 2, se puede apreciar que estas son prácticamente iguales. Así para este caso, la dispersión de paladio más que estar dada por la superficie disponible del soporte, estaría sujeta a la interacción paladio-soporte que ocurre en un tiempo determinado en el momento de la impregnación. Probablemente en el caso del soporte de mayor área, el paladio no alcance a penetrar a lo más profundo del soporte, en este sentido notar de la Tabla 3, que el radio de poro es levemente menor para el catalizador ZOr. Aún así ambos catalizadores tienen una alta actividad en combustión llegando a ser completa a los 500°C .

Se tomó el catalizador Pd/ZOr y antes de la corrida una parte se oxidó, mientras que otra se redujo. El resultado se muestra en la Figura 3, notar que la diferencia es mínima entre ambas muestras, siendo sólo levemente más activo el catalizador reducido entre los 280 y 380°C . Sobre esta temperatura ambas curvas son idénticas. En contraste con estos resultados, Yang et al. [15] observa distintas actividades dependiendo si los catalizadores Pd/ZrO₂ han sido pre-reducidos o pre-oxidados. Mientras que las muestras reducidas son más activas y sensitivas a las temperaturas de reacción, las muestras oxidadas se demoran más en activar. Aún así ambas muestras llegan a la misma actividad final. Asimismo, Baldwin y Burch [13], observan activación en sus catalizadores de paladio, mientras aquellos sobre SiO₂ tienen tiempos de activación relativamente cortos de minutos a horas, soportados en Al₂O₃ tienen períodos largos de 5 a 6 días hasta alcanzar el estado estacionario.

En este mismo sentido Hicks et al. [11], al partir con catalizadores reducidos, observó que la oxidación rompe las partículas de paladio en pequeñas partes, las cuales son cubiertas por una capa de PdO. Todo el óxido generado es expuesto en la superficie y participa en la combustión de metano. De esta forma, la extensión de la oxidación de paladio durante la reacción determina el número de sitios catalíticos. Asimismo, Burch y Urbano [9], al pretratar sus catalizadores de paladio con distintos gases: N₂, H₂, CH₄/aire, aire seco o húmedo, observa que la reducción con H₂ por 1 a 500°C inicialmente da una baja actividad, para luego aumentar por sobre todo el resto de pretratamientos. Cartens et al. [17], al testear el catalizador Pd/ZrO₂ pre-reducido, observa que la actividad crece con el tiempo paralelo al incremento en la oxidación de partículas metálicas de paladio, Pd⁰. La formación de PdO sería mayor cuando este se forma bajo condiciones de reacción. Garbowski et al. [29] por otra parte, observa que la actividad de las muestras oxidadas es mayor a la reducida.

De acuerdo a lo anterior, existen variados antecedentes que demuestran la activación de los catalizadores de paladio, independiente que hayan sido pre-reducidos o pre-oxidados. Con el fin de verificar esto, catalizadores de paladio se pre-oxidaron en oxígeno a 500°C por 1 hora, luego se llevó a temperatura ambiente y se comenzó la corrida, teniendo cuidado de detener la rampa en temperatura de muestra hasta alcanzar una conversión estable o de estado estacionario, en adelante se les llamará catalizadores estabilizados. Los resultados se muestran en la Figura 4, donde efectivamente se observa activación de todos los catalizadores. A fin de comparación en la Figura 4 se incluye la curva de actividad en que no se detiene la rampa de temperatura. Esta curva representa la conversión instantánea a tiempo cero para cada temperatura. Todos los catalizadores estabilizados muestran un claro corrimiento hacia mayores temperaturas, siendo más leve para el catalizador Pd/SZO.

Mención especial merece el catalizador Pd/SZO, del cual podría esperarse un comportamiento particular dado su contenido de azufre en el soporte, debido a que este elemento actúa como un inhibidor del paladio. Hoyos et al. [54], observa que en presencia

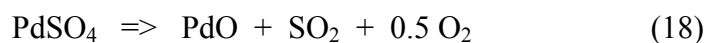
de azufre la actividad del catalizador disminuye considerablemente, aún cuando la naturaleza de los sitios activos no es modificada por este contaminante.

Por otra parte, Lampert et al. [55] afirma que el azufre sería el componente que mayormente influye en la desactivación del catalizador, mucho más que restos de petróleo, zinc, calcio o fósforo. Este autor propone que el azufre reaccionaría con el PdO para formar especies sulfato, independiente de la fase gaseosa del azufre (SO₂ o SO₃). La reacción de los SO₄²⁻ con los sitios PdO, resultaría en un incremento en el estado de oxidación aparente del PdO. Por ello la desactivación producida por el azufre puede deberse tanto a una disminución en el poder de quimisorción del metano en el PdO sulfatado, como a una disminución en la disponibilidad de oxígeno desde los sitios PdO.

En esta misma línea Mowery et al. [56], postula que la sulfatación conduciría a un aumento sustancial de la acidez produciendo una superficie más hidrofílica, y al haber agua presente, ésta podría forzar el spill-over de especies SO_x superficiales desde el soporte hacia los sitios PdO, permitiendo la formación de PdSO₄ y por ende llevando a una pérdida de actividad en presencia de agua y SO₂.

No obstante lo anterior, el soporte jugaría un importante papel en su calidad de trampa de azufre, permitiendo la continuidad de la actividad de los sitios activos de paladio. En este sentido, la capacidad de sulfatarse o retener azufre varía según el soporte, siendo de mayor a menor: Al₂O₃ > SiO₂ > ZrO₂ [54, 55]. En el caso de ZrO₂, al elevar la temperatura el catalizador recuperaría completamente la actividad, pues las especies de azufre se descomponen completamente y el soporte no es capaz de retener azufre [55].

Según Hoyos et al. [54], la actividad del catalizador envenenado se puede recuperar completamente mediante una calcinación a 600°C:



la descomposición sería total sobre los 600°C. Cabe señalar en este punto, que el azufre fue introducido al hidróxido de zirconia y que previo a la impregnación con paladio, el soporte sulfatado se calcinó a 700°C por 3 horas, por lo que se esperaría que la influencia del azufre en la actividad del catalizador, sea muy menor. Efectivamente el efecto inhibitor del azufre no se manifiesta en el catalizador Pd/SZO, pues en la Figura 6 se puede apreciar que este catalizador tiene una actividad superior a aquel que no contiene azufre, Pd/ZOr. Posiblemente la mayor parte del azufre fue eliminado en la calcinación del soporte sulfatado a 700°C.

Lo anterior se verifica con el catalizador 0.18%Pd/SZO, el cual como se comentará más adelante, es activo en la reacción de reducción de NO con CH₄ y O₂. En este catalizador es fundamental la presencia de azufre pues estabiliza el sitio activo Pd⁺² relacionado con la actividad de reducción de NO. Sin embargo al calcinar a 700°C por 1 hora, este catalizador muestra una actividad nula en reducción. Esto ocurre ya que al calcinar el soporte a 700°C 1 hora, se ha volatilizado el azufre permitiendo la transformación de Pd⁺² a PdO. Por esta razón se espera que en el catalizador 1%Pd/SZO usado en combustión, cuyo soporte se ha calcinado a 700°C por 3 horas, el azufre remanente sea despreciable.

4.1.1. Desactivación

Como se observó en el gráfico N°5, entre dos corridas consecutivas el catalizador exhibe una leve desactivación. Aparte de la posible inhibición por azufre comentada anteriormente, existen otros factores que determinarían la disminución en la actividad de los catalizadores. En general existe consenso en que la cinética de combustión de metano es de orden cero para el CO₂ y el O₂, alrededor de orden 1 para el CH₄ y cercano a -1 para el agua [14, 18, 49, 57, 58]. Este último elemento merece una mención especial, pues la inhibición por vapor de agua es determinante en el posible uso práctico de estos catalizadores, ya que inevitablemente siempre se encontrará presente en las mezclas de

reacción. Este sería un factor importante de considerar en el completo rango de reacción, pues el agua actuaría como inhibidor aún a bajas concentraciones [57].

Burch y Urbano [9] al pre-tratar sus catalizadores con distintos gases, observa que las condiciones húmedas de tratamiento conducen a catalizadores menos activos que en condiciones de pre-tratamiento secas. Según ese autor, pareciera que la exposición a atmósferas húmedas llevan a un cambio irreversible en la naturaleza del catalizador, lo cual resulta en algún grado de desactivación. Según Ciuparu et al. [25], en altas concentraciones de agua y de baja a moderada temperatura, la reacción es limitada por la desorción de agua desde la superficie del catalizador, mientras que a altas temperaturas y bajas concentraciones de agua la reacción es limitada por la activación del metano. Cuando la temperatura sube, la velocidad de regeneración de los sitios activos crece más rápido que la velocidad de combustión, principalmente porque la velocidad de desorción de agua crece con la temperatura. Sin embargo este proceso de regeneración de sitios activos iría acompañado de la sinterización del PdO [25, 26].

Según Kikuchi et al., el metano se adsorbería disociativamente en sitios PdO pasando a CO₂ y desorbiéndose instantáneamente, evitando el cubrimiento del sitio. Posteriormente el sitio reducido se regeneraría con oxígeno. La inhibición por agua ocurriría sobre el sitio PdO con un proceso de adsorción y desorción en equilibrio [59].

Por otra parte, Roth et al. [60] atribuye la desactivación gradual del catalizador a la probable transformación desde PdO hacia una fase menos activa de Pd(OH)₂. Según este autor, si el óxido es el que se requiere para activar los enlaces C-H, la velocidad de combustión dependería de la velocidad de deshidroxilación de la superficie para recuperar los sitios PdO. Los hidróxidos formados en la superficie de PdO podrían lentamente difundir hacia subcapas de la fase PdO, formando dominios de Pd(OH)₂ más difíciles de deshidroxilar para reformar los sitios PdO. Esto se reafirma cuando ese autor somete los catalizadores desactivados a alta temperatura en He, observándose un equilibrio

PdO/Pd(OH)_2 , el cual se inclinaría hacia el óxido con un tratamiento térmico intenso [60]. En concordancia con lo anterior este bloqueo de los sitios PdO por parte del agua presente en la reacción, es también apoyada por otros autores, postulando la formación de especies Pd(OH)_2 [18, 56].

Como se hizo mención en la Figura N° 5, entre las dos corridas consecutivas se lleva los catalizadores a 700°C en reacción por una hora y luego se baja a temperatura ambiente para hacer la segunda corrida. En estas condiciones el agua formada en la reacción favorecería la formación de especies Pd(OH)_2 , las cuales conducirían a la sinterización de PdO a mayores temperaturas, exhibiéndose una disminución en la actividad de los catalizadores.

Como se comentará más adelante, lo anterior es apoyado por los resultados en las medidas de dispersión, las cuales muestran una disminución en todos los catalizadores. Sin embargo, la menor disminución en la dispersión está dada para los catalizadores de Pd en ZONa y ZONa|w, los cuales a su vez muestran la menor desactivación en la reacción de oxidación. Al parecer la presencia de sodio en el catalizador tendería a estabilizar el paladio como PdO, evitando su desactivación.

4.1.2 Morfología del catalizador

Fujimoto et al. [49], propone un mecanismo dual por el cual el paladio activaría el metano. Este mecanismo plantea la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie PdO_x . Estas vacancias serían regeneradas al final del ciclo catalítico por la recombinación de grupos hidroxilo superficiales producto de la activación del enlace C-H:

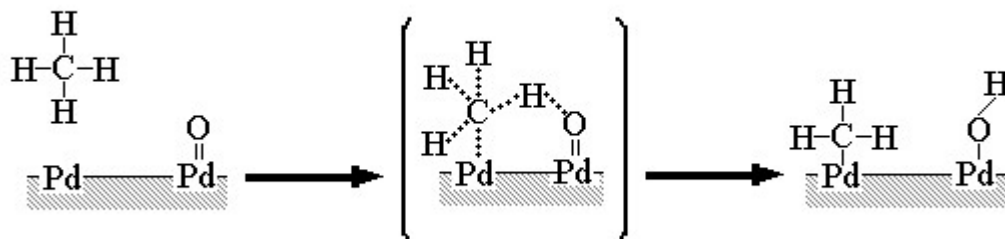


Figura 18. Mecanismo dual de activación de la molécula de CH_4 en paladio según Fujimoto et al. [49].

Esta cooperación entre paladio óxido y metálico, llevando a una actividad superior, es apoyada por otros autores [23, 26, 28, 49, 61].

Además de lo anterior, existirían otros cambios en el catalizador que influirían en su desempeño final. Estos procesos de transformación determinan que, en condiciones de reacción, prevalezcan ciertos planos cristalinos en la fase activa. Así, diversos autores observan que durante la reacción de combustión predominan los planos cristalinos (100) del paladio [9-12, 17, 18, 24, 29]. La transformación del paladio hacia este tipo de planos, explicaría la activación observada en estos catalizadores [24]. En concordancia con esto se observa que durante la activación de los catalizadores, una significativa porción del óxido depositado parece amorfo y la transformación de esta fase a PdO cristalino ocurre relativamente lento [17, 20]. Según Datye et al. [24], a medida que ocurre la oxidación del paladio, se forma una superficie poblada de imperfecciones. Este proceso de oxidación tendría lugar con un incremento en el volumen de las partículas de PdO .

Como se ha mencionado con anterioridad, no existe consenso en relación a la sensibilidad estructural de la reacción. Ahora, con respecto a los resultados expuestos en las Tablas 4 y 5 discutidos más adelante, los catalizadores utilizados en el presente trabajo son fundamentalmente distintos debido a la presencia de diferentes dopantes, y más que atribuir la actividad a tamaños de partículas y dispersiones, las diferencias observadas se deberían al tipo de interacción catalizador-especie_ adsorbida, donde en rigor la superficie en que se desempeña el paladio, difiere para cada soporte y determina su comportamiento.

En la Tabla 4 se muestran las dispersiones de los catalizadores frescos. Las mayores dispersiones son evidenciadas por los catalizadores Pd/ZONa (56.3%) y Pd/ZONa (42.9%), posiblemente debido al mayor área disponible del soporte, aún cuando no se debe descartar la influencia que pueda tener la presencia de sodio. La menor dispersión la tiene el catalizador Pd/SZO (28.1%), seguido de Pd/ZOr (38.7%). Al hacer la segunda corrida, posterior al tratamiento a 700°C en mezcla de reactivos, se obtiene una disminución en las dispersiones de todos los catalizadores: Pd/ZOr disminuye su dispersión en un 65%, Pd/SZO baja en un 38%, Pd/ZONa en 44% y Pd/ZONa|w en 23%. Notar que todos aquellos catalizadores con algún tipo de dopaje experimenta las menores disminuciones en la dispersión. Con esto en mente, al observar la Figura 6A no se aprecia una tendencia clara, en cambio en la Figura 6B, aquellos catalizadores con las dispersiones mayores son los más activos.

De la Tabla 4 y 5, el factor preexponencial, A, y la energía de activación aparente, E_{ap} , permanecen prácticamente invariables para el catalizador Pd/ZOr, lo cual sería evidencia del bloqueo de sitios activos ya que disminuye la actividad para la segunda corrida, probablemente debido a la formación de especies Pd(OH)₂. En cuanto al catalizador Pd/SZO, su E_{ap} es mucho mas alta, 60.2 kcal/mol en la primera corrida y 56.8 kcal/mol en la segunda corrida, por lo que su actividad debiera ser menor a Pd/ZOr. Sin embargo, el factor preexponencial de Pd/SZO es de 6 y 5 ordenes de magnitud mayores al

del catalizador Pd/ZOr, para la primera y segunda corrida respectivamente. Debido a esto se produce un efecto compensatorio en el catalizador Pd/SZO y la alta E_{ap} es equilibrada por un alto factor preexponencial, dando como resultado una actividad tan alta como el catalizador Pd/ZOr. Notar que las dispersiones de estos dos catalizadores son similares en la segunda corrida.

Las energías de activación y factores preexponenciales para los catalizadores Pd/ZONa y Pd/ZONa|w, tienen un comportamiento similar al del catalizador Pd/SZO. Esto es, al comparar con el catalizador sin dopaje, Pd/ZOr, se aprecia que las E_{ap} son mayores, sin embargo también lo son los factores preexponenciales en varios órdenes de magnitud. Todas estas notorias diferencias de los parámetros cinéticos con respecto al catalizador sin dopaje, lleva a suponer algún tipo de efecto estructural particular dado por el dopante en el soporte.

En este sentido, Kikuchi et al. [59] observa que dependiendo del soporte usado, el tipo de interacción superficial cambia. Esto se ve reflejado en diferentes entalpías de adsorción de agua sobre los sitios PdO [59]. Posiblemente en los catalizadores de la Figura 6, la presencia del dopante, ya sea sodio o azufre, altera el tipo de interacción paladio-soporte y con ello la interacción paladio-especie_adsorbida, reflejándose en distintas cinéticas de oxidación. Además como ya se ha planteado, no debe descartarse el papel de la formación de especies Pd(OH)₂ como vía de desactivación, y la capacidad del soporte de deshidroxilarse en condiciones de reacción, proceso que puede estar favorecido o inhibido por la presencia de dopantes. Con respecto a esto último, se debe notar que la presencia de sodio en distintas cantidades, 0.47 ó 0.09%, tiene una influencia positiva en el desempeño de los catalizadores.

4.2. Reducción de NO con metano en exceso de oxígeno

Es sabido que la acidez en los catalizadores de reducción de NO con HC es una característica fundamental, pues entre menos ácido es el catalizador más pobre es su desempeño en la reacción de reducción de NO. En este sentido la acidez del catalizador no afecta su capacidad de conversión de CH_4 a CO_2 , pero si la de convertir NO a N_2 [30]. Esto además se apoya en los resultados expuestos en la Figura 4, donde el catalizador Pd/SZO, testeado en oxidación de metano, exhibe un comportamiento muy similar a aquel que no contiene azufre, Pd/ZO. En este punto conviene enfatizar la importancia de realizar una calcinación moderada de la zirconia sulfatada en cualquiera de sus formas, SZO, SZONi ó SZONa, cuando va a ser testeada en reducción de NO con metano, pues como es propuesto por Clearfield et al. [6, 7] en un modelo representativo de la superficie del óxido, existiría un equilibrio ácido Brønsted/Lewis, el cual variaría según las condiciones de tratamiento del soporte:

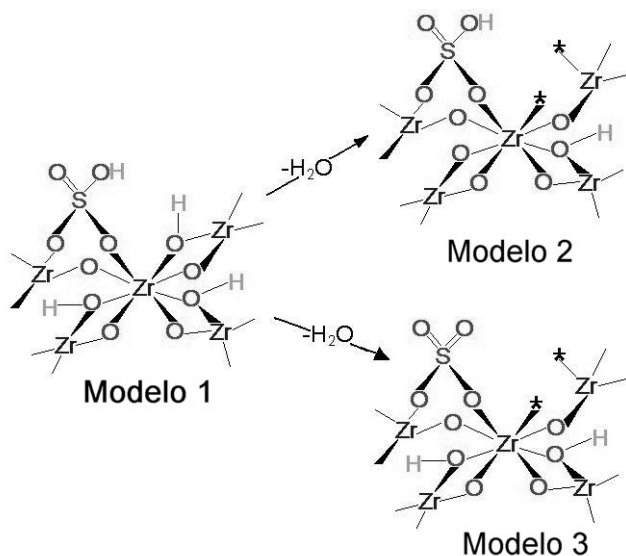


Figura 19. Modelo de la superficie de la zirconia sulfatada propuesto por Clearfield et al. [6, 7].

El soporte sin calcinar, modelo 1 (ver Figura 19), contiene protones como bisulfato y grupos hidroxilos enlazando dos iones Zr. Durante la calcinación se libera H_2O conduciendo a los modelos 2 y 3. En ambas estructuras, se forman sitios ácidos de Lewis

(representados como asteriscos). Esto, junto con la existencia de sitios ácidos de Brønsted, S-OH, contribuirían a la acidez global del soporte. El grupo bisulfato aportaría con sitios de Brønsted fuertemente ácidos, pues los sitios de Lewis vecinos tienden a sustraer electrones desde el grupo bisulfato, debilitando el enlace SO-H. Esta combinación entre sitios Brønsted y Lewis contribuirían a la alta acidez de la zirconia sulfatada.

De lo anterior se desprende que la calcinación moderada beneficiaría una población adecuada de sitios Brønsted, los cuales en conjunto con los sitios ácidos de Lewis, contribuiría a una acidez global óptima para la catálisis de reducción de NO. De acuerdo a esto, Trung Tan et al. [62], confirma que las cantidades de sitios ácidos de Brønsted y Lewis son similares y estables hasta una temperatura de calcinación de 600°C. Al llevar el soporte a 700°C, la cantidad de sitios ácidos de Brønsted disminuye violentamente mientras que las de Lewis aumenta. Esto último probablemente ocurriría de acuerdo al modelo de la Figura 19, pasando del modelo 2 al modelo 3.

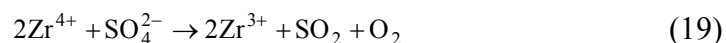
4.2.1. Acidez de Brønsted

Lo expuesto en el punto anterior se ve reafirmado en la Figura 16, donde se observa que el soporte resultado una vez que ha sido calcinado a 700°C, no es capaz de emular la actividad del catalizador cuyo soporte se ha sulfatado y calcinado solo a 500°C. Como señala Fan Ren Chen et al. [63], existe una directa correlación entre la temperatura de calcinación de la zirconia sulfatada y la fase cristalina que presenta. La zirconia sulfatada estabilizaría la fase tetragonal hasta los 600°C, temperatura después de la cual esta fase disminuye gradualmente, dando paso a la aparición de la fase monoclinica.

Para entender esto último es necesario referirse al papel de los grupos sulfato en el óxido de zirconia. Si se compara el hidróxido de zirconio, $Zr(OH)_4$, con la misma superficie pero sulfatada, los grupos sulfato tendrían tres efectos principales en el soporte: 1) la estabilización térmica del soporte y con ello la fase cristalina tetragonal. Esto se basaría en que la estabilidad térmica producida por los grupos sulfato es mucho mayor que la de puentes hidroxilos a través de dos átomos de Zr. La presencia de especies SO_4^{2-} demora la formación de enlaces oxo, Zr-O-Zr, retardando la sinterización y con ello

estabilizando la fase cristalina y por ende el área específica del soporte. 2) El reemplazo de grupos OH⁻ por SO₄²⁻ aumenta la separación de los enlaces Zr-Zr desde 3.3-3.7 Å (con OH⁻) hasta 3.5-4.3 Å (con SO₄²⁻). En estas condiciones se frena la formación de núcleos de cristalización monoclinica. 3) El tercer efecto por la presencia de SO₄²⁻ es el impedimento de procesos difusionales, debido a la rigidez que proporcionaría a la estructura cristalina la presencia de grupos SO₄²⁻, impidiendo nuevamente la formación de grupos de cristalización [6].

Como se ha expuesto, la presencia de grupos SO₄²⁻ en la zirconia sulfatada trae una serie de beneficios en la obtención de un soporte ácido, sin embargo, la volatilidad de los grupos SO₄²⁻ pone una restricción a su uso [7]:



La zirconia sulfatada es capaz de retener los grupos SO₄²⁻ sin pérdida importante hasta 600-650°C. A temperaturas mayores la pérdida de azufre es abrupta [6, 7, 62-64]. Esto por supuesto va asociado a una pérdida brusca de la acidez de Brønsted en el catalizador (ver Figura 19).

La actividad catalítica mostrada en la Figura 16, pone en evidencia todo lo discutido anteriormente. Cuando el soporte ha sido sulfatado y se calcina a 700°C, pierde parte importante del azufre previamente incorporado a la superficie. Sin embargo, cuando el soporte se vuelve a sulfatar y se calcina esta vez a una temperatura más moderada, 500°C, no es capaz de recuperar la actividad catalítica original, pues en el primer paso, al haber sido sometido a 700°C de calcinación, en parte se ha producido un desplazamiento de la fase cristalina desde tetragonal a monoclinica. Como se discutió anteriormente, la fase cristalina tetragonal está asociada a la estabilización de grupos SO₄²⁻, los cuales contribuyen a la existencia de un equilibrio entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Al disminuir la acidez de Brønsted, también disminuiría la actividad catalítica. Este punto se discutirá más adelante en extenso.

4.2.2. Papel de la fase activa Pd⁺²

Como se ha hecho notar por muchos autores, la forma en que el paladio se dispone en la superficie del soporte, determina la actividad que tendrá el catalizador en la reducción de NO. Por ejemplo, en el caso de Pd/H-ZSM-5, paladio altamente disperso estaría asegurado en la superficie como $Z^-H^+(PdO)H^+Z^-$ (Z^- denota un sitio de intercambio catiónico en la red zeolítica), en la cual dos grupos ácido de Brønsted próximos el uno del otro, servirían para estabilizar una molécula de PdO [31]. Asimismo, Ali et al. [32] observa que la actividad de combustión se reduce marcadamente en soportes zeolíticos con bajas cargas de paladio, donde éste estaría altamente disperso y en íntima interacción con el soporte, muy probablemente en forma de iones aislados estabilizados por sitios Brønsted en la zeolita.

Ogura et al. [45] observa que a bajas cargas de paladio, éste se encuentra como cationes aislados de Pd⁺², sin embargo, a mayores cargas (>1%) el paladio no puede permanecer como Pd⁺² aislado y comienza a aumentar la concentración de PdO. Este autor plantea la formación de NO₂ como especie intermedia en la reducción de NO, cuya concentración (NO₂) aumenta hasta una carga de 1% Pd para luego disminuir. Al parecer las especies de paladio activas y selectivas en la reducción catalítica de NO con CH₄ y O₂, son las especies catiónicas Pd⁺². En este sentido Park et al. [47], observa que los sitios protónicos o Pd⁺² no son eficientes en la activación de metano y muestran pobre actividad de combustión.

En contraste con lo anterior, Koyano et al. [48] observa que los iones Pd⁺² finos y uniformemente dispersos son activos para la reducción y moderadamente activos para la oxidación de metano. En el caso de la zirconia sulfatada, esta posee fuertes sitios ácidos de Brønsted, los cuales actuarían anclando las especies Pd⁺² [33]. A medida que aumenta la carga de SO₄²⁻, aumenta la densidad de sitios Brønsted hasta un punto de saturación. El exceso de sulfato sería muy móvil y fácilmente volátil como SO₂ [33]. En el caso de catalizadores con soportes no ácidos, Pd/SiO₂ y Pd/Al₂O₃, en que no se observan sitios Pd⁺²

ni protónicos, son activos para la reducción de NO con CH₄ sin O₂, pero sus actividades decrecen rápidamente al crecer la concentración de O₂ y la mayor parte del CH₄ se combustiona [65], puesto que en esas condiciones se beneficiaría la presencia de PdO. Todo lo anterior, apoya el importante papel de la fase Pd⁺² como centro activo en soportes ácidos cuando la reacción de reducción de NO con CH₄ se lleva a cabo en exceso de oxígeno.

Volviendo a los resultados expuestos en la Figura 16, se puede deducir que al calcinar al soporte a 700°C en una primera etapa, parte del sulfato se elimina como SO₂ con la consiguiente transformación parcial de la fase cristalina de tetragonal a cristalina. De esta forma al sulfatar en una segunda etapa, la superficie ya no es capaz de estabilizar suficientes grupos SO₄²⁻, en otras palabras, ha disminuido la capacidad del soporte para estabilizar iones Pd⁺², pues al haber menos grupos SO₄²⁻ existe un déficit de sitios ácidos Brønsted, estos últimos capaces de estabilizar los sitios Pd⁺² activos en reducción de NO. Como se verifica en la Figura 16A, la actividad de combustión es mucho mayor en el catalizador resulfatado, tanto en la primera como en la segunda corrida, poniendo en evidencia que el paladio se encuentra principalmente como PdO, el cual es muy activo en combustión.

A diferencia de los catalizadores probados en combustión, aquellos testeados en reducción de NO, no presentan activación en el tiempo. Esto es probablemente debido a que con bajas cargas de paladio, los catalizadores de reducción estabilizan muy rápidamente las especies activas, no alcanzándose a observar variación en la actividad.

4.2.3. Papel del sodio

Al parecer en los catalizadores cuyos soportes contienen sodio, éste estaría presente como una mezcla de compuestos de nitratos, carbonatos y óxidos de sodio [39]. Asimismo, el sodio se encontraría tanto en el paladio como en el soporte, sin embargo, el efecto en la catálisis sería debido a la presencia de sodio en la fase metálica, no siendo claro si se reduce la quimisorción disociativa de metano por bloqueo de sitios o involucra una interacción electrónica de largo alcance [39]. Lo que no cabe duda es que la presencia de sodio afecta de forma negativa a la reacción de reducción de NO con CH₄ y O₂, fenómeno que habría sido observado por varios autores. Mientras Loughran et al. [30] observa que los catalizadores conteniendo sodio se desactivan rápidamente, Koyano et al. [48] no obtiene actividad alguna en aquellos catalizadores con sodio. Este último autor determina por titulación con NaCl, que aquellos catalizadores con sodio no contienen Pd⁺² antes de la reacción y sólo aparece levemente luego de 14 horas de reacción. Se observa que el paladio en los catalizadores está principalmente como PdO.

Yentekakis et al. [39], comenta que tanto la teoría como la experimentación muestran que iones alcalinos coadsorbidos en platino con NO superficial, estimulan la fuerza del enlace metal-NO y debilita en enlace NO al poblar su orbital antienlazante. Esto ocurriría debido a que el campo eléctrico local producido por el ion alcalino atrae al orbital antienlazante del NO por debajo del nivel de Fermi del metal. El efecto global sería un incremento de las especies NO adsorbidas, NO_(a), y su grado de disociación. Desde el punto de vista de la mecánica de reacción, al producirse el oxígeno adsorbido, O_(a), este sería atrapado por las especies de hidrocarburo adsorbidas, acompañado por la reacción o recombinación de N_(a) con NO_(a), para dar N₂ y N₂O respectivamente. Este autor efectivamente verifica todo lo anterior al estudiar la reacción de reducción de NO con propeno. Este hidrocarburo, al contar con un doble enlace, se adsorbe fácilmente en la superficie, logrando un equilibrio entre las especies hidrocarbúricas y de nitrógeno que benefician la reacción global de reducción. Sin embargo en el caso del metano, su quimisorción disociativa no compite efectivamente con la del NO, observándose que el catalizador que contiene sodio se recubre de NO fuertemente adsorbido. De esta manera lo

que se observa es un envenenamiento de la reacción por la presencia de Na, pues el metano se ve impedido de acceder a los centros activos para su disociación y reacción [39].

Como se puede apreciar en la Figura 9B, la presencia de sodio en el catalizador lleva a una baja actividad de reducción de NO y a una alta actividad en conversión de metano, Figura 9A. En otras palabras, la actividad de combustión de metano en el catalizador que contiene sodio es mayor, es decir, el catalizador Pd/SZONa tendría una mayor población de Pd en forma de óxido, PdO. Probablemente la inclusión de sodio incidiría en que la relación ácido/base superficial del soporte sea menor. Esto implicaría que la acidez del soporte, en particular la acidez de Brønsted, no sea suficiente para estabilizar los sitios Pd⁺² activos en reducción. De esta manera se favorecería la formación de sitios PdO activos en la oxidación de metano.

Al hacer un lavado del soporte que contiene sodio, sección 2.1.3., el catalizador Pd/SZONa|w exhibe una alta capacidad de reducir NO bajo 450°C, pero asimismo una alta actividad en conversión de metano. Ambas características son mayores que para el catalizador que no contiene sodio, Pd/SZO, sin embargo, como el catalizador Pd/SZONa|w es más activo en oxidación comienza a consumir el reductor y en consecuencia baja la actividad en la reacción de reducción de NO. Al parecer al eliminar en gran parte el sodio desde el soporte, éste es capaz de acumular una acidez suficiente al ser sulfatado, de forma que estabiliza una gran cantidad de sitios activos Pd⁺², sin embargo también es muy activo en oxidación, lo cual muestra la presencia de sitios PdO. Al parecer la presencia de sodio, aún en bajas concentraciones, tiende a favorecer la estabilidad de las especies PdO.

4.2.4. Papel del Níquel

Como ya se ha hecho notar, el metano es una molécula difícil de activar. Esta característica se convierte en un problema cuando se quiere usar metano como reductor en la reacción de reducción de NO. En los catalizadores usados para esta reacción, es deseable estabilizar la fase activa Pd⁺², pues es el centro activo de la reducción de NO. Por otra

parte, también se necesita activar al metano para lo que se requiere centros PdO. Desde este punto de vista sería ideal estabilizar la mayor parte del paladio como Pd⁺² y agregar un segundo elemento capaz de lograr la activación del metano, de manera necesitar en menor medida la fase PdO y así optimizar el aprovechamiento del reductor y la fase activa.

Para este fin se seleccionó como segundo elemento al níquel, pues es sabido que este metal usado frecuentemente como catalizador en las reacciones de reformación, es capaz de activar al metano a bajas temperaturas [66-68]. En estas reacciones, el metano se disocia en la superficie del catalizador formándose hidrógeno molecular. El carbón remanente reacciona con agua para formar hidrógeno adicional y monóxido de carbono. Este último compuesto sería un inconveniente para la reacción de reducción de NO, sin embargo, no fue detectado en ninguna etapa del proceso experimental, posiblemente debido a su recombinación con oxígeno para dar CO₂.

En la Figura 15, se muestra la dependencia de la actividad según el área del soporte. Como es de esperar, entre mayor es el área disponible del soporte, mayor es la actividad evidenciada por el catalizador. Si se inspecciona con mayor detención se observa que la dependencia de la actividad con el área específica es lineal. En este punto, se debe notar que los soportes de 214 y 173 m²/g contienen Ni, a diferencia del soporte SZO con 138 m²/g el cual no contiene Ni. Según estos resultados, la presencia de Ni en los soportes y la dependencia lineal de la actividad con el área específica, llevarían a la conclusión que la presencia de Ni en el soporte no tiene ninguna influencia. Sin embargo, la diferencia de 41 m²/g entre los soportes SZONi y CI, reflejada en la actividad de los catalizadores, es debida a la inclusión del Ni en el proceso de síntesis del soporte SZONi. Al parecer, al incluir el Ni en la síntesis del soporte, lleva a la obtención de un soporte de mayor área, el cual es también más estable en secuencias largas de testeo como se puede apreciar en la Figura 13.

Refiriéndose a la síntesis, la utilización de sales inorgánicas y su precipitación por desplazamiento de pH, llevaría a la obtención de un soporte con cluster de ambas fases sumamente dispersas (Zr y Ni). Esta fina interacción entre ambas fases cristalinas llevaría a

la obtención de un soporte de mayor área, lo cual indirectamente beneficia el desempeño del catalizador al contar con una mayor superficie para dispersar la fase activa. Este mismo efecto no se logra al tratar de hacer una impregnación sucesiva de Ni y Pd, o al hacer una co-impregnación de ambos metales. Al examinar la Figura 14B, se observa que el catalizador impregnado de esta forma (como ejemplo se muestra el impregnado sucesivamente), no es capaz de mantener la actividad que para una segunda corrida se obtiene con el catalizador Pd/SZONi, donde el Ni se ha agregado en la síntesis. Con este catalizador, Pd/SZONi, la conversión obtenida para la segunda corrida fue de 73% y con el catalizador Pd/IS sólo se logra un 30% de conversión de NO.

4.2.5. Mezclas con zirconia sulfatada

Resasco y su grupo, observa que al hacer mezclas físicas de un catalizador de paladio inactivo en reducción de NO, con zirconia sulfatada, se logra obtener actividad por parte de la mezcla [30, 32, 33]. Efectivamente, Loughran et al. [30] hizo una mezcla física de Pd/SiO₂ con zirconia sulfatada, verificando una actividad resultante similar a la observada en un catalizador de Pd soportado directamente en zirconia sulfatada. Esto llama la atención si se considera que el catalizador de Pd/SiO₂ por sí solo no exhibe actividad en reducción de NO, al no poseer centros ácidos capaces de estabilizar Pd⁺² [45, 47, 65]. Al tener sólo sitios PdO, el catalizador Pd/SiO₂ es solamente un buen catalizador de oxidación de metano. Por otra parte, la actividad en reducción de NO dado por la zirconia sulfatada es despreciable. De esta forma, ninguno por separado contribuye a la actividad en reducción de NO, sin embargo, al mezclarlos físicamente, Pd/SiO₂ + SZO, y exponerlos al flujo de reacción, la mezcla es capaz de reducir NO con CH₄ y O₂.

El mismo autor sugiere dos alternativas de explicación para el fenómeno: 1) la reacción podría proceder en una secuencia de al menos dos etapas importantes, una en el sitio ácido y la otra en los sitios activos de paladio. Se sugiere que los sitios ácidos beneficiarían la reacción de NO a NO₂, y que en los sitios de paladio ocurriría la reducción de NO₂ con CH₄, no habiendo necesidad de contacto íntimo de los distintos sitios, pues las

especies podrían difundir por la fase gaseosa. 2) La segunda explicación involucra la interacción Pd-sitio ácido, la cual modificaría las propiedades normales del paladio. En otras palabras, el paladio que sin esta interacción es totalmente no selectivo para la reducción de NO, bajo la presencia de sitios ácidos dicha interacción lo modifica de manera tal que el paladio se hace selectivo. Esto no descarta la posibilidad que bajo condiciones de reacción, especies de paladio migren desde una partícula a otra, interactuando directamente con los sitios ácidos [30].

En la misma línea anterior, Ali et al. [32] hizo las mezclas 0.3%Pd/SiO₂ + H-ZSM-5 y 1%Pd/H-ZSM-5 + H-ZSM-5, ambos casi inactivos en reducción de NO. Al ser expuestos a NO a 500°C por 20 horas, se volvieron activos convirtiendo hasta un 70% de NO, dominando la presencia de Pd⁺². Al no ser activados en NO el paladio se encontró en su mayoría como PdO. Este autor sugiere que en estas mezclas expuestas a NO el paladio podría ser transferido, vía una especie PdNO_x, desde el soporte sobrecargado de paladio hacia sitios de anclaje disponibles en el soporte ácido [32].

Esto último se ve reafirmado por Chin et al. [33], quien observa que después de calentar en He, el espectro de la mezcla física Pd/SiO₂ + zirconia sulfatada, fue simplemente la suma de las dos bandas correspondientes al NO en Pd/SiO₂ y al NO en la zirconia sulfatada. Sin embargo después de calentar en NO, el espectro resultante fue muy similar al de Pd sobre zirconia sulfatada, indicando la presencia de especies estabilizadas por la zirconia sulfatada en la mezcla física.

Con los antecedentes anteriores podemos deducir de la Figura 17 B y D, que efectivamente ambos catalizadores Pd/SZO y Pd/SZONi al ser mezclados con SZO son capaces de exhibir una actividad considerablemente mayor al catalizador original. Sin embargo, la estabilización de Pd⁺² por parte de la SZO agregada, es más notoria en el catalizador Pd/SZONi pues aún después de una segunda corrida la mezcla exhibe una actividad de reducción muy estable. Lo mismo no ocurre con Pd/SZO + SZO, la cual muestra una leve desactivación.

Dos posibles explicaciones para el comportamiento de la mezcla Pd/SZONi + SZO serían: 1) al poseer mayor área específica, el catalizador Pd/SZONi tiene la capacidad de estabilizar paladio finamente disperso. Esta condición permite que en presencia de NO la difusión de especies PdNO_x se vea favorecida, por lo que un a mayor cantidad de sitios activos se estabilizarían en la SZO agregada, influyendo en una mayor actividad de reducción de NO de la mezcla. 2) Una explicación alternativa sería que el efecto pueda deberse a la presencia de Ni en el catalizador, pues parte de este puede también estar migrando hacia la SZO y el efecto que se observa por separado en el catalizador Pd/SZONi, se vea ahora amplificado en la nueva SZO agregada, la cual estabilizaría tanto Pd⁺² como níquel.

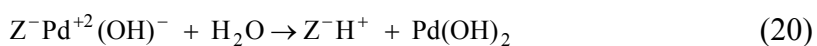
Lo anterior se ve reafirmado en la mezcla de comportamiento más estable Pd/SZONi + SZO. Al observar la Figura 17C, se puede apreciar que la actividad en conversión de metano entre la primera y segunda corrida, decrece para el catalizador Pd/SZONi. Esto va acompañado de una leve disminución en la actividad de reducción de NO, Figura 17D. En contraste, mientras la actividad en conversión de CH₄, entre la primera y segunda corrida, disminuye para la mezcla Pd/SZONi + SZO, Figura 17A, se observa que la actividad de reducción permanece invariable, en otras palabras la mezcla no se desactiva en su capacidad de reducir NO. Esto podría ser una clara evidencia que el PdO en un principio finamente disperso en el catalizador Pd/SZONi, ha ido disminuyendo en cantidad y con ello también la actividad de combustión. Al pasar de PdO a Pd⁺² en el soporte ácido agregado, se beneficiaría la actividad en reducción lo cual se evidencia en la Figura 17D al mantenerse invariable la actividad de reducir NO.

4.2.6. Desactivación

Una característica frecuentemente observada en los catalizadores para reducción de NO, es su gradual desactivación en el tiempo. Esto ha sido atribuido a diversas razones: Aylor et al. [31] hace notar que el soporte tendría una capacidad limitada de sitios capaces de estabilizar paladio altamente disperso. Al sobrepasar esta capacidad se formarían pequeños cluster de PdO, los cuales como se ha mencionado, exhiben alta actividad de

combustión de metano y nula en reducción de NO. Asimismo, este autor plantea que los procesos de reducción llevarían a una pérdida de la dispersión atómica del paladio. Además, al sobrepasarse la capacidad de estabilización cuando la carga de paladio es muy alta, la presencia de NO contribuiría a dispersar finamente el paladio, pero de manera inestable. Esto se debería, en el caso de zeolitas, a que altas cargas forman especies $ZH^+(PdO)$, la cual sería más susceptible de aglomerar hacia $(PdO)_n$ que aquellas como $ZH^+(PdO) H^+Z^-$ obtenidas con bajas cargas de paladio, donde dos sitios protónicos estabilizan una molécula de PdO.

Desde otro punto de vista, al momento de la reacción pueden existir hasta varios miles de ppm de agua por la propia oxidación de metano. Ohtsuka et al. [35] propone que este vapor de agua puede promover la desactivación de los catalizadores, vía una dislocación de paladio para formar PdO. Este autor propone la formación de una especie $Pd(OH)_2$:



Según esta reacción el paladio puede dejar un sitio aluminio de la red zeolítica como $Pd(OH)_2$, permaneciendo un protón en su lugar. Esto favorecería la formación de PdO, ya que este autor por espectroscopía Raman, observa la formación de PdO después de someter a los catalizadores a reacción húmeda con 9% de agua en la mezcla reactiva. Otros autores también proponen la formación de la especie $Pd(OH)_2$, la cual migraría por los poros de la zeolita condensando en partículas de PdO fuera de los canales [36, 37]. Este proceso sería favorecido por la desaluminización de la red zeolítica por acción del vapor de agua, con la consiguiente pérdida de sitios de estabilización de Pd^{+2} [36, 41].

Shimizu et al. [42], propone que la presencia de agua podría resultar en un aumento en la concentración de complejos $Pd(H_2O)_n^{+2}$ y una disminución de sitios Pd^{+2} . Así el agua debería suprimir la actividad inhibiendo las reacciones 11y 12. Además las especies hidratadas de Pd^{+2} pueden ser también responsables de la desactivación irreversible por agua [35, 42]. Esto último debido a que luego de hacer un tratamiento con vapor de agua,

la actividad en reducción cae dramáticamente y la de combustión aumenta. En este sentido Ogura et al. [38], al tratar el catalizador de paladio con vapor de agua, observa que tanto la actividad en reducción como la combustión decaen, sin embargo, la actividad en combustión se recupera levemente, mientras que no ocurre lo mismo con la actividad en reducción, indicando que los sitios Pd^{+2} se aglomeran hacia PdO aumentando la selectividad hacia la oxidación de metano.

Con estos antecedentes en mente, la desactivación observada en la Figura 11 para los catalizadores Pd/SZO y Pd/SZONi , puede deberse tanto a una gradual oclusión de la fase activa por el decaimiento del área específica, Tabla 8, como a la transformación de la fase Pd^{+2} hacia PdO . Notar que la desactivación en conversión de metano es leve observándose conversión completa sobre los 580°C . Este leve corrimiento de la conversión de metano hacia mayores temperaturas, más notorio en el catalizador Pd/SZONi , puede deberse solamente al decaimiento en la producción de CO_2 proveniente de la reducción de NO , y no propiamente tal a la disminución de su capacidad en combustión. Esto se apoya en que la gradual caída del área debiera tener un efecto más contundente en la actividad de combustión de metano, de la misma forma que en la actividad de reducción. Probablemente, se produce un efecto compensatorio para lo observado en combustión, puesto que mientras cae el área entre corridas, el paso de Pd^{+2} hacia PdO hace aumentar la actividad de combustión y el efecto global es una variación leve en la conversión de metano.

Por otra parte, para los resultados expuestos en la Figura 11, debe notarse que entre cada corrida se hizo un tratamiento a alta temperatura en mezcla de reacción por una hora a 500 , 600 , 650 y 700°C . En estas condiciones, el vapor de agua sería de alrededor de 2000 ppm, favoreciendo tanto la inhibición de la reducción de NO , como la desactivación de los sitios Pd^{+2} . Por otra parte el efecto del agua estaría aún presente a bajas conversiones y depende fuertemente de la temperatura [53]. Todo ello favorecería la formación de PdO y con ello la combustión de metano, por lo cual el efecto en la conversión de metano, aún después de la quinta corrida no es tan notorio como en la reducción de NO .

Capítulo 5

Conclusiones

5. Conclusiones

Se investigó la reacción de reducción de NO con metano y oxígeno, además de la actividad de los catalizadores de paladio en combustión de metano, llegando a las siguientes conclusiones:

- La habitual modesta área superficial de la zirconia es susceptible de ser aumentada durante el proceso de síntesis del óxido. La inclusión de sodio, níquel o azufre en la etapa de síntesis contribuye a la obtención de soportes de zirconia de alta área.
- Los catalizadores con altas cargas de paladio, testeados en combustión, muestran activación. En otras palabras, la actividad de estos catalizadores aumento en el tiempo a medida que fueron mantenidos en la corriente de reacción.
- Se estudió la actividad de los catalizadores a distintas temperaturas durante las reacciones de combustión de CH₄ y reducción de NO. Se observa que los tratamientos térmicos hacen disminuir la actividad de los catalizadores tanto en reducción de NO como en combustión de CH₄.
- Sodio fue utilizado como uno de los agentes estabilizadores del área superficial de la zirconia. Sin embargo, se observó que la presencia de sodio afecta negativamente la actividad de reducción de NO.
- Se estudió la mezcla física de soporte sulfatado a catalizadores de paladio. Como resultado de esta mezcla, se observa que la adición de soporte ácido aumenta la actividad de los catalizadores de paladio en reducción de NO.
- Níquel se utilizó tanto como agente estabilizante del área superficial, como promotor de la reacción de reducción de NO. Se observa que la presencia de níquel contribuye a la obtención de un catalizador muy activo y estable en la reacción de reducción de NO.
- La diferencia de área superficial del soporte no afecta la actividad de oxidación del catalizador. Sin embargo, en reducción de NO con metano y oxígeno, la actividad del catalizador aumenta con el área del soporte.

Capítulo 6

Referencias

1. Ismagilov, Z.R. and M.A. Kerzhentsev, *Catalytic fuel combustion: a way of reducing emission of nitrogen oxides*. Catalysis Review-Science and Engineering, 1990. **32**(1&2): p. 51.
2. Heck, R. and R. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control*. Ed. Van Nostrand Reinhold, USA, 1995.
3. Chuah, G.K. and S. Jaenicke, *The preparation of high surface area zirconia - influence of precipitating agent and digestion*. Applied Catalysis A, 1997. **163**: p. 261.
4. Ryshkewitch, E., *Oxide Ceramics*. Academic Press, USA, 1960.
5. Yadav, G.D. and J.J. Nair, *Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **33**: p. 1.
6. Song, X. and A. Sayari, *Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts: recent progress*. Catalysis Review-Science and Engineering, 1996. **38**(3): p. 329.
7. Corma, A., *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*. Chemical Review, 1995. **95**: p. 559.
8. Méthivier, A. and M. Pijolat, *Thermal stability of zirconia as a catalyst support: kinetics and modelling*. Journal of Catalysis, 1993. **139**: p. 329.
9. Burch, R. and F.J. Urbano, *Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane*. Applied Catalysis A, 1995. **124**: p. 121.
10. Briot, P. and M. Primet, *Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina*. Applied Catalysis, 1991. **68**: p. 301.
11. Hicks, R.F., H. Qi, M.L. Young, and R.G. Lee, *Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina*. Journal of Catalysis, 1990. **122**: p. 295.
12. Baldwin, T.R. and R. Burch, *Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts*. Applied Catalysis A, 1990. **66**: p. 337.
13. Baldwin, T.R. and R. Burch, *Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts*. Applied Catalysis, 1990. **66**: p. 359.
14. Cullis, C.F. and B.M. Willatt, *Oxidation of methane over supported precious metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1983. **83**: p. 267.

15. Yang, S., A. Maroto-Valiente, M. Benito-González, I. Rodriguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, *Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase*. Applied Catalysis B, 2000. **28**: p. 223.
16. Epling, W. and G.B. Hoflund, *Catalytic oxidation of methane over ZrO₂-Supported Pd catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **182**: p. 5.
17. Carstens, J.N., S.C. Su, and A.T. Bell, *Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO₂ for the combustion of methane*. Journal of Catalysis, 1998. **176**: p. 136.
18. Ribeiro, F.H., M. Chow, and R.A. Dalla Betta, *Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts*. Journal of Catalysis, 1994. **146**: p. 537.
19. Müller, C.A., M. Maciejewski, R.A. Koeppel, R. Tschan, and A. Baiker, *Role of lattice oxygen in the combustion of methane over PdO/ZrO₂: combined pulse TG/DTA and MS study with ¹⁸O-labeled catalyst*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**: p. 20006.
20. Su, S.C., J.N. Carstens, and A.T. Bell, *A study of the dynamics of Pd oxidation and PdO reduction by H₂ and CH₄*. Journal of Catalysis, 1998. **176**: p. 125.
21. Hicks, R.F., H. Qi, M.L. Young, and R.G. Lee, *Structure sensitivity of methane over platinum and palladium*. Journal of Catalysis, 1990. **122**: p. 280.
22. Seimanides, S. and M. Stoukides, *Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia*. Journal of Catalysis, 1986. **98**: p. 540.
23. Farrauto, R.J., M.C. Hobson, T. Kennelly, and E.M. Waterman, *Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane*. Applied Catalysis A, 1992. **81**: p. 227.
24. Datye, A., J. Bravo, N.R. Travis, P. Anatasova, M. Lyubovsky, and L. Pfefferle, *Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \rightleftharpoons PdO transformation on alumina supports*. App.Catal. A, 2001. **198**: p. 179.
25. Ciuparu, D. and L. Pfefferle, *Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts*. Applied Catalysis A, 2001. **209**: p. 415.
26. Lyubovsky, M. and L. Pfefferle, *Methane combustion over the α -alumina supported Pd catalyst: activity of the mixed Pd/PdO state*. Applied Catalysis A, 1998. **173**: p. 107.

27. Widjaja, H., K. Sekizawa, K. Eguchi, and H. Arai, *Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion*. Catalysis Today, 1999. **47**: p. 95.
28. McCarty, J., *Kinetics of PdO combustion catalysis*. Catalysis Today, 1995. **26**: p. 283.
29. Garbowski, E., C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, and M. Primet, *Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: evidence for reconstruction of particles*. Applied Catalysis A, 1994. **109**: p. 277.
30. Loughran, C. and D. Resasco, *Bifunctionality of palladium-based catalysts used in the presence of oxygen*. Applied Catalysis B, 1995. **7**: p. 113.
31. Aylor, A., L. Lobree, T. Reimer, and A. Bell, *Investigations of the dispersion of Pd in H-ZSM-5*. Journal of Catalysis, 1997. **172**: p. 453.
32. Ali, A., Y. Chin, and D. Resasco, *Redispersing of Pd on acidic supports and loss of methane combustion activity during the selective reduction of NO by CH₄*. Catalysis Letters, 1998. **56**: p. 111.
33. Chin, Y., A. Pisanu, L. Serventi, W.E. Alvarez, and D.E. Resasco, *NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated zirconia catalysts*. Catalysis Today, 1999. **54**: p. 419.
34. Ohtsuka, H. and T. Tabata, *Roles of palladium and platinum in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on palladium-platinum-loaded sulfated zirconia*. Applied Catalysis B, 2001. **29**: p. 177.
35. Ohtsuka, H. and T. Tabata, *Effect of water on the deactivation of Pd-zeolite catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane*. Applied Catalysis B, 1999. **21**: p. 133.
36. Descorme, C., P. Gélin, C. Lécuyer, and M. Primet, *Palladium-exchanged MFI-type zeolites in the catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane. Influence of the Si/Al ratio on the activity and the hydrothermal stability*. Applied Catalysis B, 1997. **13**: p. 185.
37. Susuki, M., J. Amano, and M. Miwa, *CVD of silica on a palladium-loaded zeolite: a method of cancelling activity retardation by water vapor in the reduction of NO*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **21**: p. 541.

38. Ogura, M., S. Kage, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Remarkable enhancement in durability of Pd/H-ZSM-5 zeolite catalysts for CH₄-SCR*. Applied Catalysis B, 2000. **27**: p. L213.
39. Yentekakis, I., R. Lambert, M. Konsolakis, and V. Kioussis, *The effect of sodium on the Pd-catalyzed reduction of NO by methane*. Applied Catalysis B, 1998. **18**: p. 293.
40. Lobree, L., A. Aylor, J. Reimer, and A. Bell, *NO reduction by CH₄ in the presence of O₂ over Pd-H-ZSM-5*. Journal of Catalysis, 1999. **181**: p. 189.
41. Descorme, C., P. Gélin, C. Lécuyer, and M. Primet, *Catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen on palladium-exchanged mordenite zeolites*. Journal of Catalysis, 1998. **177**: p. 352.
42. Shimizu, K., F. Okada, Y. Nakamura, A. Satsuma, and T. Hattori, *Mechanism of NO reduction by CH₄ in the presence of O₂ over Pd-H-Mordenite*. Journal of Catalysis, 2000. **195**: p. 151.
43. Centi, G., *Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions*. Journal of Molecular Catalysis, 2001. **173**: p. 287.
44. Ohtsuka, H., *The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia*. Applied Catalysis B, 2001. **33**: p. 325.
45. Ogura, M., M. Hayashi, S. Kage, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Determination of active palladium species in ZSM-5 zeolite for the selective reduction of nitric oxide with methane*. Applied Catalysis B, 2000. **23**: p. 247.
46. Ohtsuka, H., T. Tabata, and T. Hirano, *Palladium-platinum-loaded sulfated zirconia: a highly durable catalyst for the reduction of nitrogen oxides by methane in the presence of water vapor and SO_x*. Applied Catalysis B, 2000. **28**: p. L73.
47. Park, Y., J. Lee, C. Lee, and S. Park, *Mechanistic study of SCR-NO with methane over Pd-loaded BEA zeolite*. Journal of Molecular Catalysis A, 2000. **158**: p. 173.
48. Koyano, G., S. Yokoyama, and M. Misono, *States of Pd in Pd/H-ZSM-5 and Pd/Na-ZSM-5 catalysts and catalytic activity for the reduction of NO by CH₄ in the presence of O₂*. Applied Catalysis A, 1999. **188**: p. 301.

49. Fujimoto, K., F. Ribeiro, M. Avalos-Borja, and E. Iglesia, *Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperature*. Journal of Catalysis, 1998. **179**: p. 431.
50. Risch, M. and E. Wolf, *Characterization and n-butane isomerization activity of high surface area sulfated zirconia catalysts*. Applied Catalysis A, 1998. **172**: p. L1.
51. Risch, M. and E. Wolf, *Effect of the preparation of a mesoporous sulfated zirconia catalyst in n-butane isomerization activity*. Applied Catalysis A, 2001. **206**: p. 283.
52. Maffucci, L., P. Iengo, M. Di Serio, and E. Santacesaria, *A rapid method for the evaluation of the dispersion of palladium in supported catalysts*. Journal of Catalysis, 1997. **172**: p. 485.
53. Bethke, K., D. Alt, and M. Kung, *NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides*. Catalysis Letters, 1994. **25**: p. 37.
54. Hoyos, L.J., H. Praliaud, and M. Primet, *Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide*. Applied Catalysis A, 1993. **98**: p. 125.
55. Lampert, J., M. Kazi, and R. Farrauto, *Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles*. Applied Catalysis B, 1997. **14**: p. 211.
56. Mowery, D., M. Graborki, T. Ohno, and R. McCormick, *Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂*. Applied Catalysis B, 1999. **21**: p. 157.
57. van Giezen, J., F. van der Berg, J. Kleinen, A. van Dillen, and J. Geus, *The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane*. Catalysis Today, 1999. **47**: p. 287.
58. Au-Yeung, J., K. Chen, A.T. Bell, and E. Iglesia, *Isotopic studies of methane oxidation pathways on PdO catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **188**: p. 132.
59. Kikuchi, R., S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, and K. Eguchi, *Low-temperature methane oxidation over oxide-supported palladium catalysts: inhibitory effect of water vapor*. Appl.Catal. A, 2002. **232**(23).

60. Roth, D., P. Gélin, M. Primet, and E. Tena, *Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane at low temperature*. Applied Catalysis A, 2000. **203**: p. 37.
61. Muto, K., N. Katada, and M. Niwa, *Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: support effect*. Applied Catalysis A, 1996. **134**: p. 203.
62. Trung Tran, M., N.S. Gep, G. Szabo, and M. Guisnet, *Influence of the calcination temperature on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia*. Applied Catalysis, 1998. **171**: p. 201.
63. Ren Chen, F., G. Coudurier, J.F. Joly, and J. Védrine, *Superacid and catalytic properties of sulphated zirconia*. Journal of Catalysis, 1993. **143**: p. 616.
64. Ward, D. and E. Ko, *One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfated aerogels as solid superacids*. Journal of Catalysis, 1994. **150**: p. 18.
65. Burch, R. and A. Ramli, *A comparative investigation of the reduction of NO by CH₄ on Pt, Pd, and Rh catalysts*. Applied Catalysis B, 1998. **15**: p. 49.
66. Bengaard, H.S., J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, and J.R. Nielsen, *Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(365).
67. Choudhary, V.R., S. Banerjee, and A. Rajput, *Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst*. Applied Catalysis A, 2002. **234**: p. 259.
68. Takenaka, S., H. Ogihara, and K. Otsuka, *Structural change of Ni species in Ni/SiO₂ catalyst during decomposition of methane*. Journal of Catalysis, 2002. **208**: p. 54.
69. Spedding, D.J., *Contaminación Atmosférica*. ed. Reverté S.A., España, 1981.
70. Sandoval, H., M. Prendez, and P. Ulriksen, *Contaminación Atmosférica de Santiago*. ed. Cabo de Hornos, Chile, 1993.
71. Leite, O., *Evaluate thermal oxidizers for pollution control*. Chemical Engineering, 2002. **109**(2).

Anexos

ANEXO A. Medidas de dispersión en los catalizadores de paladio.

El método por el cual se determinó la dispersión está basado en el trabajo de Maffucci et al. [52], con alguna ligera modificación. Consiste en una calcinación del catalizador en oxígeno a 300°C por una hora, para luego reducirlo por una hora a la misma temperatura. Posterior a esto, la temperatura se baja a 150°C y en estas condiciones el catalizador se pasan pulsos de oxígeno, con el fin de eliminar cualquier posible formación de hidruros de paladio que pudieran interferir en la medida de quimisorción. Seguidamente, por el catalizador se hacen pasar pulsos de hidrógeno, este paulatinamente se quimisorbe en la superficie del metal. En este punto el efluente gaseoso está pasando por una celda de conductividad, la cual está conectada a un inscriptor que monitorea el desbalance en la conductividad del puente de la celda, reflejándose cada pulso en peaks sucesivos:

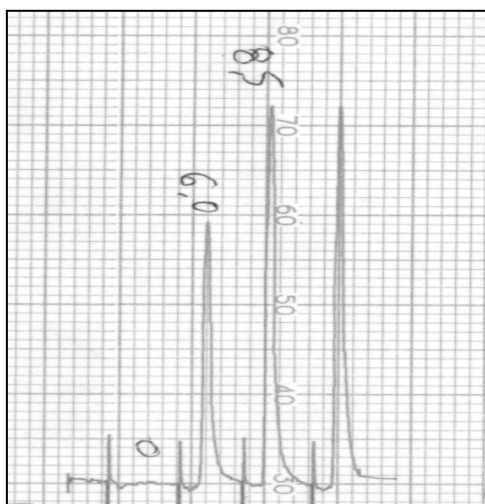


Figura 1 Anexo A. Catalizador con 1% de paladio. En cada peak se indica la altura medida en centímetros. Masa de catalizador : 0.2 g.

A continuación se indica los pasos a seguir para obtener la dispersión de metal en el catalizador:

1. Cálculo del volumen de hidrógeno consumido:

$$V_{H_2} [\mu\text{lt}] = \frac{\sum \Delta h}{h_{\text{máx}}} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

2. Moles de hidrógeno consumidos:

$$\text{moles } H_2 \text{ consumidos} = \frac{P V_{H_2}}{R T} = \frac{1 [\text{atm}] \times V_{H_2} [\text{lt}]}{0.082 \left[\frac{\text{atm lt}}{\text{mol k}} \right] \times 293 [\text{K}]} \quad (\text{A.2})$$

3. Por estequiometría (adsorción disociativa de H_2):

$$\text{Moles Pd expuestos} = 2 \times (\text{moles } H_2 \text{ consumidos}) \quad (\text{A.3})$$

4. Determinación de moles de Pd cargados:

$$\text{moles Pd cargados} = \frac{\text{gr cat} \times \%Pd}{PM_{Pd}} \quad (\text{A.4})$$

5. Cálculo de la dispersión:

$$\text{Dispersión} = \frac{\text{moles Pd expuestos}}{\text{moles Pd cargados}} \times 100 \quad (\text{A.5})$$

A continuación se expone un ejemplo de cálculo, aplicada a la figura 1 anexo A, en que se utiliza la secuencia de pasos señalada anteriormente:

i) Cálculo del volumen de hidrógeno consumido:

$$V_{H_2} [\mu\text{lt}] = \frac{(8.5-6) + (8.5-0)}{8.5} \times 100 = 129.4 [\mu\text{lt}]$$

ii) Moles de hidrógeno consumidos:

$$\text{moles } H_2 \text{ consumidos} = \frac{P V_{H_2}}{R T} = \frac{1 [\text{atm}] \times 129.4 \cdot 10^{-6} [\text{lt}]}{0.082 \left[\frac{\text{atm lt}}{\text{mol k}} \right] \times 293 [\text{K}]} = 5.39 \cdot 10^{-6} [\text{moles}]$$

iii) Por estequiometría (adsorción disociativa de H_2):

$$\text{Moles Pd expuestos} = 2 \times 5.39 \cdot 10^{-6} = 1.08 \cdot 10^{-5} [\text{moles}]$$

iv) Determinación de moles de Pd cargados:

$$\text{moles Pd cargados} = \frac{0.2 \times 1/100}{106.42} = 1.88 \cdot 10^{-5} [\text{moles}]$$

v) Cálculo de la dispersión:

$$\text{Dispersión} = \frac{1.08 \cdot 10^{-5}}{1.88 \cdot 10^{-5}} \times 100 = 57.4 \%$$

Reemplazando la expresión $(-r_A)$ de B.3 en esta última ecuación y reordenando se obtiene:

$$\frac{n_s}{F_{A0}} = \int \frac{2X dX}{k(1-X)} = \frac{2}{k} \int \frac{X dX}{(1-X)} = \frac{2}{k} \int \left[\frac{1}{(1-X)} - 1 \right] dX \quad (\text{B.5})$$

Integrando esta ecuación se llega a la expresión:

$$k = \frac{2 n_s}{F_{A0}} \left[\ln \frac{1}{1-X} - X \right] \quad (\text{B.6})$$

Notar que todos los datos a la derecha de la última ecuación son conocidos, por lo que se puede determinar la constante de reacción para distintas temperaturas solamente conociendo la conversión en cada punto. Por otra parte, se tiene la ecuación de Arrhenius en la forma:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{B.7})$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{B.8})$$

Donde A es el factor preexponencial y E_a la energía de activación. Con esta última expresión, ecuación B.8, graficando $\ln(k)$ versus $1/T$, se obtiene una recta en la cual la pendiente permite obtener la energía de activación. El factor preexponencial es obtenido de la intersección de esta recta con el eje de las ordenadas.

ANEXO C. Descripción de los compuestos NO_x :

A continuación se detallan los óxidos de nitrógeno, comúnmente conocidos como NO_x [69]:

Tabla C1. Óxidos de Nitrógeno.

Oxido	Fórmula	Estabilidad en la
Oxido de dinitrógeno	N ₂ O	Estable
Oxido de nitrógeno	NO	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N ₂ O ₃	Inestable N ₂ O ₃ ↔ NO + NO ₂
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	Estable
Tetróxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	Inestable N ₂ O ₄ ↔ 2NO ₂
Pentóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₅	Inestable N ₂ O ₅ ↔ N ₂ O ₃ + O ₂
Trióxido de nitrógeno	NO ₃	Inestable (no aislado)

El nitrógeno forma óxidos en distintos estados de oxidación de los que sólo el N₂O, NO y NO₂ aparecen en concentraciones apreciables en la atmósfera no contaminada. Los equilibrios que atañen a N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅ están todos marcadamente desplazados a favor de la disociación de estos compuestos, a las presiones parciales y temperaturas de la atmósfera.

La principal fuente de N₂O atmosférico es el suelo, donde los microorganismos provocan la degradación del nitrógeno proteico hasta nitrógeno y N₂O. Al N₂O no se le considera un contaminante del aire y su importancia a este respecto radica en su fotodisociación a NO, que es un gas contaminante de consideración.

La formación de NO₂ en la atmósfera a partir de NO transcurre con bastante lentitud, ya que la reacción es de orden 2 con respecto al NO. Una vez formado, el NO₂ absorbe fuertemente en la región ultravioleta y se disocia a NO y oxígeno atómico en el siguiente ciclo:



Donde M representa un tercer elemento, generalmente N₂ u O₂. De esta manera se llega a una situación en que las concentraciones de NO y NO₂ permanecen constantes.

ANEXO D. Emisiones de NO_x en la Región Metropolitana (*) :

Total de Emisiones: 43.828 Ton/año

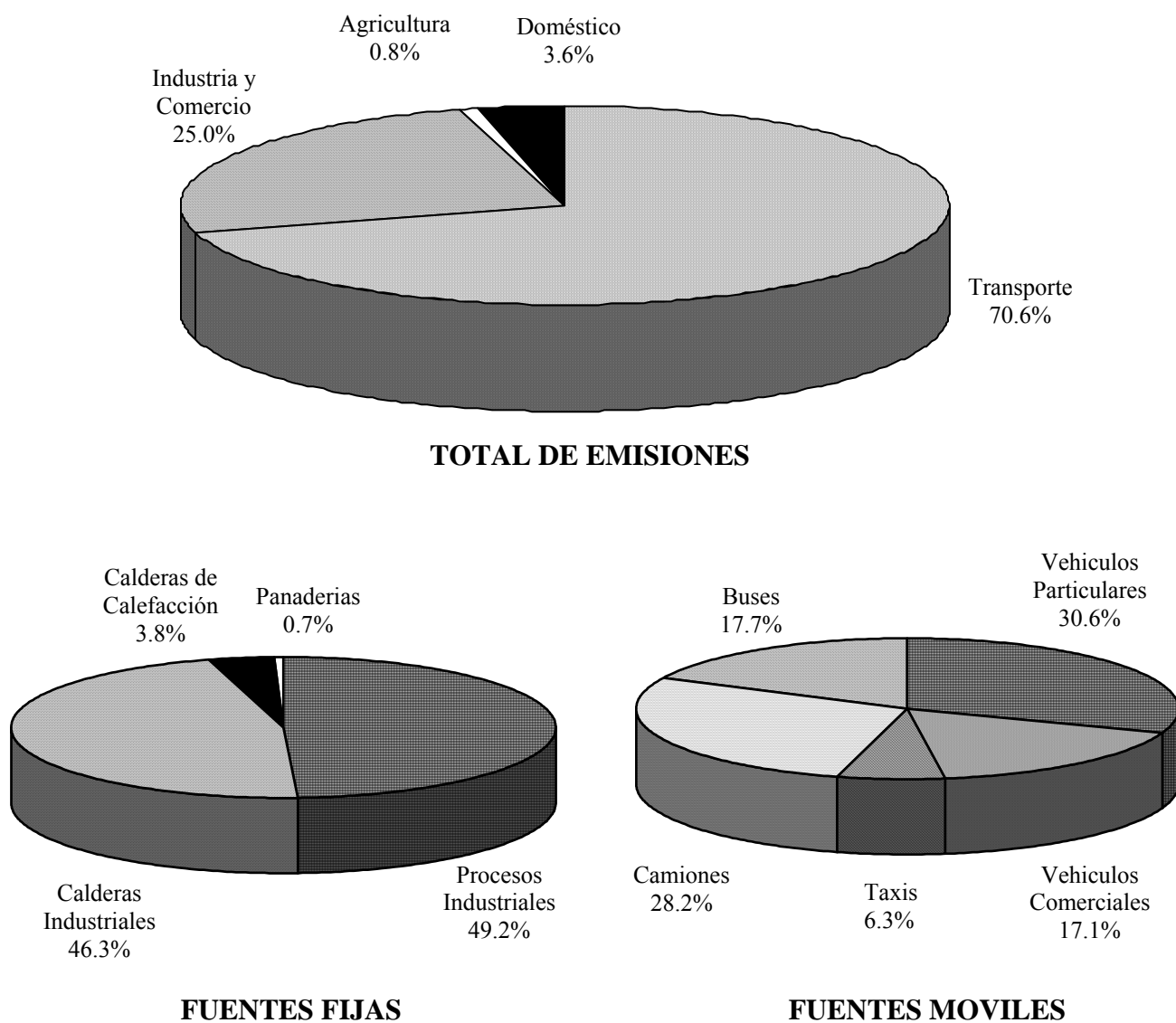
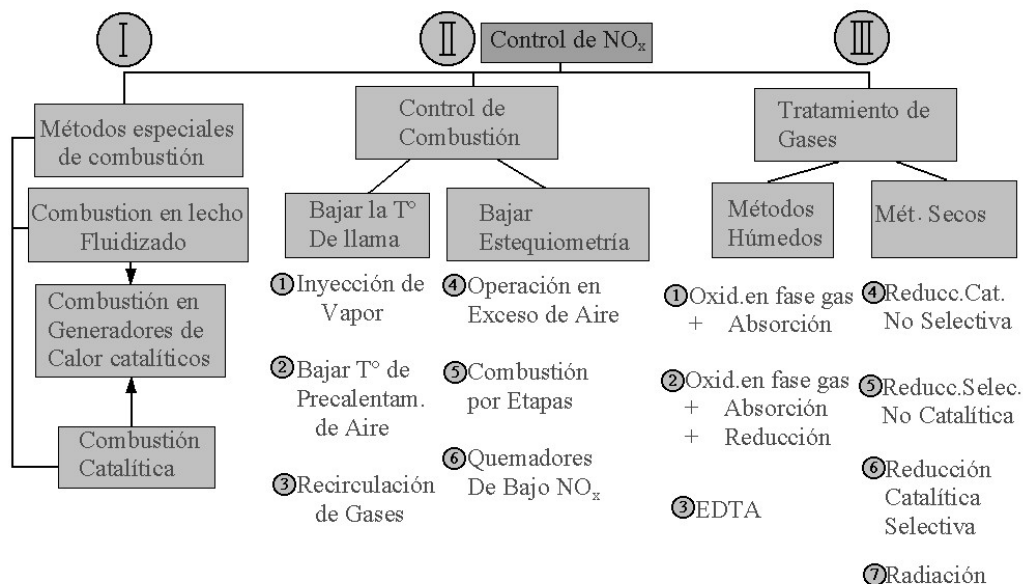


Figura D.1 Emisiones de NO_x en la Región Metropolitana.

(*) Catastro de emisiones 1997, Conama y Sandoval *et al.* [70].

ANEXO E. Tecnologías de abatimiento de contaminantes NO_x :

Con el fin de controlar la producción de óxidos nitrogenados existen diversas tecnologías, las cuales se resumen en el siguiente esquema [1, 71]:



Esquema E.1 Tecnologías de control de NO_x.

En el esquema anterior se resumen los métodos utilizados en el control de emisiones de NO_x. Estos métodos tienen relación con la prevención de las emisiones y también con abatimiento de estos contaminantes una vez que han sido producidos. Desde el punto de vista de la prevención se encuentra el mejoramiento de los procesos de combustión y control de los mismos. En cuanto al tratamiento de los gases una vez generados, existen métodos húmedos y secos. En términos generales, a continuación se hace una breve descripción de cada uno de ellos

I.- Los métodos especiales de oxidación se basan en el uso de catalizadores y se caracterizan por llevar a cabo la combustión sin llama.

II.- Los métodos de control de combustión están relacionados con impedir la generación de NO_x. La inyección de vapor usa vapor atomizado con el fin de bajar la temperatura. Esto reduce la formación de NO_x y el material particulado. Este método disminuye la

eficiencia térmica del proceso e incrementa problemas relacionados con corrosión. La recirculación de gases tiene como objetivo bajar la concentración de los oxidantes y disminuir la temperatura de combustión, con esto se logra bajar la producción de NO_x . Otra forma es aproximarse a la condición estequiométrica utilizando leves excesos de aire. Los quemadores de bajo NO_x se ajustan al tamaño de la llama de manera lograr que los productos de reacción permanezcan cortos tiempos a altas temperaturas, de manera impedir la formación de NO_x térmico. La combustión se puede realizar en etapas, por ejemplo parte del aire requerido para la combustión se puede ingresar aguas abajo en el quemador, de forma crear dos zonas, una rica en combustible (zona reductora) y otra rica en aire (zona oxidante). Se logra una temperatura de llama menor en ambas zonas debido a disipación de calor hacia los alrededores, reduciendo la producción de NO_x térmico.

III. Los métodos húmedos de tratamiento se basan en la absorción de NO y NO_2 en soluciones acuosas. Estos métodos son usualmente usados para la remoción simultánea de NO_x y SO_2 . Como el NO es pobremente absorbido en las soluciones acuosas, se transforman a óxidos superiores (NO_2 y N_2O_5) usando como oxidantes ClO_2 ó O_3 . Los óxidos resultantes son absorbidos en soluciones alcalinas. Para acelerar los procesos de absorción se pueden utilizar catalizadores como ácido acético-etilendiamina con cationes de hierro en solución. Se recuperan nitratos susceptibles de reutilizar, sin embargo, estos métodos son altamente costosos. La reducción catalítica no selectiva consiste en la adición de reductor a alta temperatura para luego, a baja temperatura, realizar la reacción sobre un catalizador. La reducción selectiva homogénea de NO_x consiste en la adición de NH_3 a alta temperatura, este proceso requiere altos excesos de reductor con el peligro de la formación de sales de amonio explosivas y corrosión. Una forma alternativa es la reducción catalítica selectiva con NH_3 a baja temperatura, la cual además se diferencia con la reducción a alta temperatura en que ocurre en condiciones de exceso de oxígeno y de manera selectiva. Se logran altas conversiones, pero los costos de esta tecnología son altos. En los métodos de radiación, se hace pasar un haz de electrones por el gas libre de partículas, de manera producir radicales libres, iones, átomos y electrones secundarios. En presencia de NH_3 los radicales de nitrógeno y azufre paran a formar sales que se pueden recuperar. El consumo de energía por parte de este método es sumamente alto.

