

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Síntesis y caracterización de catalizadores Fe-ZSM-5
para la Reducción Selectiva
de NO con propano en presencia de agua.

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta: I. B. Q. Noel Iván Texon Báez

Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por dejarme vivir

A ti Clara, por tu invaluable paciencia, ayuda y amor que siempre me has brindado

A mi Mamá, por darme la oportunidad de disfrutar de esta vida.

A mis hijos Iván y Pamela.

Al Dr. Gustavo, por su gran apoyo y su invaluable amistad incondicional.

A CONACYT, por la beca otorgada para la Realización de mis estudios de posgrado y Por el financiamiento otorgado a los proyectos:
"Desarrollo de nuevos catalizadores para la Reducción Catalítica Selectiva de Nox",
Convenio 400200-5-3420ª.
"Síntesis y caracterización de nuevos catalizadores ácidos basados en clusters de WOx", Convenio 400200-5-C039A

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores Fe-ZSM-5 mediante intercambio iónico en solución con pH ácido (IIA), por sublimación (IS), por intercambio iónico en solución con pH neutro y por intercambio iónico en columna. En los catalizadores sintetizados por intercambio iónico en solución acuosa, el contenido de Fe varió entre 0.5 y 1%, siendo menor que en los catalizadores sintetizados por sublimación (3.5% en peso de Fe). Ambos tipos de catalizadores presentaron una conversión de NO a N₂ de 40% aproximadamente, empleando una velocidad espacial de 21,000 h⁻¹. Al utilizar los catalizadores sintetizados por los primeros tres métodos, se observó un máximo en la reducción de NO a 350°C. A la vez se observó una elevada formación de CO, entre 300 y 1000 ppm. De acuerdo al análisis por TPR, ésta parece deberse a la presencia de cristales de óxido de hierro. La caída en la reducción de NO correspondería entonces al inicio de la reacción competitiva de oxidación parcial del hidrocarburo para formar CO.

La síntesis de Fe-ZSM-5 por intercambio iónico en columna demostró ser la mejor alternativa, ya que la reducción de NO inició a los 200°C y alcanzó un valor máximo alrededor de los 330°C, manteniéndose aproximadamente constante hasta los 480°C. A partir de ese punto la conversión de NO disminuyó sin llegar a cero a 500°C. La presencia de esta ventana de reducción es muy importante para una posible aplicación industrial. Los otros tipos de catalizador no la tuvieron.

Suponiendo que todo el hierro en las muestras era activo, los valores de TOF para los catalizadores Fe-ZSM-5 estudiados oscilaron entre 0.4×10^{-3} y 3×10^{-3} moléculas de NO/s* átomos de Fe, muy similares a los reportados en la literatura.

Sin embargo, nuestros valores de caracterización indicaron que una gran parte del Fe presente en los catalizadores sintetizados por sublimación no era activa para la reducción de NO. Esta aseveración se apoya en los resultados de RTP, debido a que en esos catalizadores se observó una banda de reducción alrededor de los 800°C. Esta banda no aparece en los catalizadores sintetizados en solución a pH ácido y estos últimos presentan el mismo valor de conversión en la reducción de NO.

La presencia de H₂O en la corriente de alimentación causó una disminución inmediata en la actividad para la reducción de NO. Con un porcentaje bajo de H₂O en la alimentación

(2.5%), la conversión de NO a N₂ disminuyó 25% respecto a la conversión en condiciones secas, pero cuando se alimentó H₂O a una concentración típica de la encontrada en los gases de escape (10%), la actividad se inhibió un 75%. Al eliminar el H₂O de la alimentación se recuperó la actividad original del catalizador Fe-ZSM-5, sin observarse desactivación.

Capítulo 4. Resultados y Discusión	22
4.1. Reacción a Temperatura Programada (TPReac)	22
4.1.1. Fe-ZSM-5 sintetizado por intercambio iónico acuoso a pH ácido	23
4.1.2. Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación	26
4.1.3. Fe-ZSM-5 sintetizado por intercambio iónico acuoso a pH neutro	30
4.1.4. Fe-ZSM-5 sintetizado en columna	34
4.2. Reacción a temperatura constante y en presencia de H ₂ O	37
4.3. Caracterización Estructural	45
4.3.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	45
4.4. Actividad normalizada de Fe-ZSM-5 (TOF)	52
4.5. Relación Estructura-Actividad de Fe-ZSM-5	54
4.5.1. Estructura de los sitios de intercambio	56
Capítulo 5. Conclusiones	58
Bibliografía	59
Apéndice A	

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reacciones catalíticas globales en un convertidor de tres vías.	9
Tabla 2.2. Concentraciones típicas de los constituyentes de los gases de Escape de motores operando en condiciones estequiométricas.	13
Tabla 4.1. Resultados de TOF de los catalizadores Fe-ZSM-5 y de los catalizadores Fe-ZSM-5 reportados en la literatura	53

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pag.
2.1.	Química del NO en la atmósfera superior	7
2.2.	Técnicas disponibles para disminuir las emisiones de NO _x	8
2.3.	Zona de operación del convertidor catalítico de 3-vías y de los nuevos catalizadores	10
4.1.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-1 sintetizado en solución ácida	23
4.2.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 sintetizado en solución ácida	24
4.3.	Reducción de NO en catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución ácida	25
4.4.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 sintetizado por sublimación	27
4.5.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IS-2 sintetizado por sublimación	28
4.6.	Reducción de NO en catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados por sublimación	29
4.7.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIAN-1 sintetizado en solución a pH neutro	31
4.8.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIAN-2 sintetizado en solución a pH neutro	32
4.9.	Reducción de NO en catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución a pH neutro	33
4.10.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en columna	35
4.11.	Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en columna y calcinado a 550°C	36
4.12.	Reducción de NO y producción de CO en Fe-ZSM-5-IIA-2 con 2.5% de H ₂ O en la alimentación	38

4.13.	Reducción de NO y producción de CO en Fe-ZSM-5-IIA-2 con 10% de H ₂ O en la alimentación.	39
4.14.	Reducción de NO y producción de CO en Fe-ZSM-5-IS-1 con 2.5% de H ₂ O en la alimentación.	40
4.15.	Reducción de NO y producción de CO en Fe-ZSM-5-IS-1 con 10% de H ₂ O en la alimentación.	41
4.16.	Reducción de NO en Fe-ZSM-5-IIAN-2 con 10% de H ₂ O en la alimentación	42
4.17.	Reducción de NO y producción de CO en Fe-ZSM-5-IC con 10% de H ₂ O en la alimentación.	44
4.18.	Calibración del equipo de TPR. Se utilizaron estándares de Fe ₂ O ₃	46
4.19.	Perfil de reducción del catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 sintetizado en solución ácida.	48
4.20.	Perfil de reducción del catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 sintetizado por sublimación.	49
4.21.	Desconvolución de los perfiles de reducción del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en solución ácida.	50
4.22.	Desconvolución de los perfiles de reducción del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación.	51
4.23.	Esquema representando los sitios catiónicos de Fe y las especies másicas de óxido de hierro.	55

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Una parte importante de la contaminación del aire se debe a las emisiones provenientes de gases de chimenea de industrias y de los gases de escape de los automóviles. Varios de los componentes de dichos gases intervienen en ciclos que afectan el entorno y la salud humana. Como ejemplo tenemos la lluvia ácida (causada por SO_2 y NO_x) y el smog fotoquímico (debido a la interacción de hidrocarburos (HC), NO_x y O_3 a través de un ciclo fotoquímico). En particular, el control de la emisión de NO_x a la atmósfera es clave para disminuir ambos problemas.

La reducción catalítica selectiva (RCS con NH_3) ha sido hasta ahora la mejor técnica de remoción de los óxidos de nitrógeno (NO_x) presentes en los gases de escape de las plantas de potencia. Por otra parte, las emisiones de NO_x de los motores que trabajan con gasolina son controladas actualmente utilizando el convertidor catalítico de 3 vías, en el que se lleva a cabo la remoción simultánea de hidrocarburos, CO y NO_x . Esto requiere controlar la relación aire/combustible (A/C) en un entorno muy cercano al estequiométrico [1].

Recientemente, las compañías automovilísticas han introducido nuevos motores que operan con relaciones A/C mucho más altas que la estequiométrica, con lo que se logra una disminución de casi un 15% en el consumo de combustible con respecto a los motores actuales, además de disminuir la producción de NO_x en gran medida [2]. A pesar de sus ventajas, estos motores tienen problemas para cumplir con las normas de emisiones de

NO_x , debido a que el convertidor de 3 vías no trabaja eficientemente en exceso de oxígeno y no existen aún catalizadores comerciales que operen en esas condiciones.

En 1991, Iwamoto et al. [3] descubrieron que un catalizador de cobre soportado en zeolita Cu-ZSM-5 era eficiente en la remoción de NO_x bajo condiciones oxidantes. Sin embargo, este catalizador no opera adecuadamente en presencia de agua, el cual es un compuesto inevitable en los gases de combustión [4]. A pesar de ello, el descubrimiento de Iwamoto motivó el estudio de nuevos catalizadores para ser utilizados en exceso de oxígeno. Esto, además de los nuevos motores de ciclo Otto ya mencionados, incluye también a los motores que trabajan con Diesel, para los que hasta ahora sólo existen catalizadores de oxidación.

Partiendo de la idea de Cu-ZSM-5 se han estudiado otros tipos de zeolitas y otros metales de intercambio. Sin embargo, la mayoría de los sistemas son inhibidos por el H_2O en la corriente de alimentación [5-7]. Algunos óxidos metálicos también han sido probados para la RCS de NO_x [8], encontrándose que tienen menor actividad que los basados en zeolitas ZSM-5, lo que causa que sus temperaturas de conversión máxima sean elevadas.

A pesar de la actividad catalítica prometedora de los catalizadores basados en zeolitas para la RCS de NO , estos catalizadores aún no son utilizados de manera extensiva a escala comercial debido a su baja estabilidad en presencia de H_2O y de SO_2 . Sin embargo, existen varias alternativas en estudio, siendo una de las más interesantes el Fe intercambiado en ZSM-5, ya que, de acuerdo a un reporte, exhibe muy buena estabilidad bajo condiciones oxidantes, húmedas y con SO_2 [9].

El estudio de la síntesis y caracterización de zeolitas intercambiadas con Fe se inició a finales de los años 60 [10]. El interés por sus características catalíticas es reciente, sin embargo. Kikuchi *et al.* [6] reportaron la preparación de un catalizador por intercambio de

Na-ZSM-5 con Fe^{2+} , el cual causó una conversión del 50% en la reducción de NO bajo condiciones secas a una velocidad espacial de 12.000 h^{-1} . Sato *et al.* [7] reportaron que Fe-Mordenita era activa para la RCS de NO en condiciones oxidantes, pero la conversión obtenida fue de tan sólo un 20% con una velocidad espacial de 9.000 h^{-1} .

El estudio que causó que se pusiera gran interés en el catalizador Fe-ZSM-5 fue el de Feng y Hall [9], quienes reportaron la síntesis de un catalizador altamente durable para la RCS. Este catalizador fue preparado mediante el intercambio iónico acuoso de iones $[\text{FeOH}]^+$ en ausencia de O_2 . Para ello se puso en contacto una zeolita Na-ZSM-5 con una solución de oxalato ferroso. Los autores indicaron que su catalizador tenía una alta actividad (reducción de casi el 100% de NO a N_2) y selectividad en la RCS de NO, y no observaron desactivación al añadir 20% de H_2O y 150 ppm de SO_2 a la corriente de alimentación. Sin embargo, los mismos autores han mencionado que sus resultados no son reproducibles [11].

Chen y Sachtler [12] reportaron un método diferente para la síntesis de Fe-ZSM-5. Este consistió en la sublimación de una sal volátil de hierro, FeCl_3 , hacia un lecho de zeolita H-ZSM-5, esto en flujo de un gas inerte [12, 13]. Los reportes de Chen y Sachtler mostraron que la conversión de NO no se inhibió en presencia de 10% de H_2O [13].

Una característica interesante del catalizador Fe-ZSM-5 es que no sólo es activo en la reducción de NO, sino también en la del N_2O , el cual es un subproducto indeseable de varios procesos industriales, como la producción de ácido adípico y la del nylon 66 [14]. La formación de N_2O ha recibido especial atención debido a que ese compuesto contribuye al efecto invernadero, y su presencia en la alta atmósfera contribuye a la destrucción de la capa de ozono.

Pophal *et al.* [15] sintetizaron Fe-ZSM-5 mediante intercambio iónico acuoso utilizando FeSO_4 en condiciones anaerobias y estudiaron la reducción de N_2O en condiciones secas y con 10% de H_2O en la alimentación. A una velocidad espacial de $50,000 \text{ h}^{-1}$, la conversión de N_2O en ausencia de O_2 fue del 100%. La adición de 5% de O_2 la redujo a un 60%. La presencia del agua en la alimentación sólo retardó el inicio de la reducción de NO, pero se obtuvieron las mismas conversiones (a mayores temperaturas) que en condiciones secas.

Kögel *et al.* [16] prepararon Fe-ZSM-5 mediante intercambio iónico en estado sólido. Para ello calcinaron mezclas de H-ZSM-5 y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 550°C . Estudiaron la reducción simultánea de NO y N_2O con propano en condiciones secas. La conversión de N_2O fue del 100% en presencia de 4% de O_2 . Sin embargo, la conversión máxima de NO fue del 40% bajo las mismas condiciones de reacción.

Un problema clave en la síntesis de catalizadores Fe-ZSM-5 activos es la complejidad de la química del Fe^{n+} en solución, y la facilidad con que trazas de O_2 causan la precipitación de oxoespecies de Fe [10]. Esto dificulta el intercambio de Fe^{n+} en la zeolita. Chen y Sachtler han mostrado que la actividad del catalizador Fe-ZSM-5 depende marcadamente de la naturaleza y de la historia de la zeolita utilizada, si la síntesis de efectúa en solución acuosa [17]. Al igual que Feng y Hall [11], estos autores han encontrado problemas en la preparación reproducible de Fe-ZSM-5.

El objetivo de este trabajo es el sintetizar un catalizador Fe-ZSM-5 estable en presencia de H_2O en concentraciones típicas de los gases de escape de automóviles. Para ello, se analizan los fenómenos que ocurren durante la síntesis, tratando de controlar la distribución de especies Fe^{n+} que se intercambian.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Contaminación Ambiental.

El crecimiento acelerado de la población y de las industrias en las zonas metropolitanas ha contribuido a la aparición de muchos de los problemas ambientales y de salud que se tienen actualmente en el mundo. Una buena parte de ellos es ocasionada por las emisiones de los motores de combustión interna, de termoeléctricas y de plantas químicas, entre otros. Los componentes nocivos incluyen los óxidos de carbono (CO_x), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), además de diversos hidrocarburos y partículas [3]. Los CO_x (CO y CO_2) son producidos durante la combustión parcial y total de los combustibles, al igual que los SO_x (SO_2 y SO_3), los que tienen su origen en los compuestos organosulfurados presentes en las diferentes gasolinas y combustibles comerciales [4].

En el caso de los óxidos de nitrógeno, existen siete de ellos, pero sólo el óxido nítrico (NO), el NO_2 y el N_2O son de importancia como contaminantes y generadores de smog. Al NO corresponde aproximadamente el 95% de las emisiones de NO_x [18], y es formado principalmente en los cilindros del motor por la reacción entre el N_2 y el O_2 del aire, favorecida por las altas temperaturas y presiones de operación. En menor medida se forma por la oxidación de los compuestos nitrogenados presentes en el combustible [4]. Los NO_x contribuyen de manera importante a la formación de ozono de bajo nivel (componente

del smog fotoquímico) y a la lluvia ácida. Esto causa tanto la acidificación de los sistemas acuáticos como la degradación de la visibilidad atmosférica [19].

En presencia del oxígeno del aire, el NO es oxidado a NO₂, siendo esta conversión rápida a altas concentraciones, además de ser acelerada por la presencia de luz solar e hidrocarburos provenientes de la combustión incompleta [20]. El NO₂ es venenoso para el sistema respiratorio, provocando tanto infecciones pulmonares como alergias respiratorias debido a que es capaz de difundirse a través de los alvéolos hacia los vasos capilares de los pulmones, dañando su estructura [19]. Por su parte, el N₂O es un compuesto generado en varios procesos industriales, en particular en la producción de ácido adípico y en la combustión en lechos fluidizados [14]. Su control ha recibido especial interés debido a que contribuye al efecto invernadero, además de participar en la destrucción de la capa de ozono.

Aún cuando existen fuentes naturales de emisión de NO_x (ver Figura. 2.1), tales como la descomposición microbiana de proteínas en el suelo y la actividad volcánica [21], las emisiones artificiales de óxidos de nitrógeno a nuestra atmósfera ocurren en escala masiva. A nivel mundial, cerca de 30 millones de toneladas de NO_x son emitidas a la atmósfera terrestre cada año [22], lo que es casi diez veces más que las emisiones naturales [18].

2.2 Control de las emisiones de NO_x

Realmente existen dos estrategias para disminuir las emisiones de NO_x a la atmósfera: tratar los NO_x directamente en la fuente que los produce, o no producirlos [22].

La última alternativa requiere tanto la reformulación de los combustibles utilizados por los motores, como una modificación de estos últimos.

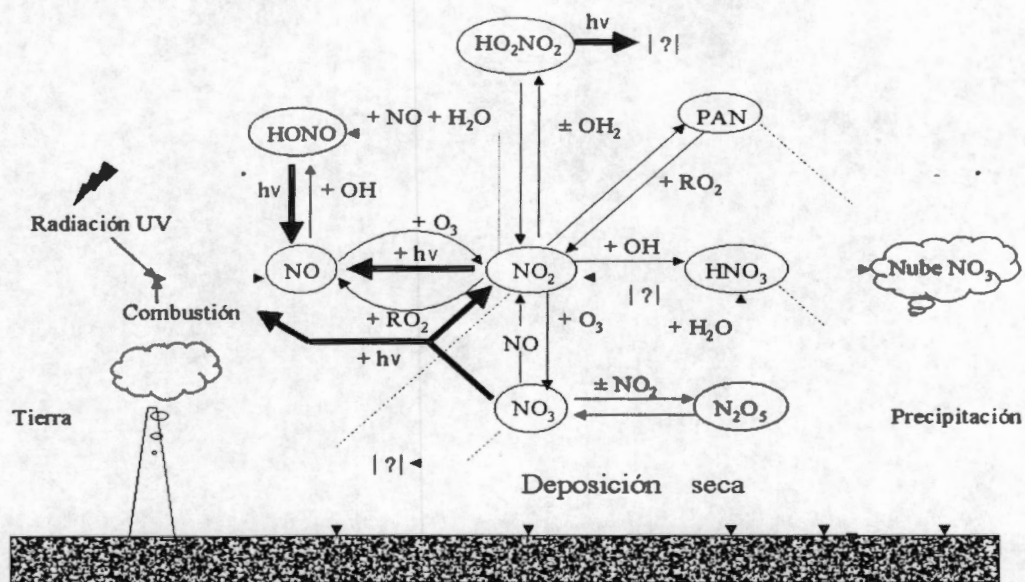


Figura 2.1. Química de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera superior [21].

Como se muestra en la Figura 2.2, las técnicas para tratar los NO_x pueden clasificarse como adsorptivas, térmicas y catalíticas [22]. Hasta ahora, la ruta catalítica ha sido la más exitosa para controlar las emisiones de NO_x tanto de las chimeneas industriales como de los vehículos [21].

2.2.1. Control en fuentes fijas.

Dentro de las técnicas catalíticas que se utilizan en la industria (las cuales requieren temperaturas de operación mucho más bajas que las térmicas), la Reducción Catalítica

Selectiva (RCS) es considerada como la mejor tecnología de control disponible [22], y se utiliza, desde hace ya varios años, en la limpieza de los gases de chimenea [23].

Esta tecnología emplea actualmente un catalizador del tipo $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ y como agente reductor al NH_3 . Con ella se puede reducir casi el 80% de los NO_x alimentados. La adición del NH_3 se hace en relación estequiométrica con el NO , pero queda una fracción de NH_3 sin reaccionar, lo que causa la emisión de otro contaminante. Por otro lado, las grandes cantidades de gases que están siendo tratadas frecuentemente requieren el transporte de amoníaco a través de zonas urbanas, lo que es potencialmente peligroso [22].

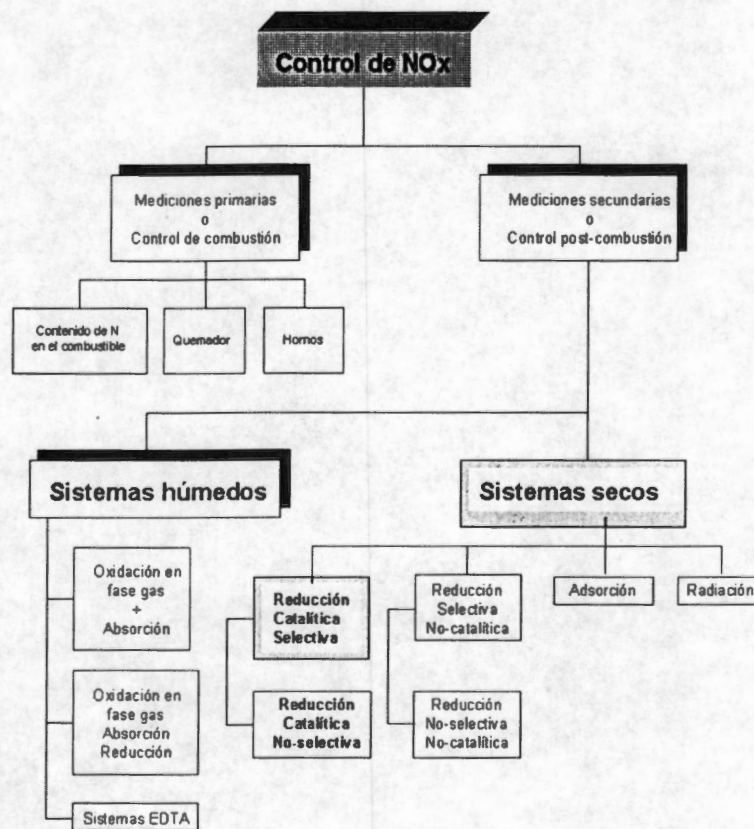


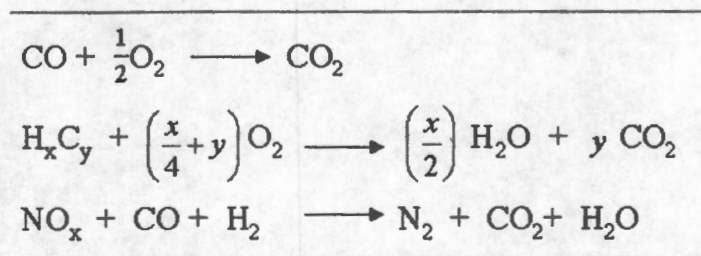
Figura 2.2. Técnicas disponibles para disminuir las emisiones de NO_x [21].

Como agentes reductores alternos se tienen el hidrógeno, CO y carbón, teniendo cada uno de ellos algunas limitaciones. Por ejemplo, el H₂ y el CO tienen demasiado valor añadido como reactivos químicos [22]. Los hidrocarburos pueden ser un reductor alternativo al NH₃, de hecho su uso como agente reductor para NO_x fue reportado en los años 70's, pero en ese momento se requería el empleo de grandes excesos de los mismos [22]. En la actualidad, ha renacido el interés por su utilización, como veremos más adelante.

2.2.2. Control en automotores.

Para controlar las emisiones de NO de los gases de escape de automóviles se utiliza actualmente un catalizador conteniendo diferentes relaciones de Rh-Pt-Pd, conocido como catalizador de tres vías. Su nombre proviene del hecho de que el catalizador elimina simultáneamente tres contaminantes, CO, HC y NO_x, mediante dos reacciones de oxidación y una de reducción [4]. Las reacciones globales catalizadas por este sistema se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reacciones catalíticas globales en un convertidor de tres vías [2]



El catalizador de 3-vías ha sido utilizado predominantemente en los automóviles desde su introducción en 1977. Debido a la necesidad de eliminar simultáneamente HC, CO

y NO_x , el motor del vehículo debe operarse con una relación aire/combustible (A/C) muy cercana al valor estequiométrico [1]. lo cual requiere de un control sofisticado basado en un sensor de oxígeno. En años recientes, debido al interés por incrementar la eficiencia en el uso del combustible y al mismo tiempo reducir las emisiones de NO_x , las compañías automovilísticas han desarrollado nuevos motores operando en exceso de oxígeno, esto es, con una relación A/C mucho más alta que la estequiométrica (Figura 2.3). Dichos motores disminuyen casi un 15% el consumo de combustible con respecto a los motores actuales [2], pero no cumplen con las normas de emisión de NO_x . Esto se debe a que el catalizador de 3-vías no promueve la reducción de NO_x bajo condiciones altamente oxidantes.

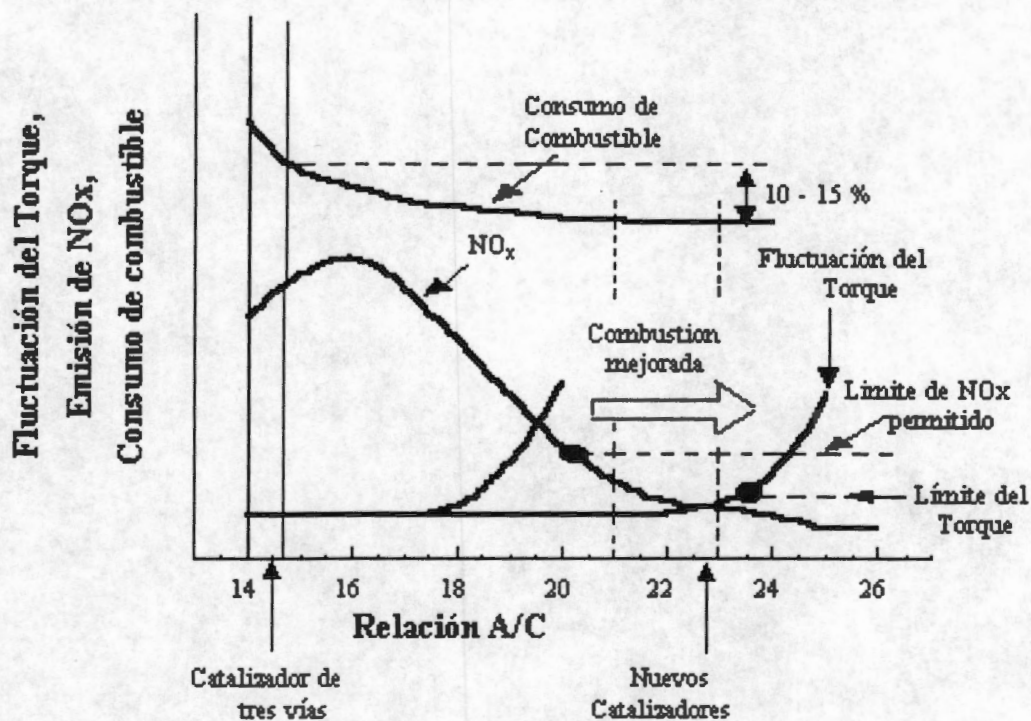


Figura 2.3. Zona de operación del convertidor catalítico de 3-vías y de los nuevos catalizadores.

Existe entonces gran interés en resolver el problema tecnológico resultante. Se contemplan dos vías de solución. La primera de ellas consiste en el empleo del catalizador de 3-vías conteniendo trampas de NO_x . La operación se alterna entre atmósfera oxidante (captura de NO_x) y reductora (reducción de NO_x liberados de la trampa). Esto es posible debido a que el sistema de inyección-ignición de los nuevos autos está controlado mediante computadora, y los tiempos de respuesta son muy pequeños.

La segunda alternativa consiste en el empleo de catalizadores activos para la reducción de NO_x en exceso de oxígeno. Esto tiene posibilidades de usarse no sólo para motores de nueva generación, sino también como catalizadores de NO_x para los motores Diesel, los que en la actualidad carecen de ellos. En este caso último caso existe una limitante técnica, debido a que el motor diesel es muy eficiente en la combustión de hidrocarburos, por lo que se necesita un sistema que adicione hidrocarburos a los gases de escape.

2.3 Reducción Catalítica Selectiva con hidrocarburos en condiciones oxidantes.

Para que un catalizador tenga aplicación práctica en el control de las emisiones de NO_x (tanto de industrias como en los nuevos motores de los automóviles), el agente reductor (i.e. el hidrocarburo) debe reaccionar selectivamente con el NO , en lugar de reaccionar con el oxígeno adsorbido o con el oxígeno en la fase gas para producir $\text{CO} + \text{CO}_2$. Además, el catalizador debe mantener su actividad en la presencia de SO_2 y H_2O , compuestos que se encuentran en los gases de combustión. Un catalizador efectivo para un automóvil debe además iniciar la reducción de NO_x a la menor temperatura posible,

mantener su actividad en un amplio intervalo de temperaturas, velocidades espaciales, concentraciones de O_2 y relaciones HC/NO [8].

En 1991, Iwamoto y col. [3], desarrollaron un catalizador novedoso consistente en Cu intercambiado en una zeolita del tipo ZSM-5, que podía usarse para controlar las emisiones de NO_x de los gases de escape en condiciones oxidantes. Este catalizador activa la reacción de NO_x con hidrocarburos tales como etileno, propeno y propano [3].

En ese trabajo se reportó que, al alimentar propeno en una corriente de $NO + He$, por debajo de $450^\circ C$ la conversión de NO a N_2 fue de apenas el 5%; sin embargo, al introducir también O_2 , la conversión de NO alcanzó un máximo de 80% a $400^\circ C$ con una relación $NO/C_3H_6 = 1$ [3]. De esta manera, se estableció que la reducción de NO con hidrocarburos era posible en exceso de oxígeno sobre zeolitas del tipo ZSM-5, específicamente Cu-ZSM-5.

Aún cuando el catalizador Cu-ZSM-5 tiene buena actividad en la reducción de NO a N_2 bajo condiciones secas, en presencia de H_2O (un compuesto inevitable en los gases de escape, ver Tabla 2.2) se inhibe su actividad catalítica, para posteriormente desactivarse irreversiblemente, como lo demuestran los resultados de Martínez [18].

Debido a la desactivación de Cu-ZSM-5 por H_2O y SO_2 , se han estudiado otras zeolitas, como mordenita, Y, etc., utilizándose diferentes metales intercambiados, como Co, Rh, Pt, Pd, etc. [5-7]. Sin embargo, la zeolita que mejor resultados da es la ZSM-5, observándose en varios casos una actividad reductora similar a la de Cu-ZSM-5. Independientemente de las combinaciones, la mayoría de los sistemas estudiados se ha visto también inhibida por la presencia de H_2O en la corriente de alimentación [5].

Tabla 2.2. Concentraciones típicas de los constituyentes de los gases de escape de motores operando en condiciones estequiométricas [4].

Compuesto	Concentración
HC	750 ppm.
NO _x	1050 ppm.
CO	0.68% vol.
CO ₂	13.5% vol.
H ₂	0.23% vol.
O ₂	0.51% vol.
H ₂ O	12.5% vol.
N ₂	Resto

El uso de óxidos metálicos para la RCS-HC de NO [8] se ha considerado promisorio bajo el argumento de que sus propiedades los hacen idóneos para uso industrial. Tienen estructuras termodinámicamente más estables que las zeolitas, y una gran flexibilidad en su composición, además de no presentar restricciones de tipo difusivo como los tienen las zeolitas dada la dimensión de sus poros. Sin embargo, los óxidos mixtos hasta ahora no compiten con catalizadores basados en la zeolita ZSM-5 puesto que sus temperaturas de conversión máxima son elevadas, además de que su selectividad en la reducción de NO a N₂ está por debajo de la obtenida con zeolitas.

Resumiendo, a pesar de que la actividad catalítica para la RCS de NO de varios de los catalizadores basados en zeolitas es prometedora, su poca estabilidad en presencia de H₂O y de SO₂ aún limita su utilización comercial. Sin embargo, resultados recientes [9] indican que hierro intercambiado en la zeolita del tipo ZSM-5 exhibe gran estabilidad en presencia de H₂O y SO₂ bajo condiciones oxidantes. Esto constituye un avance importante en el desarrollo de catalizadores zeolíticos para su uso comercial en la RCS de NO_x.

2.4 Fe-ZSM-5 y su papel en la RCS-HC de NO

Kikuchi *et al.* [6] reportaron la síntesis de un catalizador tipo silicato (muy similar a ZSM-5) intercambiado con hierro, el cual demostró no ser sensible a la presencia de SO₂ (240 ppm), además de que su temperatura de conversión máxima (300 °C) fue menor a la del Cu-ZSM-5 (400°C). Sin embargo, la conversión máxima obtenida con Fe-silicato operando a una velocidad espacial (GHSV) de 12,000 h⁻¹ estuvo por debajo de la reportada para Cu-ZSM-5 (50% comparada con 80%).

Sato *et al.* [7] estudiaron el papel de varias zeolitas y el de óxidos mixtos utilizados como soporte de diferentes cationes metálicos en la reducción catalítica de NO. Encontraron que el catalizador tipo Fe-mordenita era el más activo en condiciones secas a 200 °C. Bajo estas condiciones estudiaron también la influencia de la velocidad espacial sobre la conversión de NO en N₂. Con Fe-mordenita, empleando velocidades espaciales de 9,000, 36,000 y 144,000 h⁻¹, la conversión a N₂ fue de 25%, 9% y 3%, respectivamente.

Recientemente, Feng y Hall [9] reportaron la síntesis de un catalizador tipo Fe-ZSM-5 altamente resistente para la RCS. Este catalizador, Fe-ZSM-5 sobre-intercambiado, fue preparado por intercambio iónico acuoso bajo condiciones anaerobias, utilizando una zeolita Na-ZSM-5. El trabajar en ausencia de oxígeno minimizó la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ durante el intercambio iónico y el uso de pH neutro (6.5-7.5) aparentemente inhibió la formación de sitios Brønsted. Se utilizó oxalato ferroso como la fuente de hierro y además se propuso que las especies involucradas eran iones [FeOH]⁺. Los mismos autores reportaron que la conversión fue de casi el 100% en condiciones secas utilizando una velocidad espacial de 42,000 h⁻¹. La concentración de NO en la alimentación era de 2000 ppm y la relación NO/i-butano = 1. Ese catalizador no mostró inhibición y/o desactivación

aún después de adicionar 20% de H₂O y 150 ppm de SO₂ a la corriente de alimentación. La pérdida de actividad después de 2,500 horas de operación fue apenas notoria [9]. Sin embargo, los mismos autores han mencionado que sus resultados no son reproducibles [11].

Chen y Sachtler [12] reportaron un método diferente para la síntesis de Fe-ZSM-5. Este consistió en la sublimación en atmósfera inerte de una sal de hierro volátil, FeCl₃, hacia la zeolita ZSM-5 en su forma protónica (H-ZSM-5) [12, 13]. Las pruebas de reacción fueron hechas a una velocidad espacial de 42,000 h⁻¹ y una relación NO/i-butano = 1. En ausencia de agua en la alimentación el rendimiento fue aproximadamente 80% hacia la reducción de NO. En un reporte posterior [13], los mismos autores indicaron que el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado mediante sublimación tenía gran resistencia al agua. En presencia de un 10% de H₂O en la corriente de alimentación, la conversión de NO a N₂ se mantuvo cercana al 75% utilizando los mismos parámetros de operación que bajo condiciones secas [13].

Una característica interesante del catalizador Fe-ZSM-5, es que no sólo puede reducir NO, sino también N₂O, el cual es un subproducto de varios procesos industriales (i.e., producción de ácido adípico). Este compuesto contribuye tanto al efecto invernadero como a la destrucción de la capa de ozono [14].

Pophal *et al.* [15] sintetizaron Fe-ZSM-5 mediante intercambio iónico acuoso utilizando FeSO₄ en condiciones anaerobias y estudiaron en el rango de temperatura de 250 a 500°C la descomposición y la reducción selectiva de N₂O en condiciones secas y con 10% de H₂O. La descomposición se llevó a cabo utilizando 5% de O₂, 500 ppm de N₂O y una GHSV de 50,000 h⁻¹. La conversión a N₂ inició a los 400°C, aproximadamente, llegando a 100% a 500°C. Sin embargo, la adición de 10% de H₂O inhibió la actividad, disminuyendo la conversión máxima hasta 55%. Cuando se adicionaron 1000 ppm de

propeno a la corriente de alimentación, la reducción de N_2O inició aproximadamente a $250^\circ C$ y llegó al 100% a los $500^\circ C$. Con la adición de 10% de H_2O sólo hubo un retraso en el inicio de la reducción, empezando ésta a los $350^\circ C$ y llegando nuevamente a un 100% de conversión a los $500^\circ C$.

Rauscher *et al.* [14] prepararon catalizadores del tipo Fe-ZSM-5 mediante intercambio iónico en estado sólido, utilizando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y NH_4 -ZSM-5. Ellos sólo estudiaron la descomposición de N_2O a una velocidad espacial de $60,000\ h^{-1}$. La descomposición de N_2O inició cerca de los $400^\circ C$ y llegó a un 100% aproximadamente a los $500^\circ C$.

Aunque las zeolitas (específicamente la zeolita tipo Y) intercambiadas con Fe fueron sintetizadas y caracterizadas a finales de los 60's [10], existe poca información acerca de la estructura de las especies de Fe intercambiadas en ZSM-5 o en otro tipo de zeolitas. Se ha observado que el principal problema para la síntesis de Fe-ZSM-5 es la dificultad de introducir Fe^{n+} en la zeolita. Delgass *et al.* [10] mostraron que los iones Fe^{2+} eran fácilmente oxidables a especies tipo hidróxido. Por su parte, Chen y Sachtler mencionaron que la actividad del catalizador Fe-ZSM-5 depende de la naturaleza y de la historia de la zeolita utilizada si se emplean procedimientos de síntesis acuosos [18]. Al igual que Feng y Hall [11] tuvieron problemas en la preparación de Fe-ZSM-5 por esa ruta.

La dificultad para obtener un catalizador del tipo Fe-ZSM-5 con gran resistencia a la inhibición por H_2O , e incluso al SO_2 , abre un campo de investigación para estudiar a profundidad las características y propiedades de este catalizador, lo que es la principal motivación para realizar este trabajo.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 Preparación de Catalizadores.

Los catalizadores Fe-ZSM-5 fueron sintetizados mediante cuatro métodos: intercambio iónico acuoso con pH ácido y con pH neutro; sublimación de FeCl_3 y por intercambio iónico en columna.

3.1.1. Zeolita

Para la síntesis de los catalizadores preparados por intercambio iónico en solución, se utilizó la zeolita ZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54 Na, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$; Chemie Uetikon AG) en su forma sódica (Na-ZSM-5) como material de partida. Para la síntesis de catalizadores por sublimación, se utilizó la zeolita ZSM-5 pero en su forma protónica (H-ZSM-5). Esta se preparó transformando primero Na-ZSM-5 a NH_4 -ZSM-5, para lo que se puso en contacto Na-ZSM-5 con una solución acuosa de NH_4Cl con una concentración 1.22×10^{-3} M durante 2 horas, seguido de filtrado y lavado con 500 ml de agua desionizada. Este material se secó a 120°C por 30 min. Este proceso se repitió cinco veces, incluyendo el secado. Después del último ciclo de intercambio iónico, la zeolita se secó a 120°C durante 1 h, aumentándose a continuación la temperatura hasta 550°C , usando una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura se mantuvo a 550°C durante 5 h, obteniéndose finalmente la zeolita protónica (H-ZSM-5).

3.1.2. Síntesis de Fe-ZSM-5

Para la síntesis de Fe-ZSM-5 por intercambio iónico acuoso con pH ácido se utilizó una solución 3.6×10^{-3} N de FeSO_4 y una relación Na-ZSM-5 / FeSO_4 igual a 1 (en peso). El intercambio duró aproximadamente 24 h y se llevó a cabo en atmósfera inerte para evitar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . El pH de la solución se mantuvo entre 3 y 4. El sólido fue posteriormente filtrado y lavado con 500 ml. de agua desionizada, secándose en una estufa a 120°C durante 1 h. A continuación se calcinó a 550°C durante 5 h. Los catalizadores obtenidos por este método se denominaron Fe-ZSM-5-IIA. La cantidad de hierro intercambiado fue de 0.8 y 1% en los dos lotes sintetizados.

Para la síntesis a pH neutro se utilizaron los mismos reactivos y pasos que los utilizados para la síntesis de Fe-ZSM-5-IIA. En este caso el pH de la solución de intercambio se controló entre 6 y 7.5. Estos catalizadores se denominaron Fe-ZSM-5-IIAN. La cantidad de hierro intercambiado fue 0.55 y 0.58% en peso, respectivamente.

Para la síntesis por sublimación (método III) la zeolita H-ZSM-5 se puso en contacto con vapores de FeCl_3 en una corriente de N_2 (aproximadamente 100 cm^3). El reactor (en forma de U) se cargó con 1 g de dicha zeolita, aproximadamente, y 1 g de la sal de hierro. Ambos sólidos se mantuvieron separados mediante una frita de vidrio. La temperatura en el reactor se fijó en 320°C (40°C más que el punto de fusión del FeCl_3). Con esto se trató de que sólo los vapores de FeCl_3 interactuaran con la zeolita protónica. Después de 24 h de operación, el reactor se enfrió y la zeolita se retiró y lavó con 500 ml de agua desionizada y posteriormente se calcinó a 600°C por 4 h. Estos catalizadores se denominaron Fe-ZSM5-IS. La cantidad de hierro depositado fue de 3.50 y 3.49%.

El cuarto método fue una variante del intercambio iónico en solución, donde tratamos de favorecer la remoción del Na^+ . Debido a que en el método de intercambio iónico por lotes se llega al equilibrio y éste favorece al Na^+ sobre el Fe^{2+} , sólo se puede intercambiar una fracción pequeña de los cationes Fe^{2+} presentes en cada lote. Se utilizó entonces un método de intercambio en columna, donde se eliminan continuamente del sistema los cationes Na^+ que están siendo desplazados. Para ello se pasó, bajo atmósfera inerte, una solución de FeC_2O_4 por una columna de vidrio conteniendo Na-ZSM-5. El flujo fue ascendente y se recolectó el efluente para su análisis posterior. El pH de la solución de FeC_2O_4 se mantuvo en el rango 6 - 6.5. El catalizador se filtró y lavó con 500 ml de H_2O . El 50% del peso del catalizador se utilizó en reacción sin haberse calcinado y el otro 50% se calcinó a 550°C . Estos catalizadores se denominaron Fe-ZSM-5-IIC.

3.2. Caracterización de los catalizadores.

3.2.1. Pruebas de reacción.

3.2.1.1. Reacción a Temperatura Programada (TPReac).

Para verificar el grado de actividad de los distintos catalizadores sintetizados, se cargaron entre 0.1 – 0.2 g de muestra en el micro-reactor de cuarzo de un equipo multitareas automatizado (ISRI RIG-100). La temperatura del reactor se aumentó desde temperatura ambiente hasta 500°C utilizando una rampa de temperatura de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La alimentación típica al reactor consistió de NO (1650 ppm), propano (3467 ppm) y oxígeno (4.2% v/v). También se utilizó una alimentación consistente en 1000 ppm de

NO, 1000 ppm de C₃H₈, y 4.2% v/v de O₂. El flujo total en la alimentación fue de 150 cm³/min. La velocidad espacial fue de 42.000 h⁻¹ al utilizar 0.1 g de catalizador.

El análisis de la alimentación al reactor y de los productos de reacción se hizo con un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-12A) equipado con un detector de conductividad térmica y una columna cromatográfica de Porapak Q. Se utilizó también un analizador de NO_x (Rosemount 951A). Ambos equipos estaban conectados en línea con el reactor.

3.2.1.2. Reacción a temperatura constante y en presencia de H₂O.

Esta prueba se realizó con la misma alimentación de gases al reactor, pero manteniendo la temperatura de reacción en la zona de conversión máxima de NO. Una vez que la conversión se estabilizó, se introdujo H₂O en la corriente de alimentación y se mantuvo así por un periodo de 12 h, aproximadamente. Después de estas 12 horas se detuvo la alimentación de agua, y se midió la actividad durante varias horas.

3.2.2. Caracterización estructural.

3.2.2.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

La RTP fue utilizada para caracterizar las especies de Fe^{III} presentes en las muestras. Los catalizadores fueron analizados antes de reacción, siendo la masa del catalizador de 25 mg. La composición del gas reductor fue de 10% de hidrógeno en balance de argón (Praxair), siendo el flujo total de 30 cm³/min (a STP). Se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C/min, llevándose el micro-reactor desde temperatura ambiente hasta

1000°C. El consumo de H₂ se cuantificó mediante un detector de conductividad térmica integrado al equipo ISRI RIG-100. El detector se operó a 100°C y 100 mA.

3.2.2.2. Absorción Atómica.

El análisis cuantitativo de los catalizadores se llevó a cabo por absorción atómica con un espectrómetro Spectra AA Varian. Se cuantificaron los contenidos de Fe, Na, Si y Al. Primero se disolvieron aproximadamente 75 mg de cada catalizador en 10 ml de HF al 20% para dejar libres los metales. Después de 24 horas, la solución se aforó a 100 ml y se determinó cada metal con sus lámparas y longitudes de onda específicas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Reacción a Temperatura Programada (TPReac).

4.1.1. Fe-ZSM-5 sintetizado en intercambio iónico acuoso a pH ácido.

La reducción selectiva de NO catalizada por Fe-ZSM-5 inició aproximadamente a los 200°C con los catalizadores sintetizados por intercambio iónico acuoso con pH ácido. La máxima conversión de NO en los catalizadores Fe-ZSM-5-IIA-1 y Fe-ZSM-5-IIA-2 fue de 32 y de 42% respectivamente (Figura 4.1 y 4.2), alcanzándose aproximadamente a los 350°C. La conversión después disminuyó de manera gradual, llegando al 10 y 20%, respectivamente, a 500°C. Aún cuando ambos catalizadores tenían casi el mismo contenido de Fe, la mejor reducción de NO se logró con el catalizador Fe-ZSM-5 IIA-2, como puede observarse en la Figura 4.3, lo que sugiere una mejor dispersión de Fe en la zeolita. La producción de CO durante las reacciones de reducción con cualquiera de los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados por intercambio iónico acuoso ácido osciló entre las 2500 y 3000 ppm (Figura 4.1 y 4.2). Se detectó CO a partir de los 300°C, alcanzándose un máximo de rendimiento alrededor de los 500°C.

Como comparación, Feng y Hall [15] reportaron una conversión máxima de casi el 100% en la RCS de NO usando propano como agente reductor. La reducción en ese caso inició aproximadamente a los 300°C, alcanzando un máximo alrededor de los 450°C. La conversión se mantuvo esencialmente constante hasta casi los 550°C. A partir de los 550°C la conversión disminuyó, probablemente debido a la competencia con la oxidación homogénea del hidrocarburo. No se observó producción de CO ya que según los autores, este método de síntesis minimizaba la formación de sitios Brønsted.

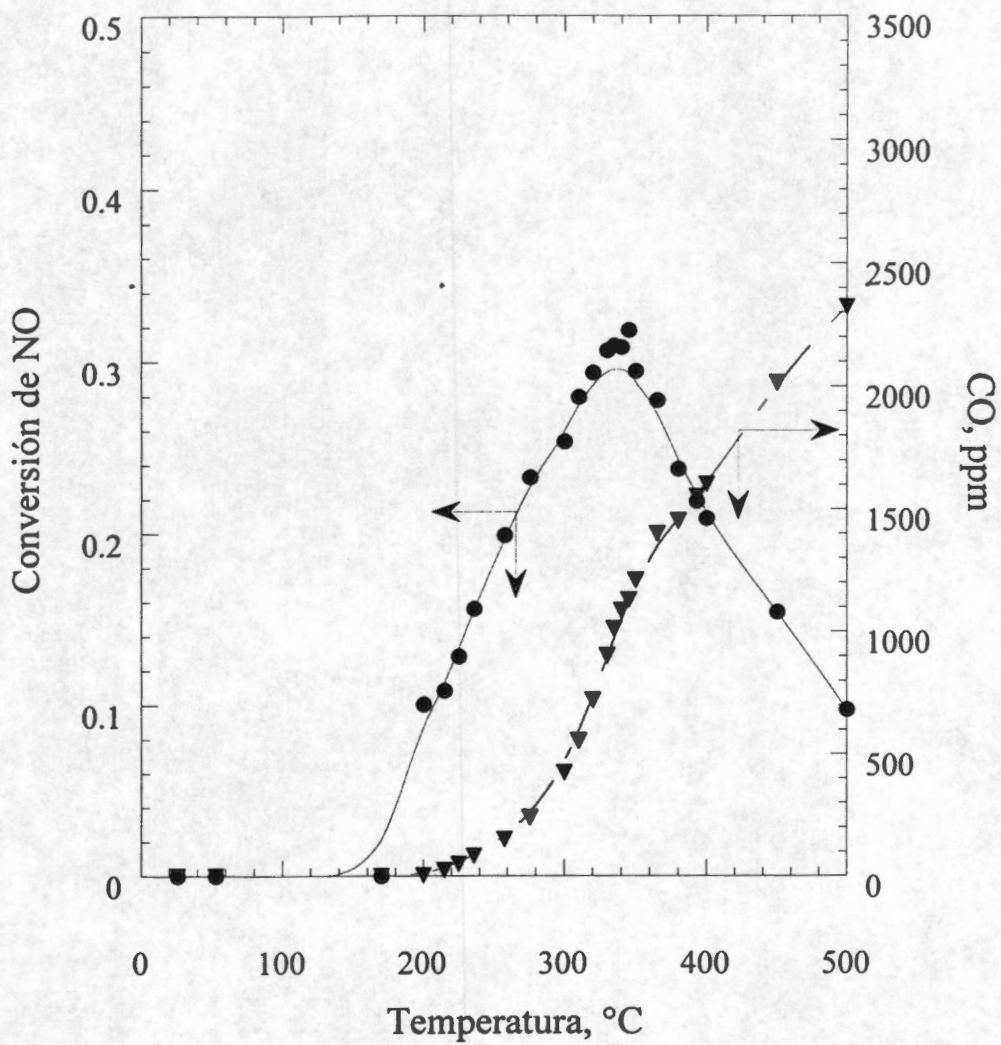


Figura 4.1. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-1 sintetizado en solución ácida.

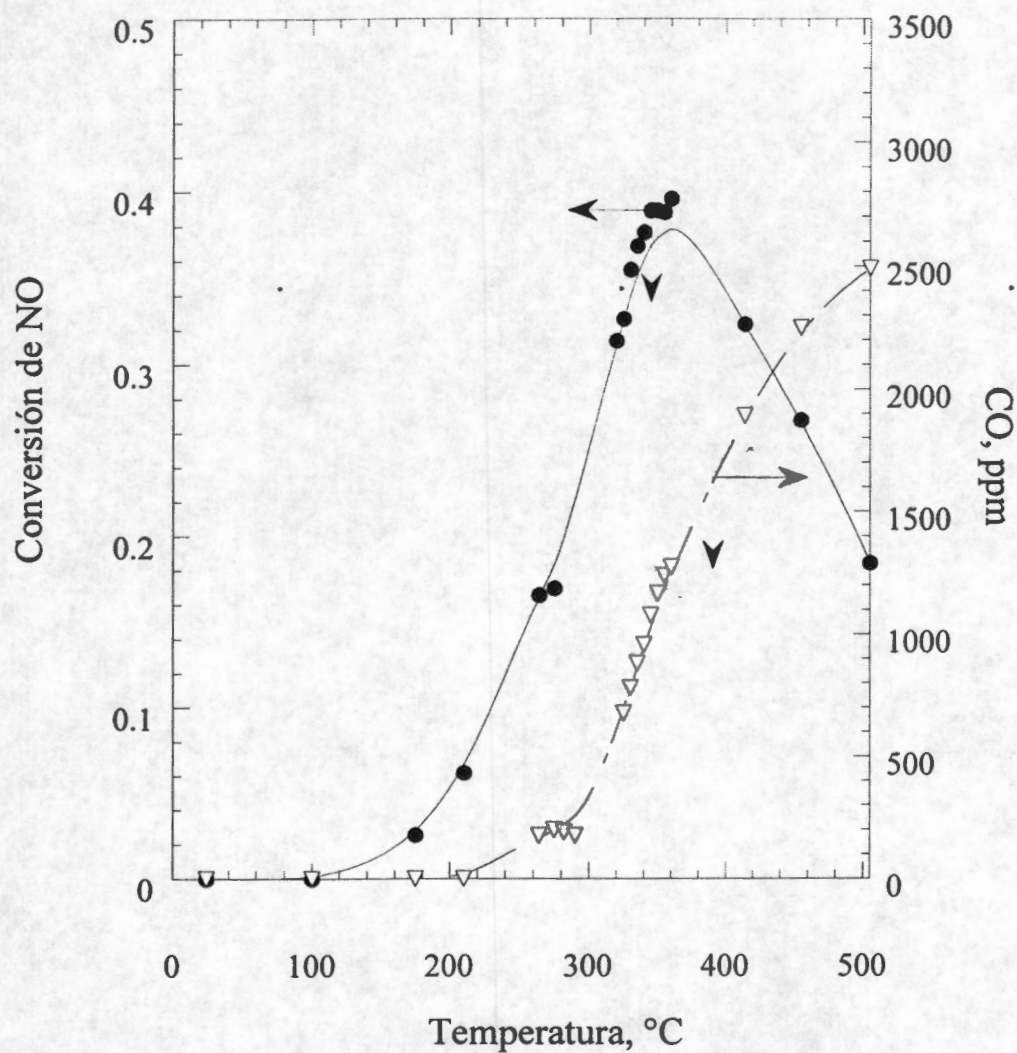


Figura 4.2. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 sintetizado en solución ácida.

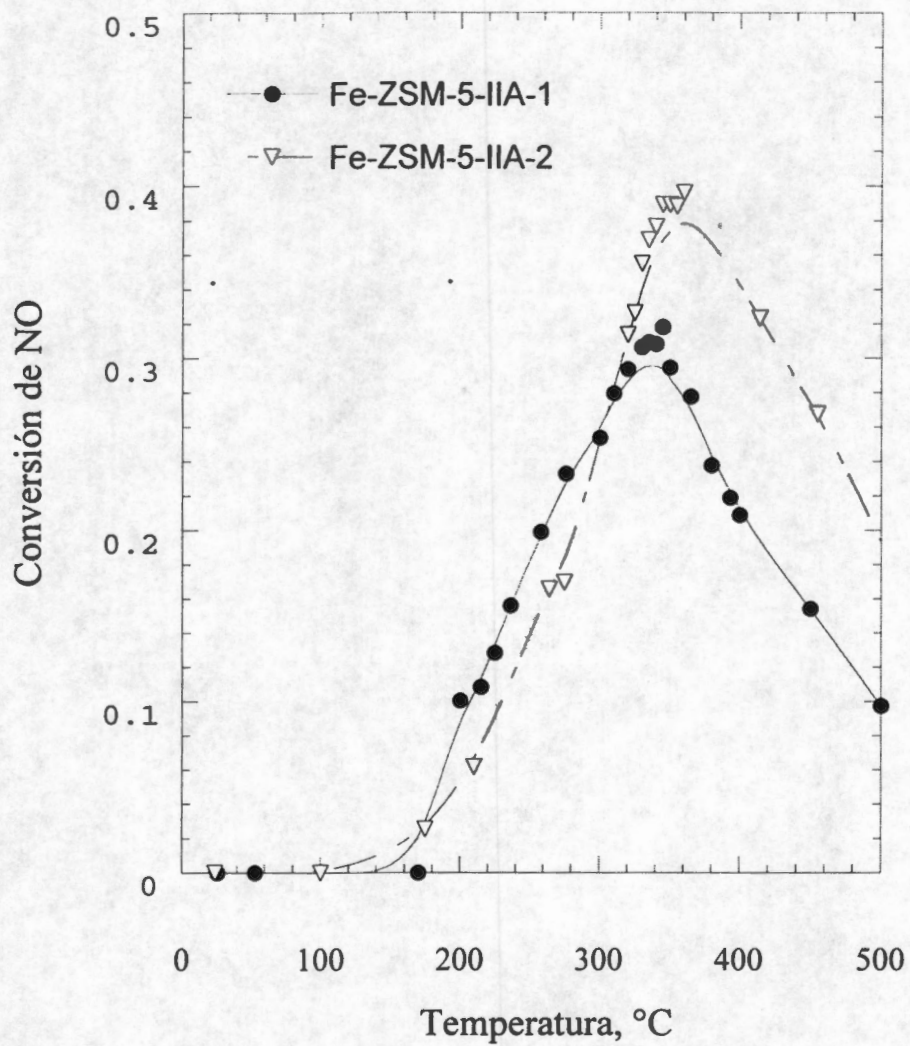


Figura 4.3. Reducción de NO en catalizadores Fe-ZSM-5-IIA sintetizados en solución ácida.

4.1.2. Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación.

En el caso de los catalizadores Fe-ZSM-5 que sintetizamos mediante sublimación, la reducción selectiva de NO inició aproximadamente a los 200°C. La máxima conversión obtenida con los catalizadores Fe-ZSM-5-IS-1 y Fe-ZSM-5-IS-2 fue de 42 y 33%, respectivamente, utilizando una velocidad espacial de 21,000 h⁻¹ (Figura 4.4 y 4.5). La temperatura de conversión máxima estuvo alrededor de los 350°C. La conversión disminuyó después gradualmente, siendo del orden del 10% a los 500°C. Como se muestra en la Figura 4.6, aún cuando ambos catalizadores contenían la misma cantidad de hierro en peso, el catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 tuvo mejor actividad.

La producción de CO con estos catalizadores llegó a tener valores cercanos a las 3000 ppm. Esta reacción inició alrededor de los 200°C y la conversión aumentó hasta los 500°C. A diferencia de los catalizadores Fe-ZSM-5-IIA, la producción de CO se mantuvo después constante hasta el inicio de la reacción homogénea del hidrocarburo (Figura 4.4 y 4.5).

Los resultados para la reducción de NO obtenidos con catalizadores sublimados son similares a los obtenidos por Chen y Sachtler [13, 24]. Ellos observaron que la reacción de reducción iniciaba a 250°C, llegando a un máximo en 350°C para después disminuir gradualmente. En el caso del CO los resultados son diferentes, ya que estos autores obtuvieron un rendimiento de HC a CO de casi el 50% del hidrocarburo alimentado. La producción de CO se inició a los 300°C, alcanzando un máximo a 350°C para después disminuir. Esto parece deberse a que ellos utilizaron i-butano, el cual es más reactivo que el propano.

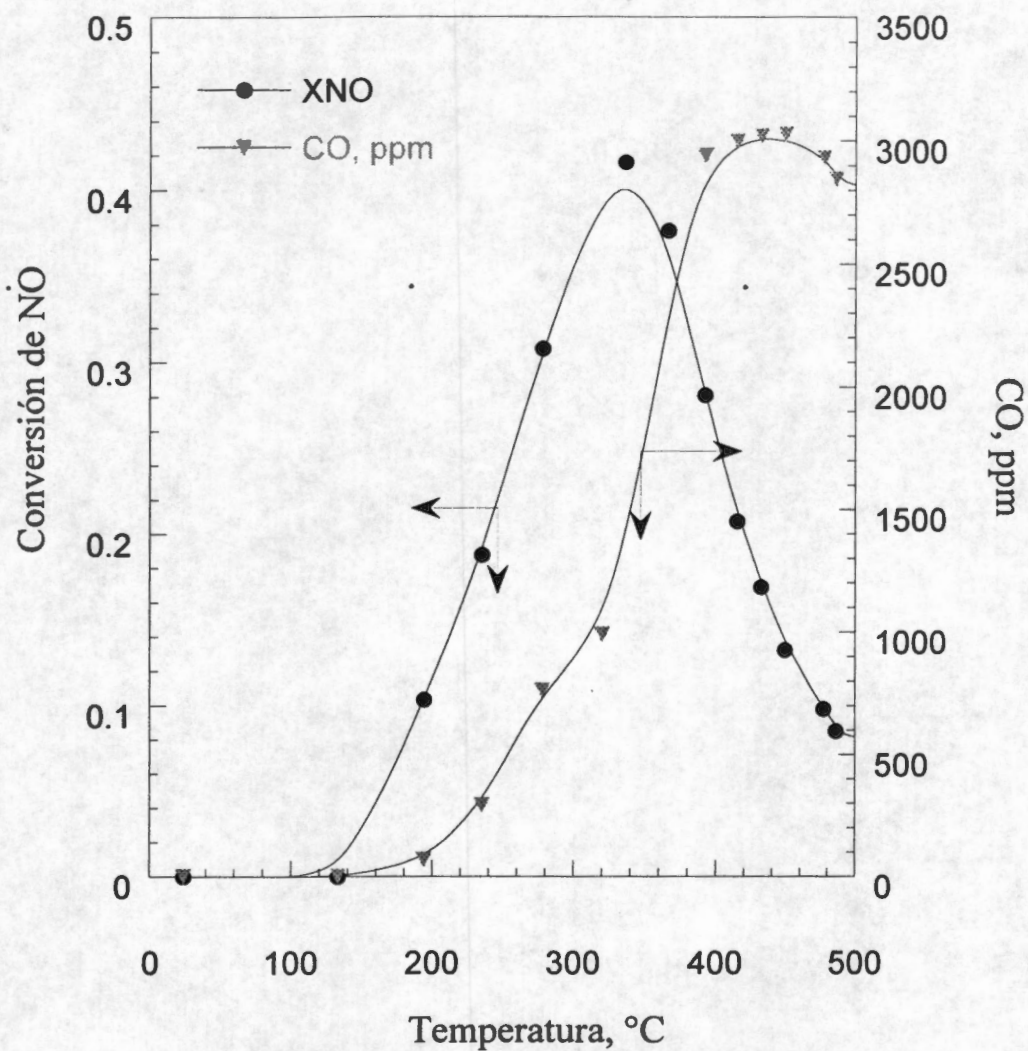


Figura 4.4. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 sintetizado por sublimación.

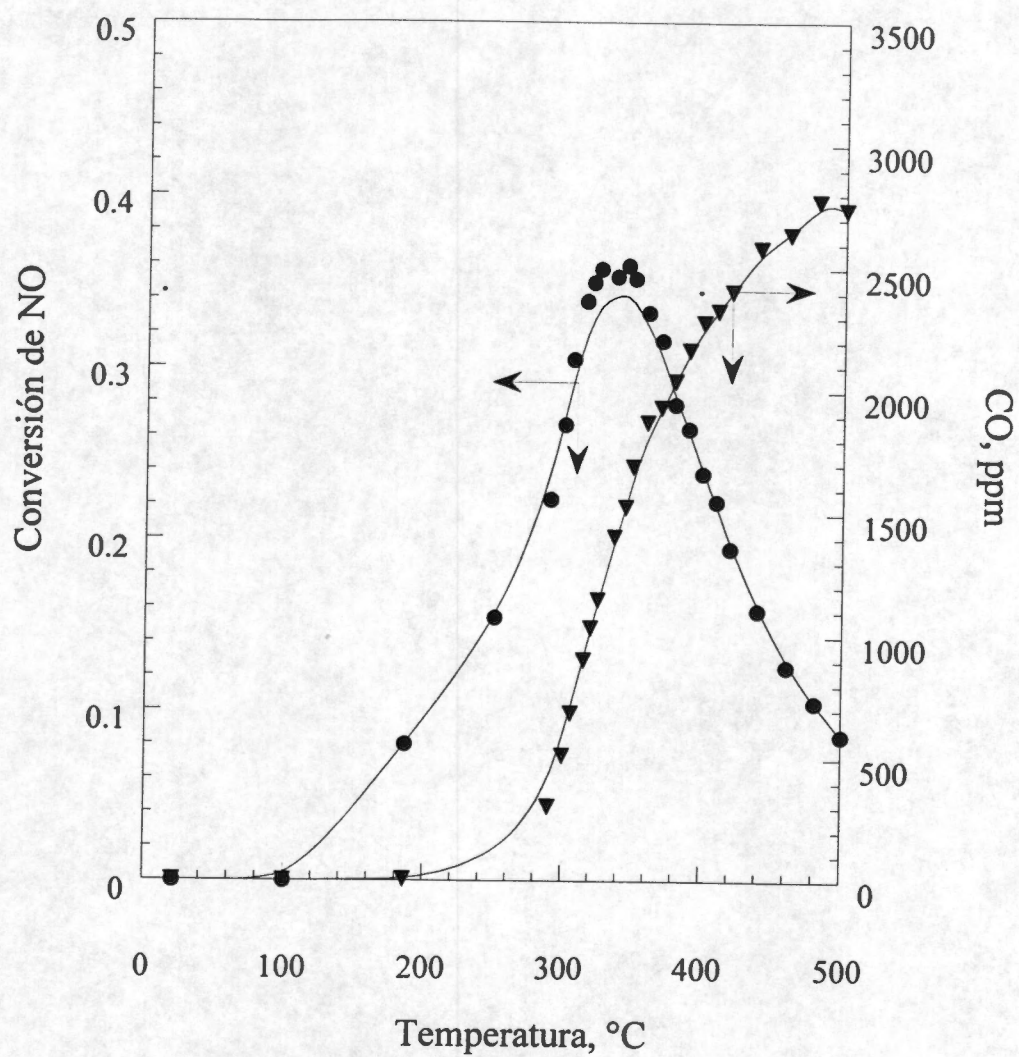


Figura 4.5. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-1S-2 sintetizado por sublimación.

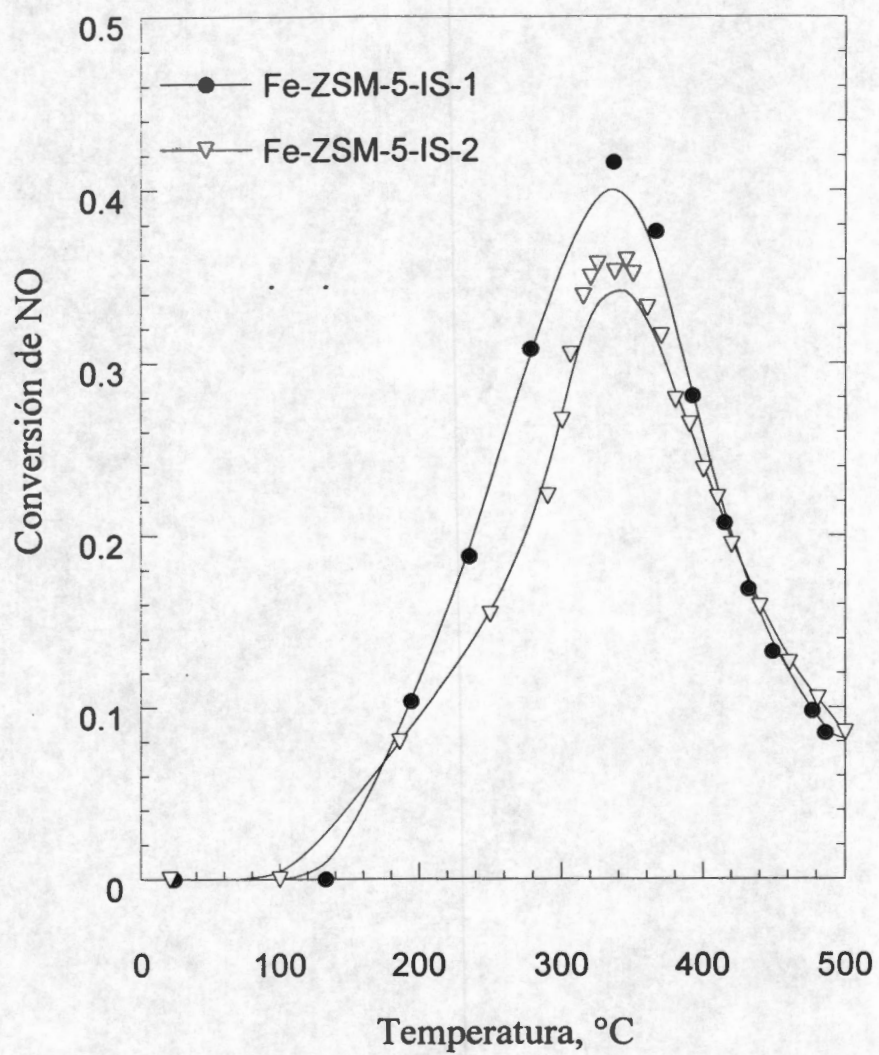


Figura 4.6. Reducción de NO en catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados por sublimación.

4.1.3. Fe-ZSM-5 sintetizado por intercambio iónico acuoso a pH neutro.

En el caso de los catalizadores sintetizados en solución acuosa manteniendo el pH de la solución neutro, la reducción de NO empezó aproximadamente a los 200°C. La reducción máxima de NO con los catalizadores Fe-ZSM-5-IIAN-1 y Fe-ZSM-5-IIAN-2 fue de 13 y 10%, respectivamente, a los 350°C (Figuras 4.7 y 4.8). A diferencia de los catalizadores Fe-ZSM-5-IIA y Fe-ZSM-5-IS, la conversión no disminuyó de manera abrupta.

Es muy importante notar que en la reducción de NO hubo dos cambios importantes. El primero fue que se logró obtener una pequeña ventana de reducción, de 40°C aproximadamente (entre 320 y 360°C). Esto es muy similar a lo reportado por Feng y Hall [9], quienes obtuvieron una ventana de reducción de 100°C. Por otro lado, al utilizar un pH neutro durante la síntesis, se minimizó la producción de CO, siendo ésta un 60% de los valores que se obtuvieron con los catalizadores Fe-ZSM-5-IIA y Fe-ZSM-5-IS. La concentración de CO osciló entre 300 y 500 ppm (Figuras 4.7 y 4.8).

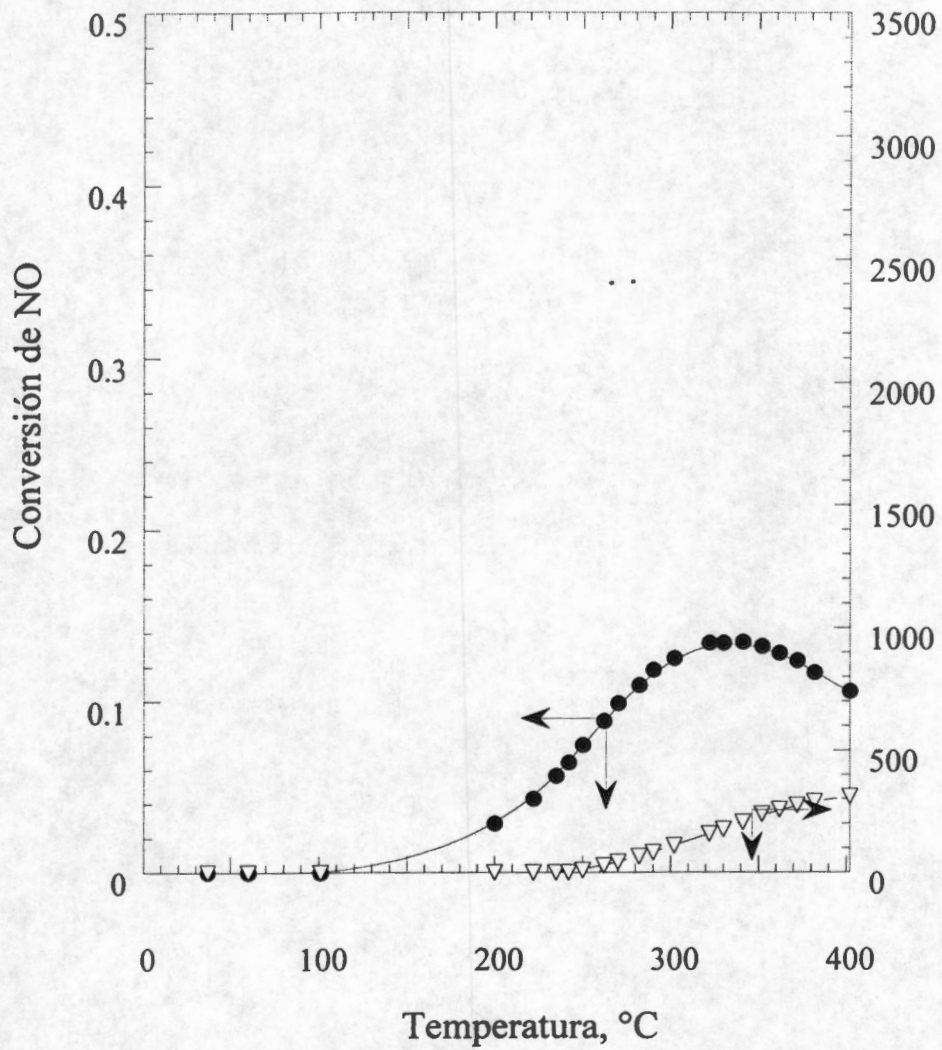


Figura 4.7. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IAN-1 sintetizado en solución a pH neutro.

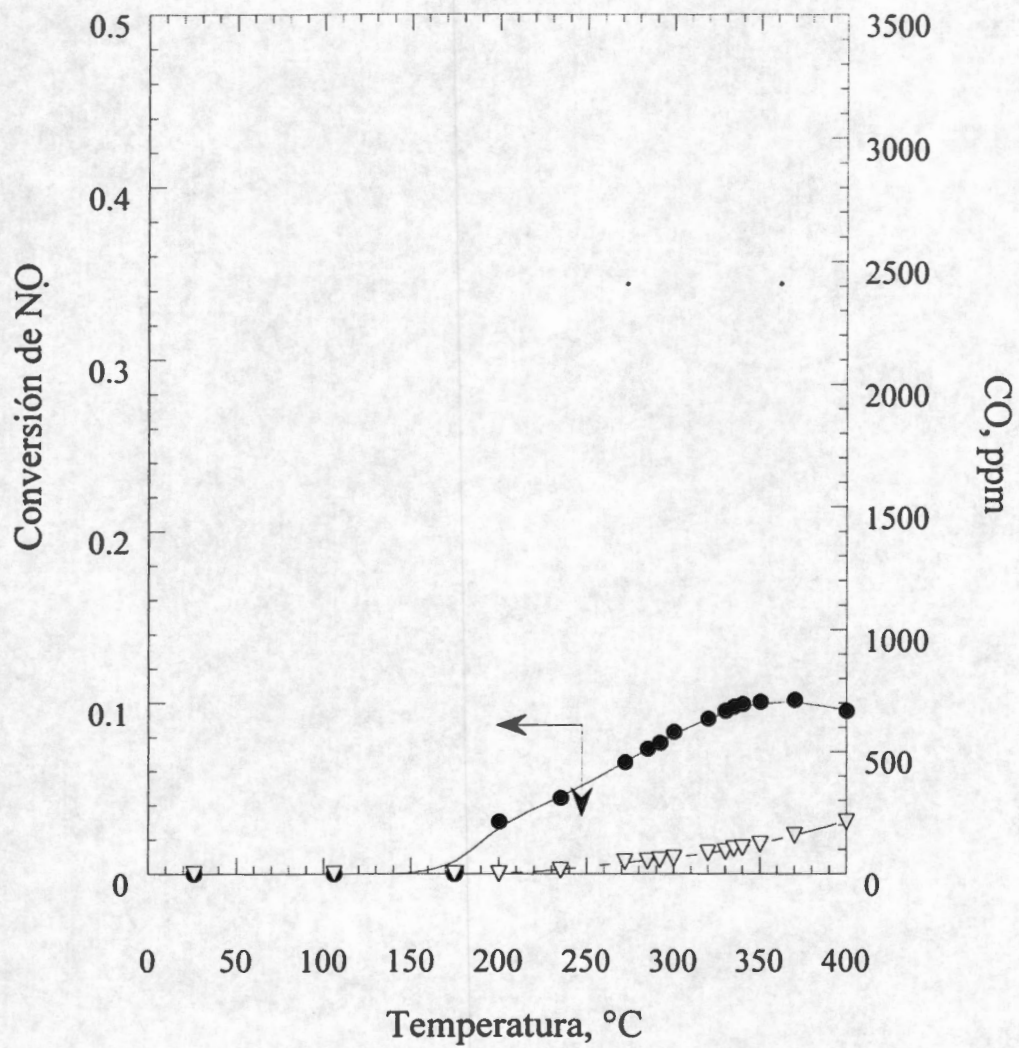


Figura 4.8. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIAN-2 sintetizado en solución a pH neutro.

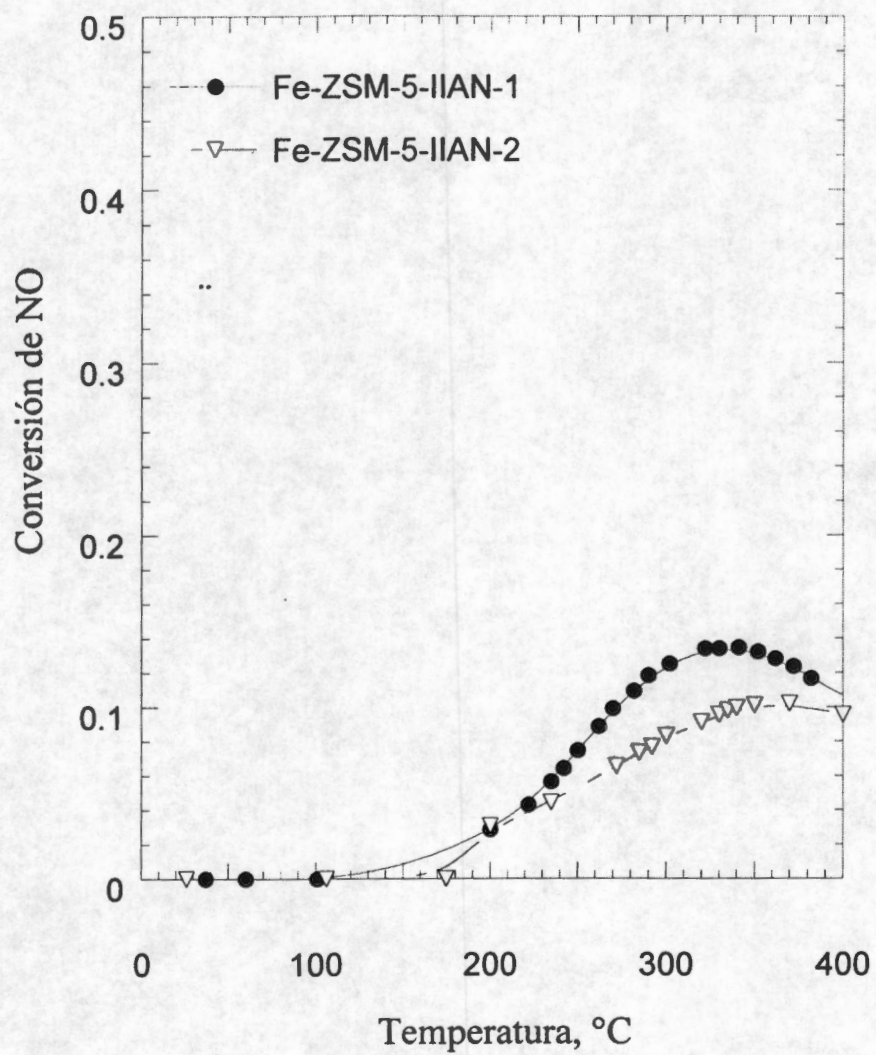


Figura 4.9. Reducción de NO y producción de CO en catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución a pH neutro.

4.1.4. Fe-ZSM-5 sintetizado en columna.

Con el catalizador Fe-ZSM5 sintetizado por intercambio iónico en columna se tuvo una conversión máxima de 15% alrededor de los 320°C, manteniéndose estable en ese valor hasta los 450°C (Figura 4.10), temperatura a la cual comenzó a disminuir. Esta prueba se repitió, pero ahora con el catalizador calcinado a 550°C, mostrando el mismo comportamiento (Figura 4.11). También se observó que el inicio de la producción de CO se retardaba aproximadamente hasta los 320°C, temperatura a la cual inicia también la meseta. Estos resultados son muy importantes, puesto que se obtiene una ventana de reducción muy similar a la reportada por Feng y Hall [9]. Por otro lado, la reacción de producción de CO es muy diferente a la obtenida con los otros tres tipos de catalizadores Fe-ZSM-5, ya que con ellos la reacción de producción de CO inicia en paralelo con la reducción de NO. La producción de CO con el catalizador sintetizado en columna se enciende cuando inicia la fase estacionaria de reducción de NO. Esto sugiere que si se pudiera evitar la producción de CO, se podría aumentar la conversión de NO.

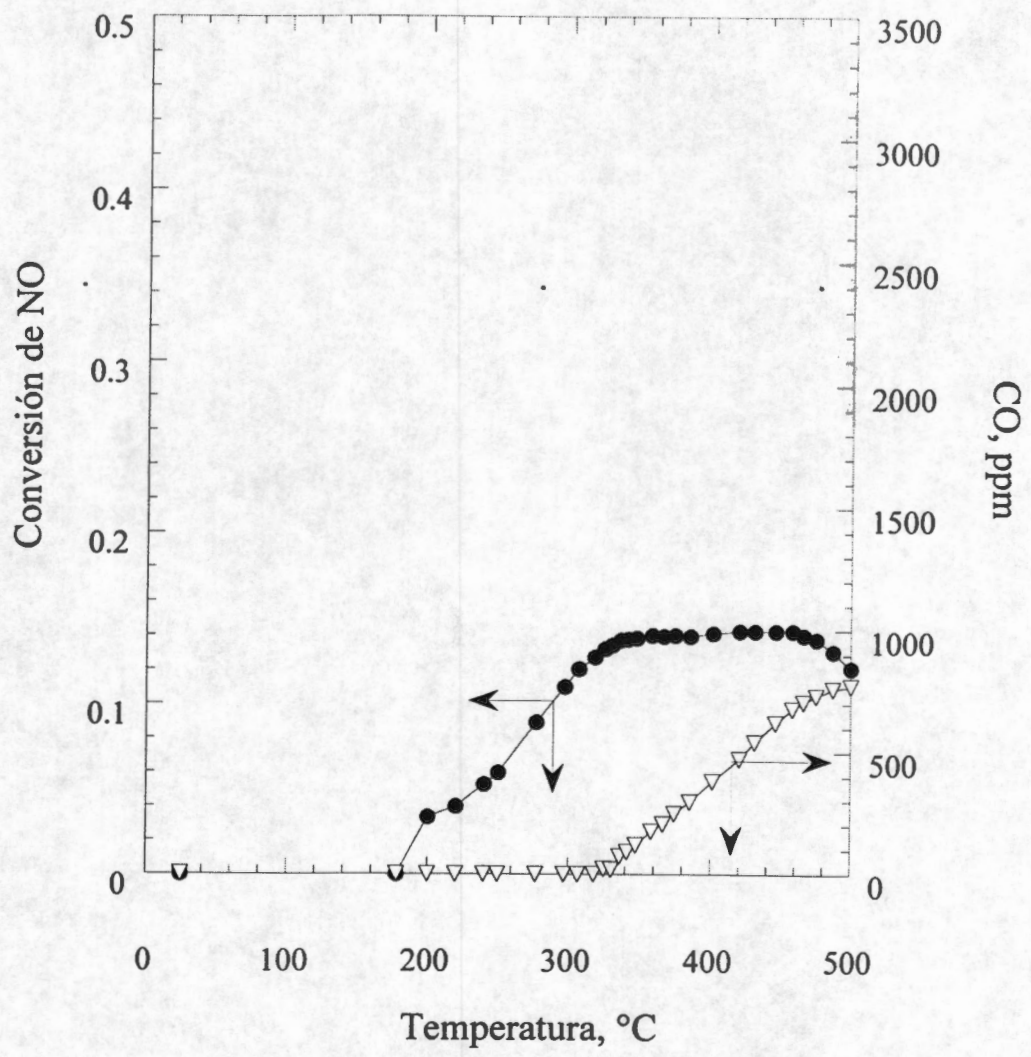


Figura 4.10. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en columna.

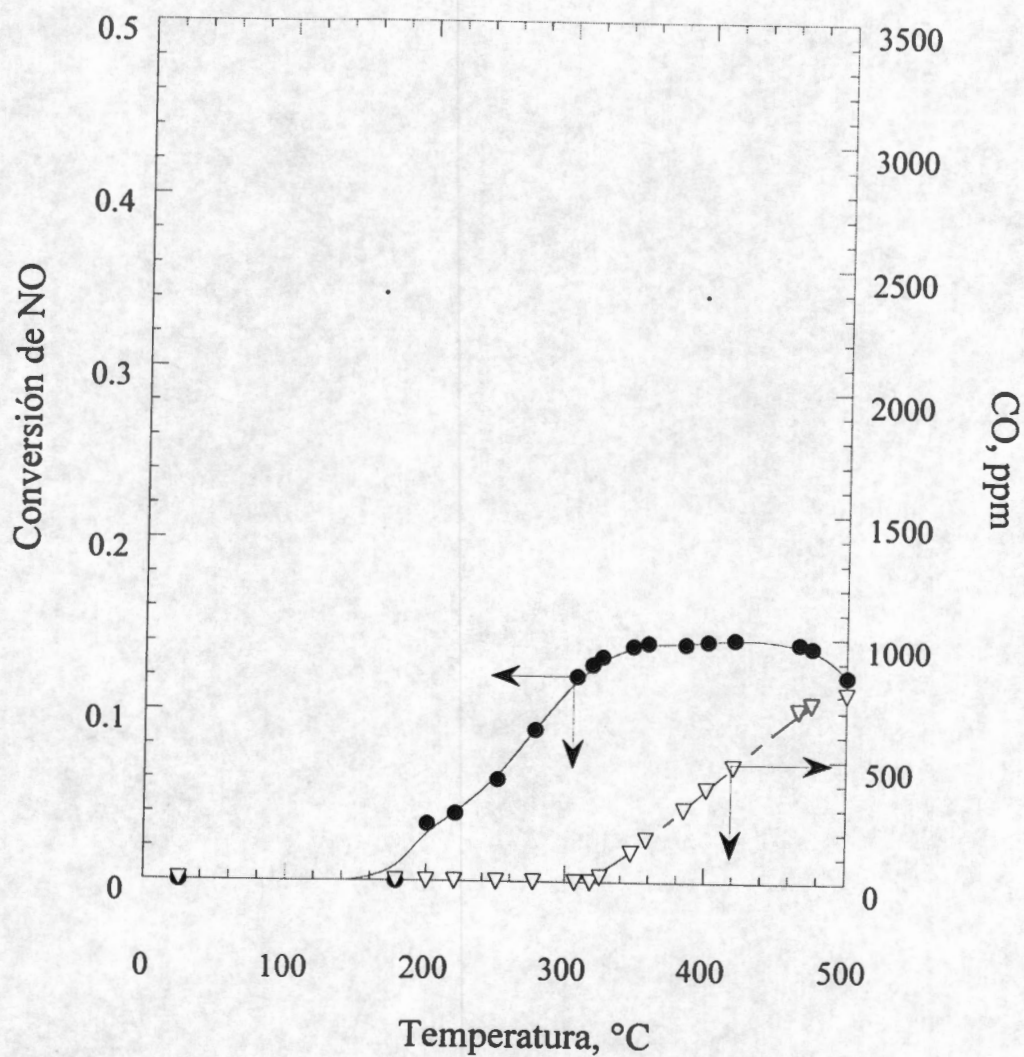


Figura 4.11. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en columna y calcinado a 550°C.

4.2. Reacción a temperatura constante y en presencia de H₂O.

Las pruebas de reacción a temperatura constante se realizaron con los catalizadores que mostraron la mayor actividad de reducción de NO. En el caso de los catalizadores preparados a pH ácido, el mejor catalizador fue el Fe-ZSM5-IIA-2. En condiciones secas a 350°C, éste tuvo una conversión de NO de aproximadamente el 39%. Al agregar 2.5% de H₂O a la corriente de alimentación, la conversión de NO disminuyó hasta 18% (Figura 4.12), debido a inhibición cinética. Cuando se adicionó un 10% de H₂O a la alimentación, la conversión de NO disminuyó hasta casi el 10% (Figura 4.13). Estos catalizadores fueron más sensibles que Cu-ZSM-5 [4] a condiciones similares de reacción. Sin embargo, la conversión inicial se recuperó inmediatamente después de eliminar la adición de H₂O, lo que no sucede con Cu-ZSM-5 [19].

En el caso de los catalizadores sintetizados por sublimación (Fe-ZSM5-IS), en las pruebas de reacción se observaron diferencias más marcadas de la inhibición sobre la conversión que con Fe-ZSM5-IIA. En el caso del catalizador Fe-ZSM5-IS-1, la conversión, que en condiciones secas fue de casi un 40%, disminuyó a casi 30% por la adición de un 2.5% de H₂O al sistema (Figura 4.14). Con la adición de un 10% de H₂O, la conversión disminuyó hasta llegar al 10% (Figura 4.15). Al igual que en los catalizadores Fe-ZSM-5-IIA, la conversión inicial en los catalizadores Fe-ZSM-5-IS se recuperó cuando se eliminó el H₂O de la alimentación, sin que se observara desactivación permanente.

Con el catalizador preparado a pH neutro (Fe-ZSM5-IIAN-2) se observó una caída en la conversión desde un 15% en condiciones secas, hasta casi el 3% cuando se adicionó un 10% de H₂O al sistema. La conversión inicial también se recuperó al eliminar la inyección del H₂O (Figura 4.16).

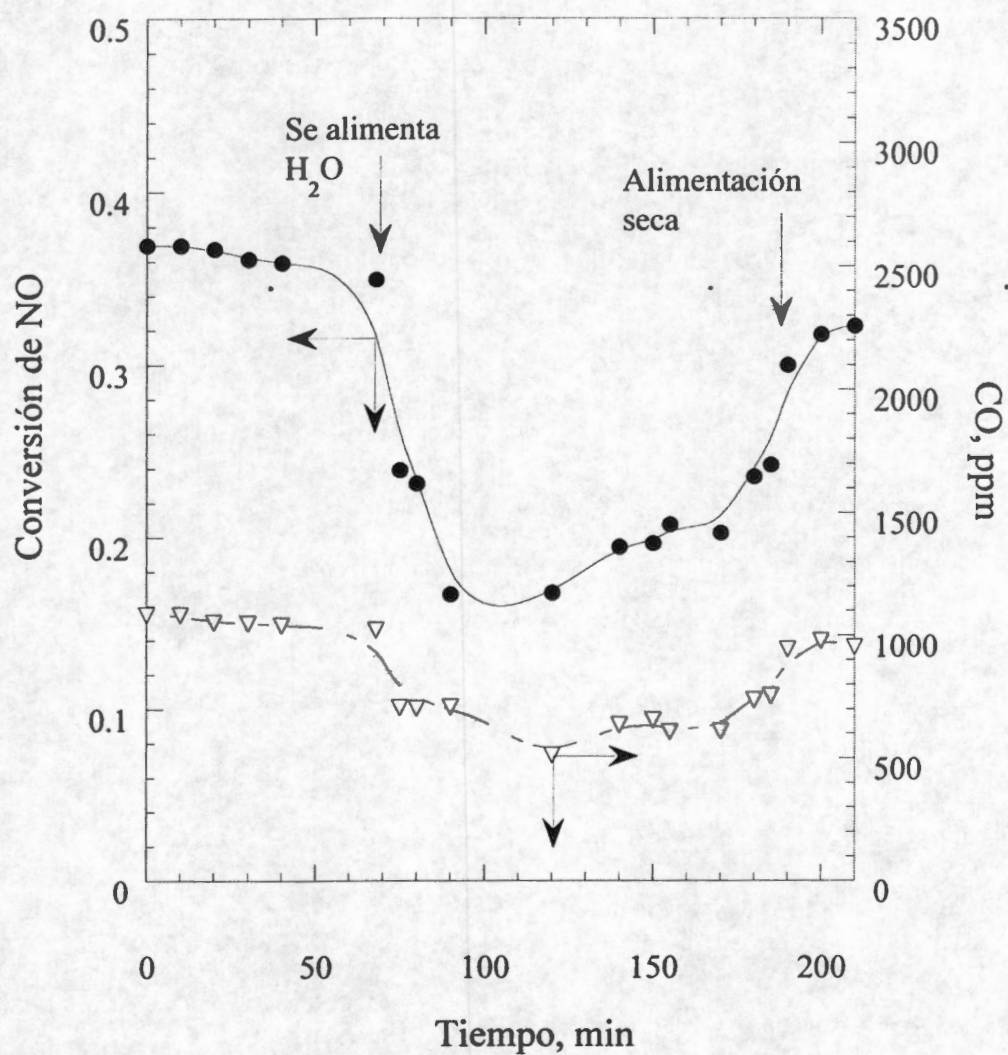


Figura 4.12. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 con 2.5% de H₂O en la alimentación.

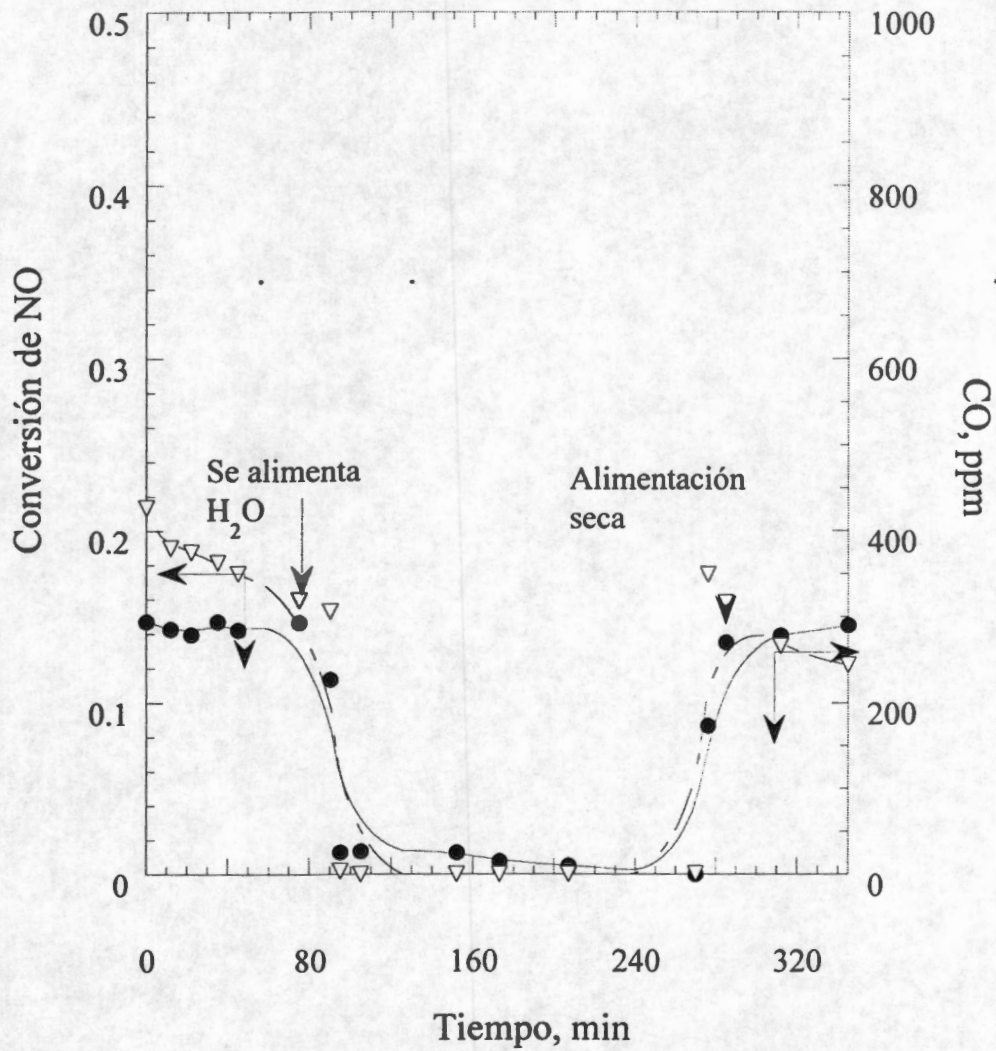


Figura 4.13. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 con 10% de H₂O en la alimentación.

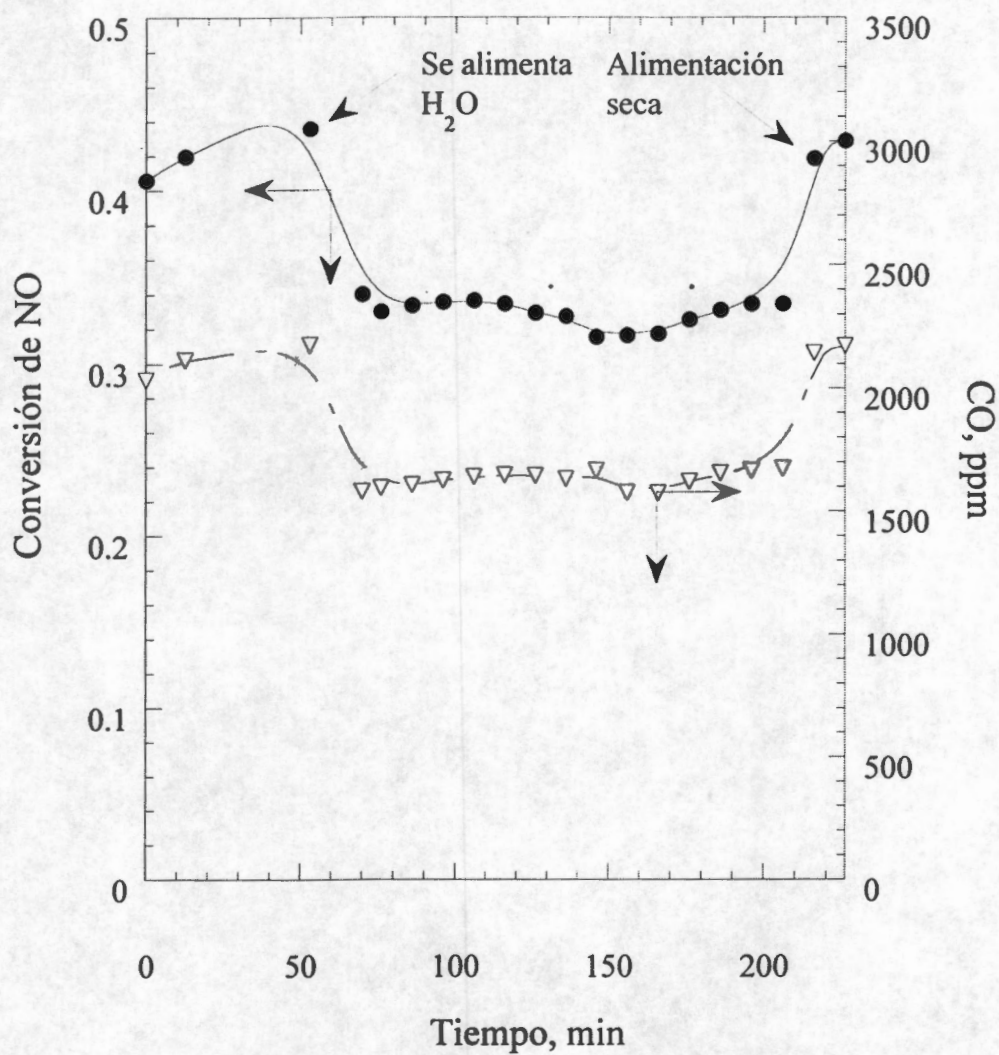


Figura 4.14. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 con 2.5% de H₂O en la alimentación.

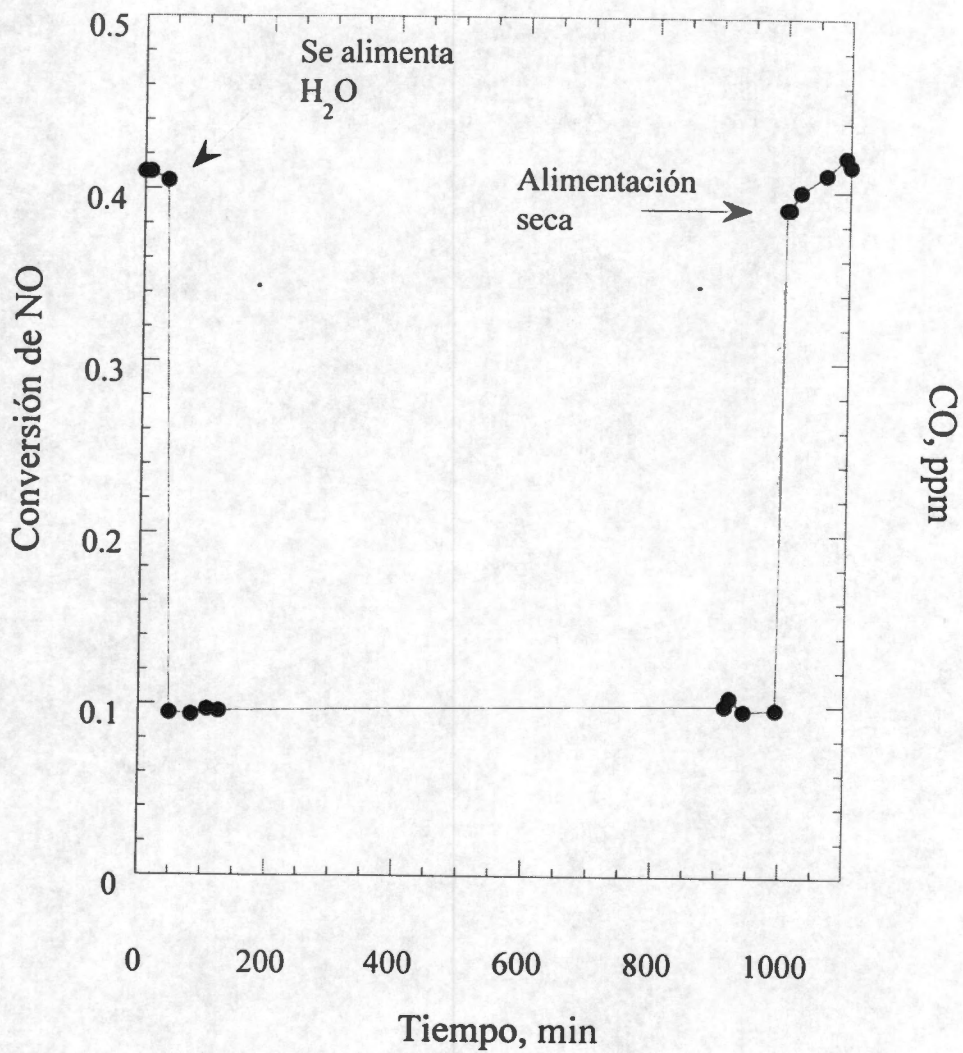


Figura 4.15. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 con 10% de H₂O en la alimentación.

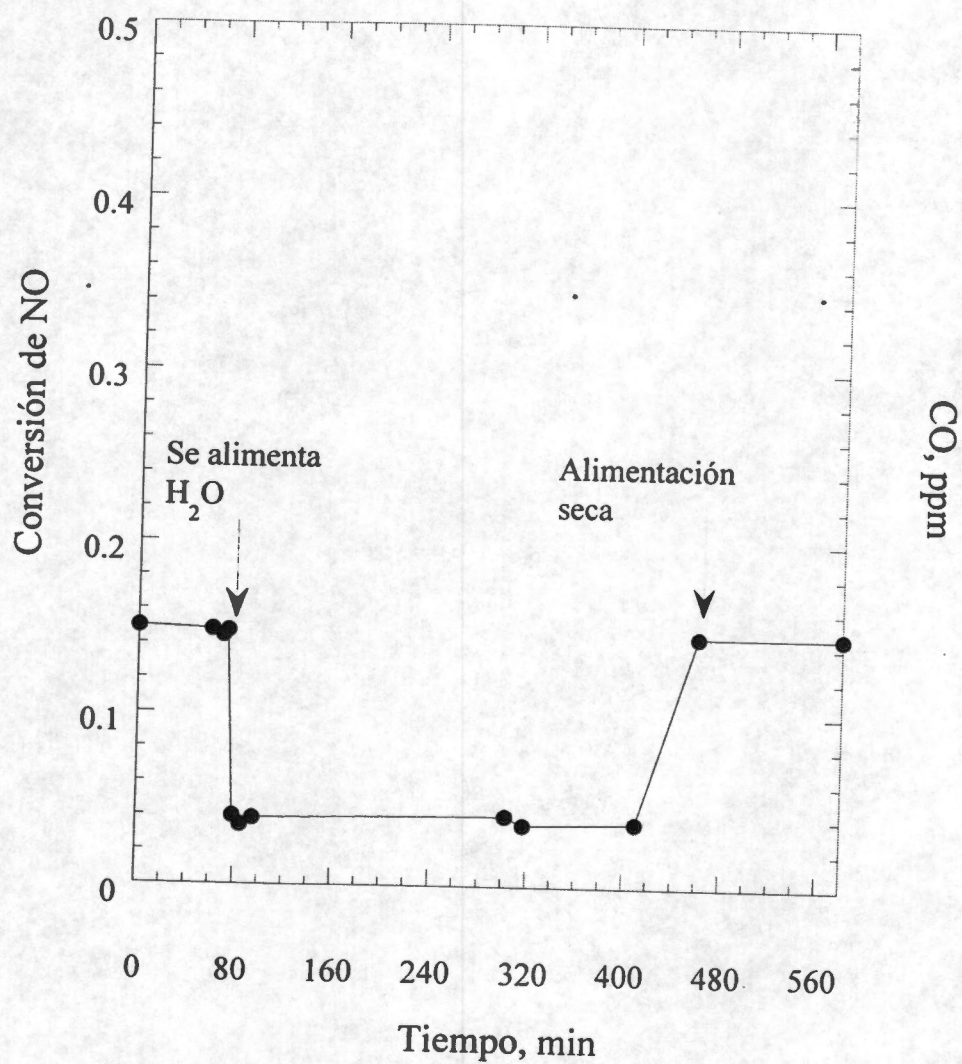


Figura 4.16. Reducción de NO en Fe-ZSM-5-IIAN-2 con 10% de H₂O en la alimentación.

La prueba de reacción aplicada al catalizador sintetizado por intercambio iónico en columna (Fe-ZSM-5-IIC) mostró un comportamiento diferente. La conversión de NO en este catalizador inicialmente fue del 20% aproximadamente, en condiciones secas, y con la adición de 10% de H₂O al sistema la conversión disminuyó al 10%, es decir, 50% de la conversión inicial (Figura 4.17). La inhibición fue por lo tanto mucho menor que con los otros tipos de catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados, ya que en estos se inhibe hasta en un 90% la conversión inicial cuando se adiciona el 10% de H₂O. La actividad en condiciones secas también se recupera cuando se elimina el H₂O de la alimentación. Los resultados muestran que aún cuando existe inhibición cinética en la reducción de NO, no existe desactivación de los catalizadores Fe-ZSM-5

Hasta ahora nadie ha reportado resultados similares e incluso la técnica de preparación tampoco ha sido reportada, por lo que estos resultados son tanto importantes como innovadores.

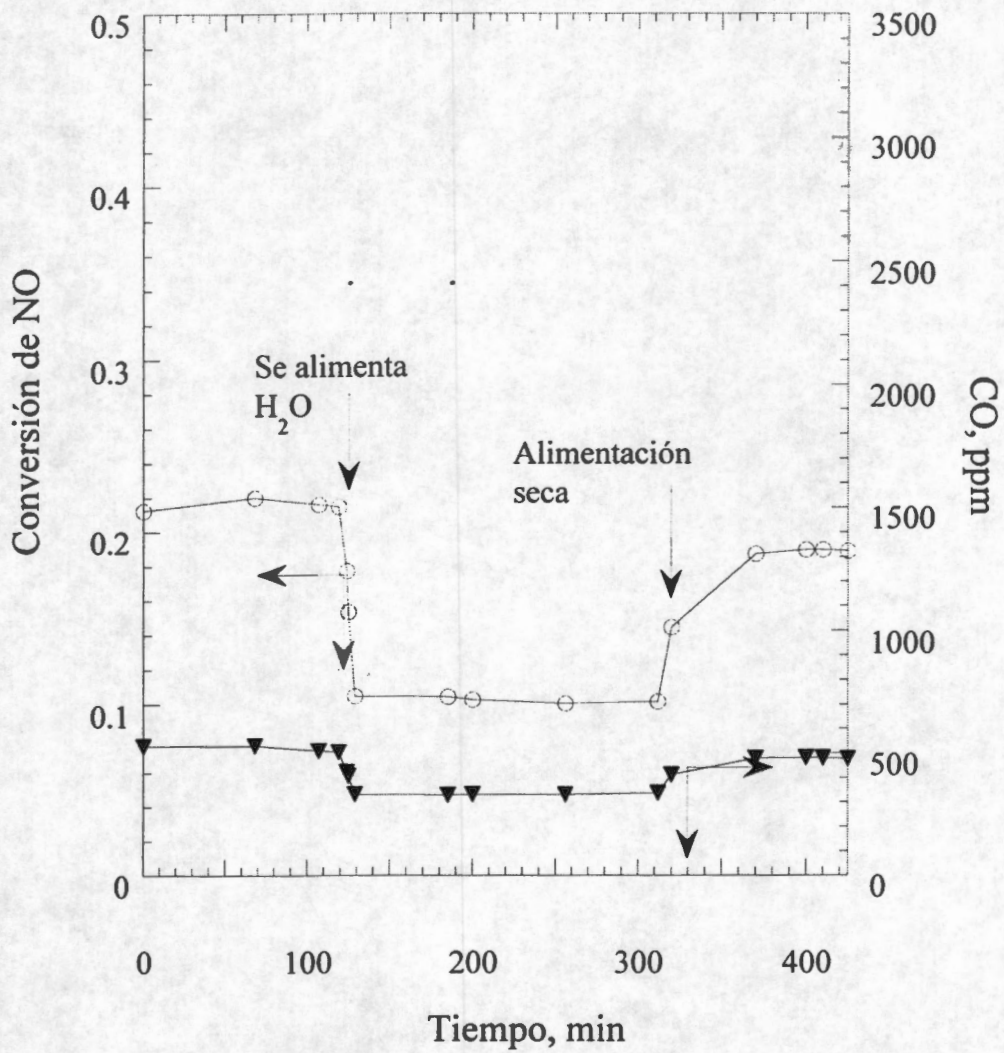


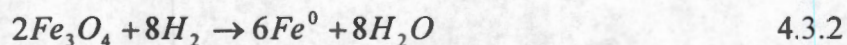
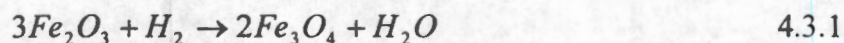
Figura 4.17. Reducción de NO y producción de CO en el catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado
 En columna con 10% de H₂O en la alimentación.

4.3. Caracterización estructural

4.3.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Los resultados obtenidos de la reducción de los catalizadores Fe-ZSM-5 arrojaron resultados interesantes. Los tres tipos de catalizadores muestran bandas compuestas de reducción entre 300 y 600°C. A diferencia de los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución ácida o neutra, los catalizadores sintetizados por sublimación presentan además una banda muy bien definida alrededor de los 800°C.

Intentando asignar las especies presentes en Fe-ZSM-5, los perfiles de reducción de los catalizadores fueron analizados mediante la desconvolución de los mismos. Primero se redujeron mezclas de Fe₂O₃ con alúmina para preparar una curva de calibración del hidrógeno consumido. Las muestras contenían desde 0.1 hasta 5% en peso de Fe. A simple vista la reducción de estas mezclas mostró sólo una señal, a pesar que, de acuerdo con la literatura [24, 25] la reducción de este óxido ocurre en dos etapas



Utilizando como base de cálculo la relación $H_2/Fe_{reducido} = 1.5$ (consumo necesario para la reducción global de Fe³⁺ a Fe⁰), se cuantificó el hidrógeno consumido por las mezclas de Fe y se construyó una gráfica de hidrógeno consumido vs. área de la banda de reducción. Esta se obtuvo mediante integración numérica. El consumo de H₂ mostró un comportamiento lineal respecto al contenido de Fe en los patrones (Figura 4.18).

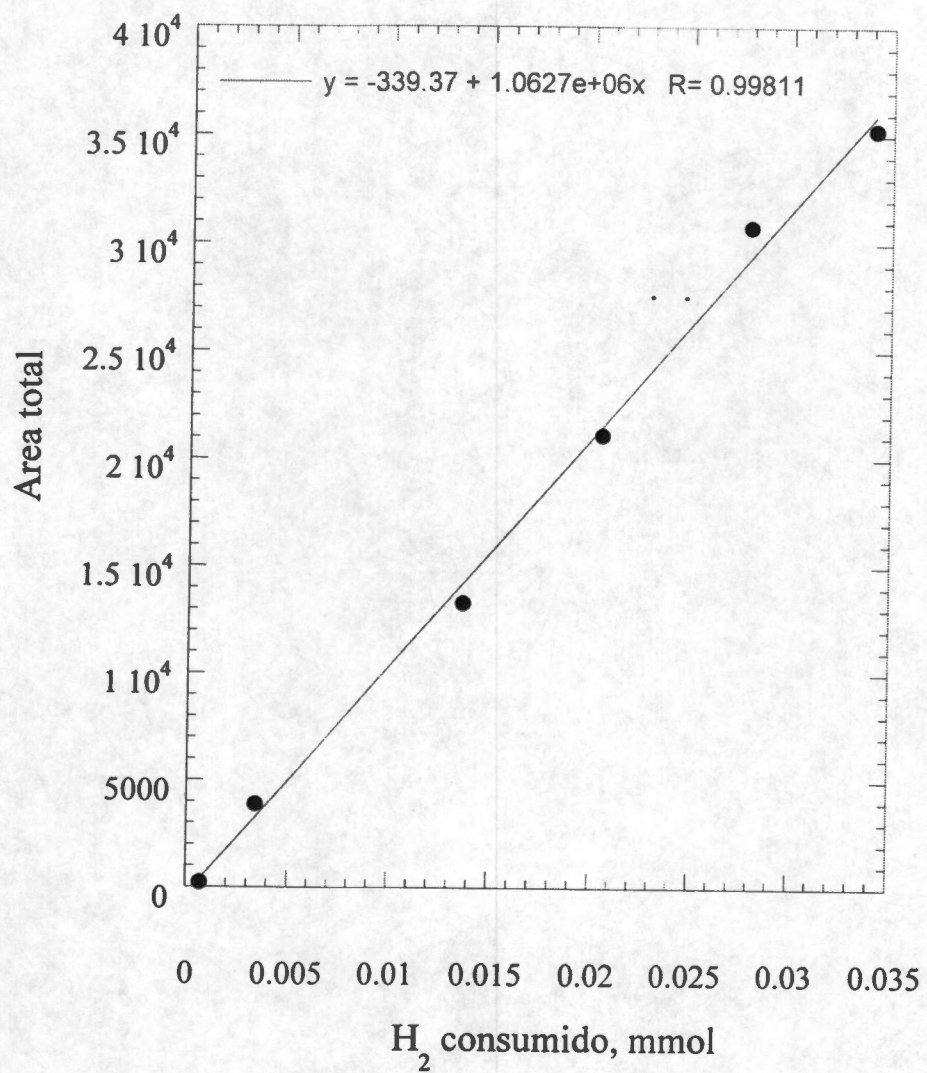


Figura 4.18. calibración del equipo de TPR. Se utilizaron estándares de Fe₂O₃.

La RTP del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en solución ácida mostró una banda compuesta en el intervalo de 300 a 700°C, y una banda poco definida en el intervalo de 700 a 900°C (Figura 4.19). El catalizador sintetizado por sublimación mostró también una banda en el intervalo de 300 a 600°C, así como una banda muy bien definida centrada en los 800°C (Figura 4.20).

La desconvolución de los perfiles de reducción del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en solución ácida mostró que la banda que se presenta en el intervalo de 300 a 700°C está conformada por tres bandas de reducción (Figura 4.21). La desconvolución de los perfiles de reducción de Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación (Figura 4.22) indica la existencia de las mismas especies pero en proporciones diferentes. Es probable que la especie que se reduce a temperaturas cercanas a los 800°C en los catalizadores sintetizados por sublimación no contribuya a la actividad del catalizador, ya que no se detecta en los catalizadores sintetizados por solución. Se espera además que al aumentar el contenido de Fe en la zeolita se esté favoreciendo la formación de especies oligoméricas, es decir, de compuestos estructurales muy similares a los óxidos, en este caso óxido de hierro, el que no es activo en la reducción de NO.

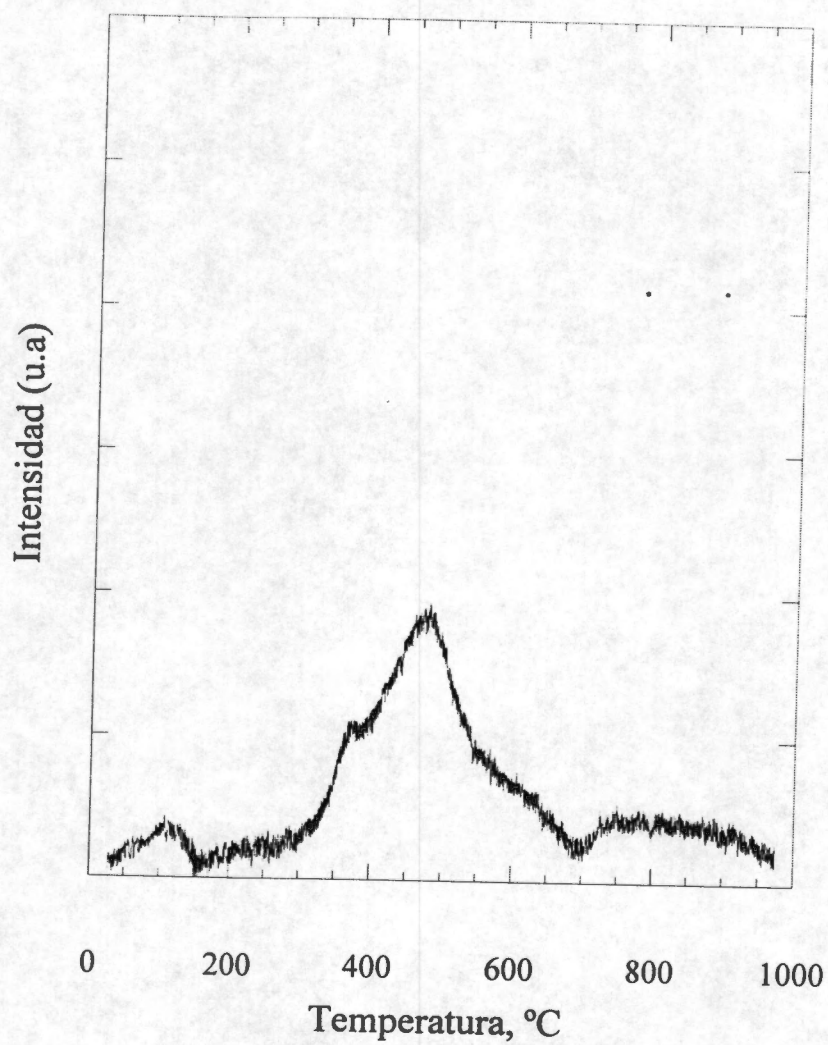


Figura 4.19. Perfil de reducción del catalizador Fe-ZSM-5-IIA-2 sintetizado en solución ácida.

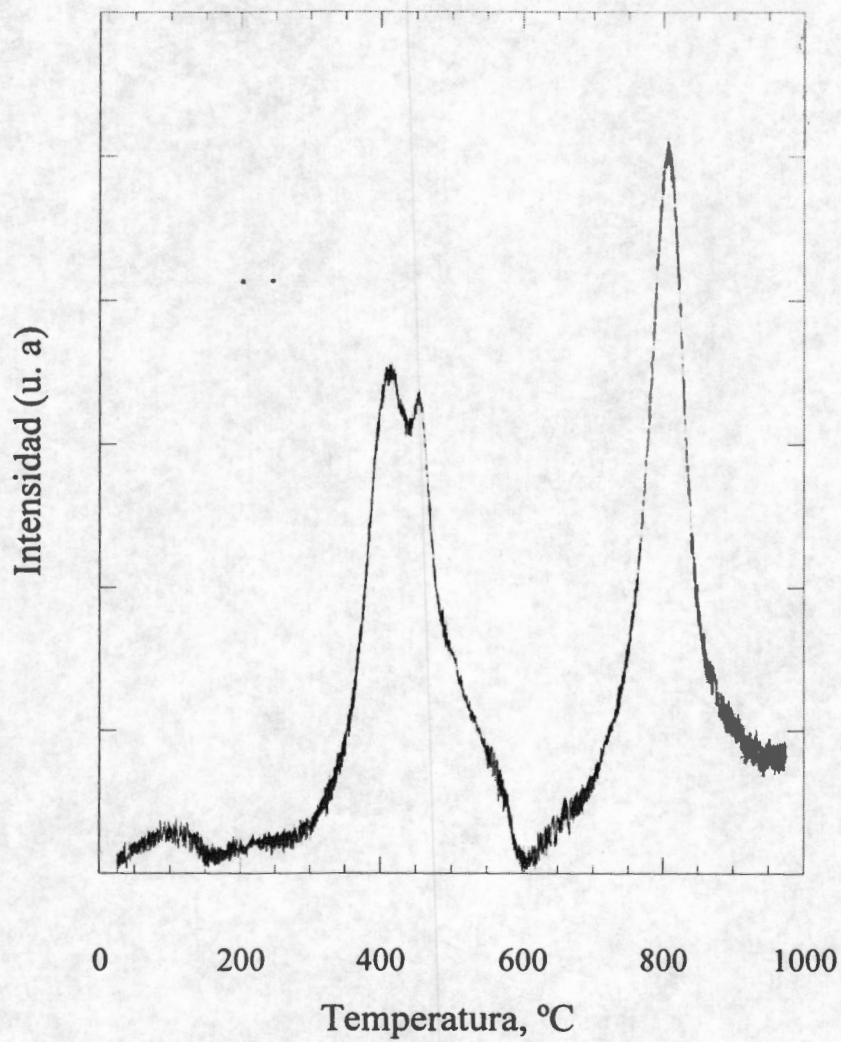


Figura 4.20. Perfil de reducción del catalizador Fe-ZSM-5-IS-1 sintetizado por sublimación.

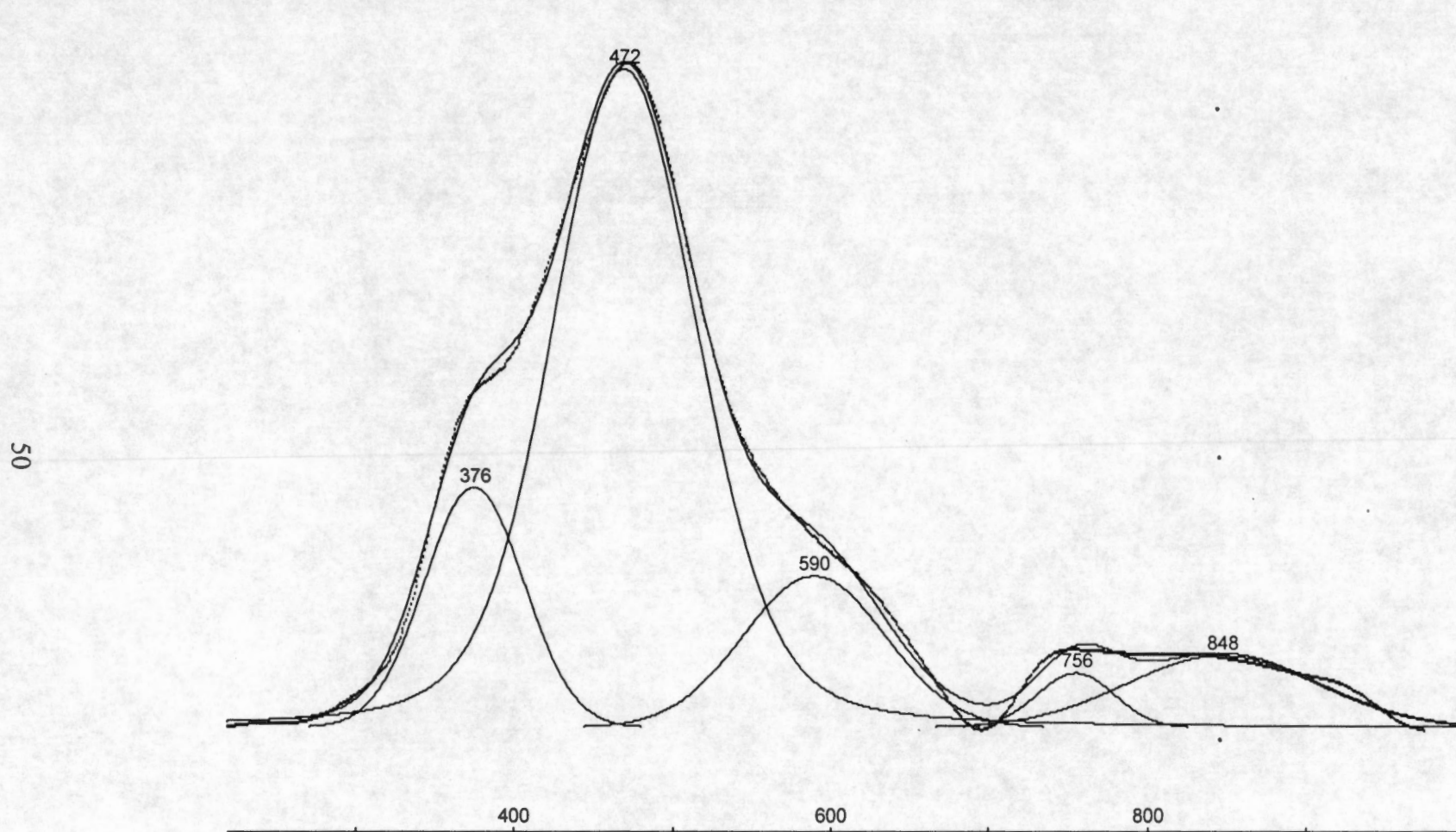


Figura 4.21. Desconvolución de los perfiles de reducción del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado en solución ácida.

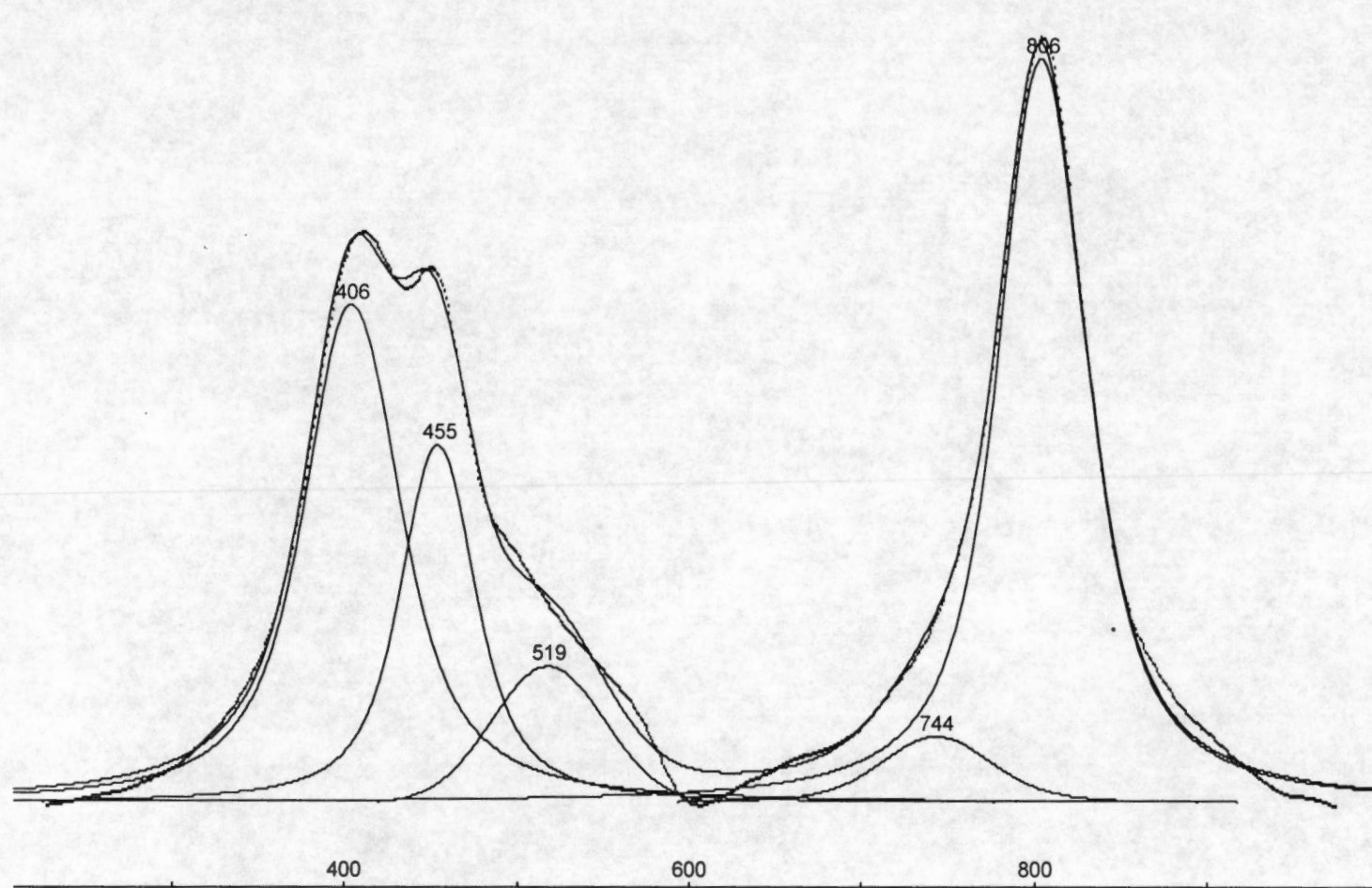


Figura 4.22. Desconvolución de los perfiles de reducción del catalizador Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación.

4.4 Actividad Normalizada de Fe-ZSM-5 (TOF).

La comparación de la actividad catalítica de diferentes catalizadores usando la conversión de un reactivo no es correcta., ya que esta incluye efectos adicionales a la actividad real de los sitios activos. De no contar con una comparación cinética formal utilizando constantes cinéticas provenientes de la misma expresión, la mejor manera de comparar actividades catalíticas es utilizando la tasa de recambio, mejor conocida como TOF (por sus siglas en inglés, *Turnover Frequency*).

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de TOF calculados para los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados mediante los métodos discutidos anteriormente. Unicamente se presentan los resultados de los cuatro catalizadores con mayor conversión. Para el cálculo de TOF se supuso que todo el hierro presente en la zeolita era activo. En la tabla se puede observar que los TOF más elevados corresponden a los catalizadores sintetizados en solución acuosa con pH ácido. Los TOF de los catalizadores sintetizados por sublimación fueron un orden de magnitud menores. El valor de TOF de los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en pH ácido fue cercano al reportado por Feng y Hall [9], 1.8×10^{-3} y 2.6×10^{-3} [moléculas de NO/s * átomos de Fe], respectivamente, pero la cantidad de Fe presente en sus catalizadores fue 3 veces mayor que en los nuestros.

Por otro lado, el TOF de Fe-ZSM-5 sintetizado por sublimación fue similar al de los catalizadores reportados en la literatura sintetizados por el mismo método [24]. Los catalizadores Fe-ZSM-5-IS-1 y Fe-ZSM-5-IS-2 tuvieron valores de 0.52 y 0.44×10^{-3} [moléculas de NO/s * átomos de Fe], casi cuatro veces mayores que el reportado por Sachtler y col [24], el cual fue de 0.16×10^{-3} .

La diferencia en los valores de TOF de los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución ácida y los sintetizados por sublimación, unido a los resultados de TPR, sugiere que no todo el hierro presente en los últimos es activo. La síntesis por sublimación de los catalizadores

Fe-ZSM-5 parece conducir a la formación de especies másicas de óxidos de hierro en la zeolita, las cuales bien podrían no participar en la reducción selectiva de NO.

Tabla 4.1. Resultados de TOF de los catalizadores Fe-ZSM-5 y de los catalizadores Fe-ZSM-5 reportados en la literatura.

Catalizador	Fe (%)	T _{reacción} (°C)	Conversión (%)	Hidrocarburo	TOF x 10 ³ $\frac{\text{moléculasNO}}{\text{s} * Fe_{\text{TOT}}}$	Referencia
Fe-ZSM-5- IIA-1	0.49	350	31	n-propano	2.67	Este trabajo
Fe-ZSM-5- IIA-2	0.99	350	42	n-propano	1.80	Este trabajo
Fe-ZSM-5-IS- 1	3.49	350	42	n-propano	0.52	Este trabajo
Fe-ZSM-5-IS- 2	3.49	350	36	n-propano	0.44	Este trabajo
Fe-ZSM-5-19- 18	4.42	450	100	<i>i</i> -butano	2.60	Feng y Hall [16]
Fe-ZSM-5- D14	4.90	250	30	<i>i</i> -butano	0.16	Sachtler <i>et al</i> [21]

4.5. Relación Estructura-Actividad en Fe-ZSM-5.

Se mostró en la sección 4.1 que la conversión de NO a N₂ con los catalizadores sintetizados por intercambio iónico acuoso, así como con los sintetizados por sublimación, presenta un máximo alrededor de los 350°C. Además, a medida que la temperatura sobrepasa este punto la conversión disminuye. Nosotros especulamos que esta disminución se debe a que existe competencia entre la oxidación parcial del hidrocarburo y su reacción en la reducción de NO.

En la literatura se ha reportado que la producción de gas de agua (CO + H₂) se puede llevar a cabo utilizando catalizadores de Fe-Cr [25]. En algunos casos la producción de gas de agua es parte de reacciones complejas, tales como el reformado por vapor de agua (steam reforming) de hidrocarburos alifáticos [27] (ecuaciones 4.5.1 a 4.5.3) o la desalquilación por vapor de agua de alquilaromáticos (steam dealkylation) [28]



El catalizador compuesto de óxido de hierro y cromo es sintetizado principalmente por la precipitación de FeSO₄ acuoso con hidróxido de sodio en atmósfera oxidante [29], este óxido de hierro se mezcla mecánicamente con ácido crómico y el material resultante es calcinado a 500°C.

En nuestro caso, es muy probable que durante la síntesis de los catalizadores Fe-ZSM-5 sintetizados en solución acuosa así como de los catalizadores sintetizados por sublimación, se haya formado óxido de hierro por reacción con trazas de oxígeno.

Además de la posible formación de óxido de hierro por estas vías, es importante recordar que nuestra zeolita tiene una relación Si/Al = 37, por lo que hay poco Al en la red, y como

consecuencia pocos sitios de intercambio, estando estos bastante separados. Es de esperarse que al acercarse o sobrepasar el nivel del 100% de intercambio, las especies de Fe puedan formar entonces estructuras oligoméricas dentro de la red porosa en lugar de intercambiarse de manera monoatómica, lo que facilitaría la formación de núcleos de óxido durante el secado.

La Figura 4.24 muestra una propuesta de cómo influyen las posibles especies másicas de óxido de hierro en la zeolita sobre la reacción del hidrocarburo. Se puede observar que el hidrocarburo puede entonces seguir dos rutas de reacción, una interactuando con los sitios catiónicos de Fe en la zeolita, lo que conduce a la reducción de NO y formación de CO₂, y otra interactuando con óxidos de hierro para reaccionar de acuerdo a las ecuaciones 4.5.5, lo que conduce a la formación de CO

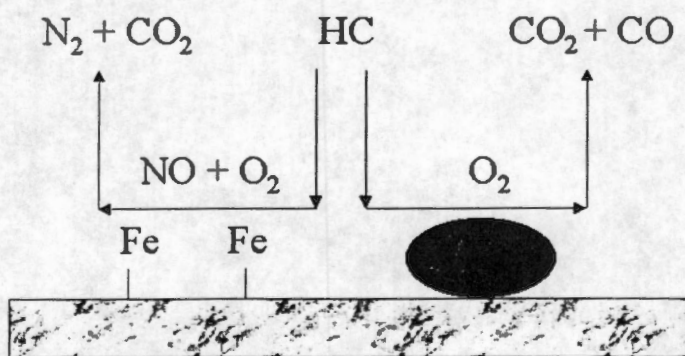


Figura 4.23. Esquema representando los sitios catiónicos de Fe y las especies másicas de óxido de hierro.

4.5.1. Estructura de los sitios de intercambio

Hasta ahora no ha quedado claro de que manera son reemplazados los cationes de sodio por los cationes polivalentes. Se acepta que el intercambio se lleva a cabo cumpliendo el principio de electroneutralidad. Sin embargo, en el caso de los cationes polivalentes, la cantidad de sitios compensados dependerá de la valencia del catión utilizado en la síntesis. En el caso de cationes divalentes, se podría esperar que cada uno de ellos se intercambie por dos cationes monovalentes. Si utilizamos un catión como Fe^{3+} se esperaría que un solo catión se intercambie con tres Na^+ . Esto en la práctica no es posible, debido a la distancia que existe entre los sitios de intercambio, que ya se ha explicado. Además, esta forma de compensación de sitios no explica el porqué se tiene un sobre-intercambio del metal utilizado en la síntesis del catalizador.

El sobre-intercambio en catalizadores ZSM-5 se debe a que los cationes metálicos generalmente no compensan los sitios de intercambio simplemente de acuerdo al número de carga que poseen. En realidad existen en solución especies con cargas diferentes cuya distribución depende del pH. Por ejemplo, en el caso del Fe^{2+} pueden formarse especies del tipo $\text{Fe}[\text{OH}]^+$ [9]. Algo similar ocurre cuando se utiliza Cu^{2+} [18]. Esto permite el intercambio de una mayor cantidad de cationes de los teóricamente necesarios para neutralizar las cargas en la zeolita ZSM-5.

Por otra parte, si consideramos que la especie de intercambio es del tipo $\text{Fe}[\text{OH}]^+$, entonces se podría pensar que al calcinar los catalizadores Fe-ZSM-5 exista un reacomodo de estas especies en la estructura de la zeolita, y se formarían tanto los sitios activos para la reducción de NO así como también las especies oligoméricas (i.e. óxidos de hierro).

Por otra parte, el sobre-intercambio conduciría a formación de estas especies oligoméricas (óxido de hierro) debido a que una vez saturados los sitios de intercambio, todas las especies que ya no se intercambiaron permanecen remanentes en la zeolita, lo cual al secar y calcinar producirían el óxido de hierro.

CONCLUSIONES

- Las pruebas de reacción de reducción de NO demostraron que la mejor ruta para sintetizar catalizadores Fe-ZSM-5 fue la de intercambio iónico en solución. Los valores de TOF para los catalizadores sintetizados por sublimación y para los sintetizados por intercambio iónico en solución a pH ácido variaron entre 0.4×10^{-3} y 3×10^{-3} [moléculas de NO/s * átomos de Fe], respectivamente.
- Si bien la reducción de NO se vio inhibida fuertemente al añadir 10% de H₂O en la alimentación, no se observó desactivación en los catalizadores Fe-ZSM-5. La actividad se recuperó cuando se eliminó el H₂O de la alimentación.
- El intercambio iónico en columna debe estudiarse a profundidad, ya que mostró la posibilidad de ser una mejor ruta de síntesis de Fe-ZSM-5. Este catalizador tiene una ventana de 100°C con alta reducción de NO, además de tener baja producción de CO. Los otros catalizadores alcanzan un máximo de conversión de NO e inmediatamente disminuye su eficiencia al aumentar la temperatura.
- La elevada producción de CO en los catalizadores sintetizados por sublimación parece deberse a la presencia de especies másicas de óxido de hierro. Esto se valida con los valores de TOF así como la prueba de RTP, la cual demostró la presencia de varias especies que se reducen a alta temperatura y que parecen no participar en la reducción de NO.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catal. Today* **22** (1994) 127.
2. H. H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Today* **30** (1996) 5.
3. M. Iwamoto and N. Mizuno, *ImechE: D*, **207** (1993) 23.
4. K. C. Taylor, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **35** (4), 457-481, (1993).
5. R. Burch, S. Scire, *Appl. Catal. B* **3** (1994) 295.
6. E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka, M. Abe, *Chem. Lett.* (1991) 1063.
7. S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno M. Iwamoto, *Catal. Lett.* **12** (1992) 193.
8. K. A. Bethke, M. C. Kung, B. Yang, M. Shah, D. Alt, C. Li, H. H. Kung, *Catal. Today* **26** (1995) 169.
9. X. Feng, W. K. Hall, *J. Catal.* **166** (1997) 368.
10. W. N. Delgass, R. L. Garten, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **73** (9) 2970- 2979 (1969).
11. W. K. Hall, X. Feng, J. Dumesic and R. Watwe, *Catal. Lett.* **52** (1998) 13.
12. H. Y. Cheng, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.* **50** (1998) 125.
13. H. Y. Cheng, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* **42** (1998) 73.
14. M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönning, W. Schwieger, A. Tibler, T. Turek, *Appl. Catal. A*. **184** (1999) 249-256.
15. C. Pophal, T. Yogo, K. Tanabe, K. Segawa, *Catal. Lett.* **44** (1997) 271.

16. M. Kögel, V. H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Catal. Lett.* **51** (1998) 23.
17. T. V. Voskoboinikov, H. Y. Cheng, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B.* **19** (1998) 279.
18. A. Martínez, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Tesis de Maestría en Ingeniería Química (1997).
19. H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* **2** (1998) 369.
20. S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B* **19** (1998) 221.
21. J. N. Armor, *Appl. Catal. B* **1** (1992) 221.
22. J. N. Armor, *Catal. Today* **26** (1995) 99.
23. M. D. Amiridis, T. Zhang, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* **10** (1996) 203.
24. Nicholas W. Hurst, Stephen J. Gentry, and Alan Jonen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **24**(2) (1982) 233-309.
25. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, and J. B. Butt, *J. Catal.* **61** (1980) 242-255.
26. C. L. Thomas, *Catalytic Processes on Proven Catalyst*, Academic Press, New York, (1970) 104-105.
27. Kochloefl, K. **3** (1997) 1831-1843, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Edited by G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp. Wiley-VCH.
28. D. Duprez, *Appl. Catal.*, A. **82** (1992) 111-157.
29. D. S. Newsome, *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **21** (1980) 275-318.