

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO y N₂O POR CO SOBRE Co-ZSM-5

Luis Alberto Ríos
Gladys Liliana Aristizábal
Julio Fernando Ruiz
Consuelo Montes de C.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia,
A.A. 1226, Medellín, Colombia.

Palabras claves: Co-ZSM-5, NO_x, reducción de NO, contaminación atmosférica.

Key words: Co-ZSM-5, NO_x, NO reduction, air pollution.

RESUMEN

Varios catalizadores a base de ZSM-5 con Co se ensayaron en la reducción catalítica de NO y N₂O usando CO como agente reductor y en presencia de cantidades variables de O₂. El cobalto se incorporó en la zeolita ZSM-5 por los métodos de intercambio iónico, impregnación y sustitución. ZSM-5 intercambiada con Co presentó las más altas conversiones de NO (80% a 500°C), en presencia de 3000 ppm de O₂; al adicionar 25.700 ppm de O₂ la conversión disminuyó notablemente, lo cual muestra un efecto inhibitor del O₂. Los catalizadores sustituido e impregnado fueron menos activos para la reducción del NO. Con todos los catalizadores se lograron conversiones del 70-90% para el N₂O. Adicionalmente, no se presentó desactivación marcada del catalizador con el tiempo.

1. INTRODUCCIÓN

El NO contribuye a la formación de la niebla tóxica fotoquímica y a la lluvia ácida, y por consiguiente, causa efectos nocivos sobre la salud; por ello la eliminación de este contaminante de los gases de escape de varias fuentes de combustión ha adquirido una creciente importancia. En los vehículos las regulaciones ambientales a nivel internacional exigen la remoción casi total de los productos tóxicos de combustión, como son los NO_x, CO e hidrocarburos no quemados. La reducción del NO con CO se lleva a cabo usando los catalizadores de tres vías a base de Pt-Pd-Rh,

los cuales además de ser muy costosos, presentan varias limitaciones como el uso de gasolina sin plomo y una relación aire-combustible lo más cercana a la estequiométrica, mantenida por inyección electrónica, ya que la actividad para la reducción disminuye considerablemente por la presencia de O₂¹. Por otro lado, las máquinas modernas a gasolina y los motores Diesel están diseñados para trabajar bajo condiciones de exceso de O₂, lo que permite una economía mejorada del combustible, por lo tanto, se hace necesario el desarrollo de catalizadores que permitan trabajar bajo condiciones de exceso de O₂.

Iwamoto (1990), reportó la reducción selectiva del NO por hidrocarburos tales como C₂H₄, C₃H₆ y C₃H₈ en una atmósfera oxidante sobre zeolitas intercambiadas con cobre, luego Held y colaboradores (1990) reportaron un hallazgo similar. Iwamoto y Mizuno (1993) reportaron que la zeolita ZSM-5 intercambiada con cobre puede catalizar eficientemente la reducción selectiva del NO en presencia de O₂ e hidrocarburos a temperaturas tan bajas como 573 K; la coexistencia de O₂ es esencial y acelera la conversión a N₂ cuando se usa C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ o C₄H₈ como agente reductor; se reportó también¹ que la presencia de CO en la mezcla NO+He promueve la remoción de NO sobre Cu-ZSM-5, pero cuando se adiciona O₂, la conversión a N₂ es casi completamente inhibida en todo el rango de temperatura examinado. Estos

últimos investigadores¹ ensayaron catalizadores de ZSM-5 con Cu, Co, H, Zn y Ag en el sistema $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$. Después de la plata, el cobalto fue el catalizador con el que se lograron las mayores conversiones de NO. Además, los catalizadores con Cu y Co fueron los que mejor trabajaron a temperaturas bajas (523-623 K).

Li y Armor³ (1992) reportaron la reducción catalítica selectiva de los NOx por metano sobre Co-ZSM-5. En presencia de exceso de O_2 , el NO se convirtió completamente a 400°C y la presencia de O_2 aumentó significativamente la actividad de reducción del NO. El metano se ha considerado como un agente reductor no selectivo para el NO en presencia de O_2 , ya que generalmente reacciona con el O_2 mucho más rápido que con el NO térmicamente, sobre la mayoría de los catalizadores³, y recientemente¹ sobre Cu-ZSM-5. En vista de los resultados obtenidos con Co-ZSM-5 en la reducción selectiva del NO por CH_4 , en este trabajo se consideró interesante estudiar la reducción del NO sobre Co-ZSM-5 usando monóxido de carbono como agente reductor, el cual también es considerado como un agente reductor no selectivo para el NO¹. Esta reacción conduciría a la eliminación de dos importantes contaminantes atmosféricos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores utilizados fueron a base de ZSM-5 impregnada, sustituida e intercambiada con cobalto. Como fuente de Co se usó CoCl_2 . La zeolita ZSM-5 fue sintetizada sin el uso de moldeadores, según el procedimiento desarrollado por Shiralkar y Clearfield⁴ y usando como materias primas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.68\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2 \cdot 1.43\text{H}_2\text{O}$ preparados en el laboratorio. El proceso de intercambio iónico se realizó atendiendo a las recomendaciones de Union Carbide⁵, mediante un calentamiento a reflujo y adicionando 3 eq-g de Co^{++} por cada eq-g de sodio usado durante la síntesis de la zeolita. Los catalizadores impregnados se prepararon por el

procedimiento de impregnación en seco adicionando un volumen de solución de CoCl_2 igual al volumen de poro del soporte (ZSM-5 en su forma ácida). La zeolita sustituida se sintetizó usando el procedimiento desarrollado por Zapata et. al.⁶ (1995) en el cual la fuente de cobalto es un sólido amorfo preparado previamente con este metal. La temperatura de cristalización fue 190°C y el tiempo 45 h. El monóxido de carbono se obtuvo en el laboratorio mediante la deshidratación del ácido fórmico con ácido fosfórico a 170°C .

Las medidas de actividad fueron hechas en un microrreactor trabajando en estado estable. El reactor consistió de un tubo de acero inoxidable de 0.4 cm de diámetro y 30.5 cm de longitud, el cual se empacó con 0.1 g de catalizador y se colocó dentro de un horno. La temperatura se monitoreó con un controlador Omega usando una termocupla tipo J.

La mezcla reaccionante consistió de NO, N_2O y CO diluidos en He, en la cual se detectó también N_2 y O_2 . Las composiciones iniciales del CO estuvieron entre 1.700 y 3.800 ppm y las del NO entre 1.100 y 8.300 ppm. La velocidad espacial (GHSV) se mantuvo entre 12.000 y 24.000 h^{-1} . Los gases se analizaron en el detector de conductividad térmica de un cromatógrafo Varian Star 3.400 con H_2 como gas de arrastre (30 mL/min). Se usó la Malla Molecular 5A para separar He, O_2 , N_2 y CO, y Carbosieve SII para separar He, aire, CO, NO, CO_2 y N_2O . Las conversiones de NO, CO y N_2O se calcularon con base en la disminución de las áreas respectivas reportadas por el cromatógrafo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Catalizadores preparados

La figura 1 muestra el patrón de difracción de la zeolita ZSM-5 en su forma sódica; este difractograma es similar al reportado en la literatura para esta zeolita. Las figuras 2 y 3 corresponden a los difractogramas de la ZSM-5 impregnada e

intercambiada con cobalto respectivamente; como puede apreciarse, la introducción del cobalto no alteró la estructura cristalina de la zeolita. En la figura 4 se puede apreciar el progreso de la cristalización de la ZSM-5 sustituida con cobalto a medida que se aumentaba el tiempo de reacción; sólo a partir de las 40 h se obtuvo ZSM-5.

3.2. Ensayos catalíticos

En las figuras 5a y 6a se observa que el catalizador Co-ZSM-5 intercambiado, en presencia de 3.000 ppm de oxígeno, presentó conversiones hasta 93% para el CO a 400-500°C y hasta 80% para el NO a 500°C. El N₂O muestra una conversión máxima de 88% a 500°C (fig. 7a). El aumento de la cantidad de oxígeno redujo considerablemente la conversión del NO y aumentó la del CO, según se aprecia en las figuras 5d y 6d; con 2.6% (vol.) de O₂ y GHSV de 18.000 las máximas conversiones fueron 100% para CO a 400°C, 75% para N₂O a 400°C (fig. 7d) y 42% para el NO a 500°C. Debe destacarse que la curva de conversión del N₂O no presentó una caída tan drástica como la del NO y la máxima conversión de N₂O lograda es aún significativa. Estos resultados pueden indicar que el papel del CO es remover el oxígeno superficial producido por la descomposición del NO, dejando sitios activos disponibles para una posterior descomposición del NO. Al adicionar O₂ se crea una nueva fuente de oxígeno superficial el cual no puede ser removido debido a que el CO se agota al reaccionar con O₂. Por lo tanto, el catalizador se satura con oxígeno y pierde actividad. De esta forma se demostró la no selectividad del monóxido de carbono para la reducción del NO ante la presencia de oxígeno.

En las figuras 5b, 6b y 7b se observa que con el catalizador Co-ZSM-5 sustituido, las conversiones fueron menores con un máximo de 88% para el CO a 500°C, 50% para el NO a 500°C y 88% para el N₂O a 500°C; entre los catalizadores ensayados, éste apreció la menor actividad para la conversión de NO, CO y N₂O.

El catalizador Co-ZSM-5 impregnado mostró ser más activo a bajas temperaturas que el sustituido, aunque las máximas conversiones logradas fueron similares: 88% para el CO a 500°C, 47% para el NO a 400°C (fig. 5c y 6c) y 90% para el N₂O a 600°C (fig. 7c).

Con los catalizadores ensayados se observó un descenso en las curvas de conversión a temperaturas altas (por encima de 500°C). Este comportamiento se puede atribuir a un envenenamiento causado por el oxígeno adsorbido.

Los resultados obtenidos con el catalizador Co-ZSM-5 en la reducción del NO con CO son muy similares a los obtenidos por Iwamoto y Mizuno (1993) con el catalizador Cu-ZSM-5, quienes encontraron que la presencia de CO en la mezcla NO + He promovía la remoción del NO a 573 K con Cu-ZSM-5. No obstante, al adicionar O₂ la conversión del NO se inhibió casi completamente, mientras que el CO se oxidó totalmente. Con Co-ZSM-5 y Cu-ZSM-5 las máximas conversiones de NO se obtienen en el mismo rango de temperatura (a partir de 400°C). En ausencia de O₂ se obtienen mayores conversiones con Cu-ZSM-5 que con Co-ZSM-5, pero en presencia de O₂ la situación se invierte.

En la figura 8 se aprecia el cambio de la actividad catalítica con el tiempo en el catalizador Co-ZSM-5 preparado por impregnación, a una temperatura fija (400°C). Como puede verse, aun después de cuatro días no se presentó reducción en la conversión de NO; la conversión de CO se mantuvo estable hasta el tercer día y solo al cuarto día se aprecia una ligera disminución. Esto indica que este catalizador es estable bajo las condiciones de experimentación.

4. CONCLUSIONES

El monóxido de carbono es un agente reductor no selectivo para el NO en presencia de O₂ cuando se usa como catalizador Co-ZSM-5, pues reacciona con el O₂ mucho más rápido que con el NO. En presencia de pequeñas cantidades de

oxígeno (0.3%), el catalizador Co-ZSM-5 presenta buena actividad para la remoción de NO y N₂O. En cuanto al método para introducir el cobalto en la ZSM-5, la mayor actividad para la eliminación de NO, N₂O y CO la presentó el catalizador preparado por intercambio iónico.

6. REFERENCIAS

1. Iwamoto, M y Mizuno, N. *Journal of automobile engineering*, 1993, 207, 23-32.
2. Li, Yuejin y Armor, J. N. *Applied Catalysis B*, 1992, 1, 31-402.
3. Li, Yuejin, Battavio, P. J., y Armor, J. N. *Journal of Catalysis*, 1993, 142, 561-571.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por el financiamiento de la investigación y a las profesoras Mauren Z. N. y Aída Luz V. por su gran colaboración.

4. Shiralkar, V. P. y Clearfield, A. *Zeolites*, 1989, 9, 363-370.
5. LINDE, Molecular Sieves. *Catalyst Bulletin*. Union Carbide: adsorbents and catalysts.
6. Montes de C., C., Zapata N., M y Villa, A. L. *Revista Química, Actualidad y Futuro*, 1995, 5, 48-54.

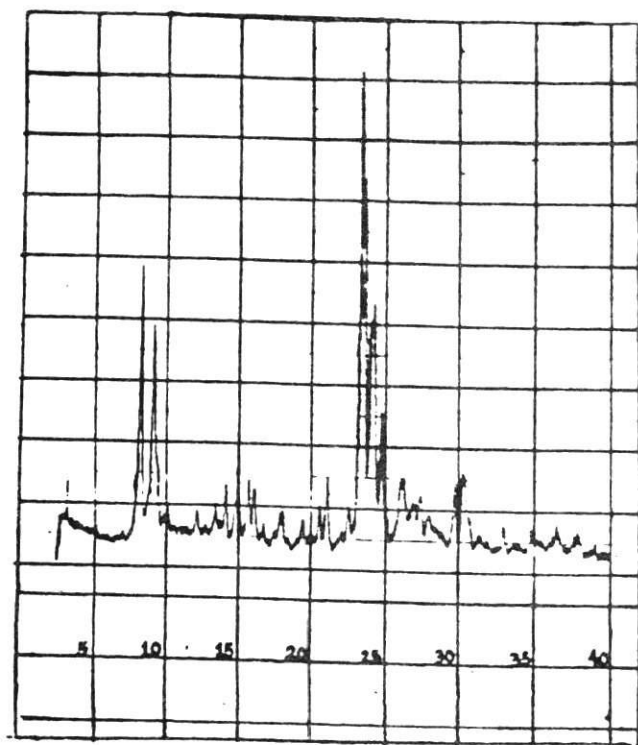


Figura 1: Patrón de difracción de Na-ZSM-5
 Temperatura de cristalización: 190°C
 Tiempo cristalización: 30 h.

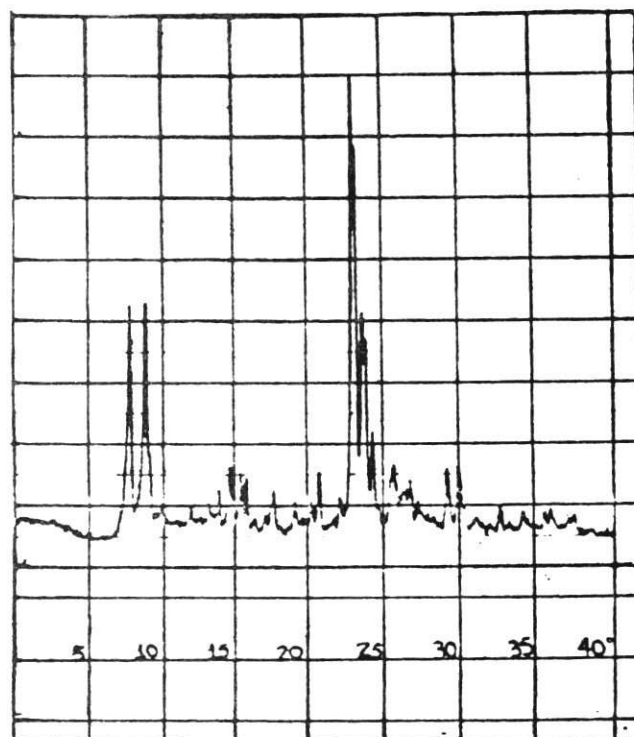


Figura 2: Patrón de difracción de ZSM-5
 impregnada con cobalto.

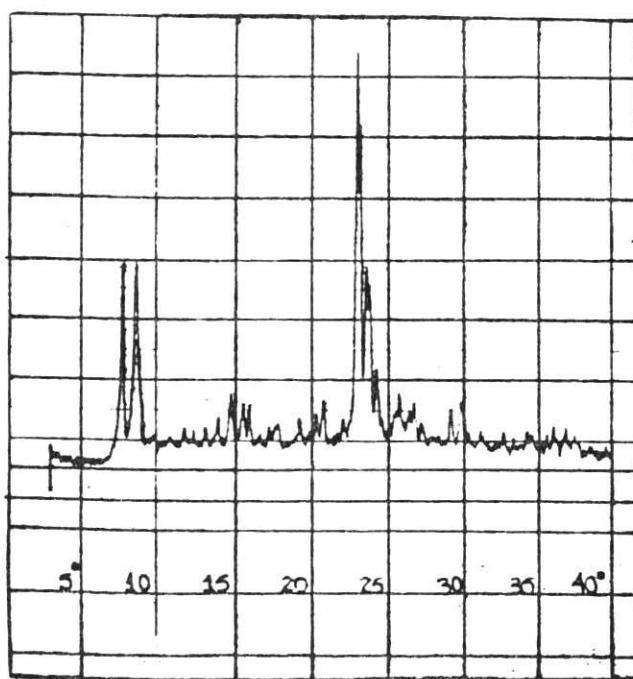


Figura 3: Patrón de difracción de ZSM-5
 intercambiada con cobalto.

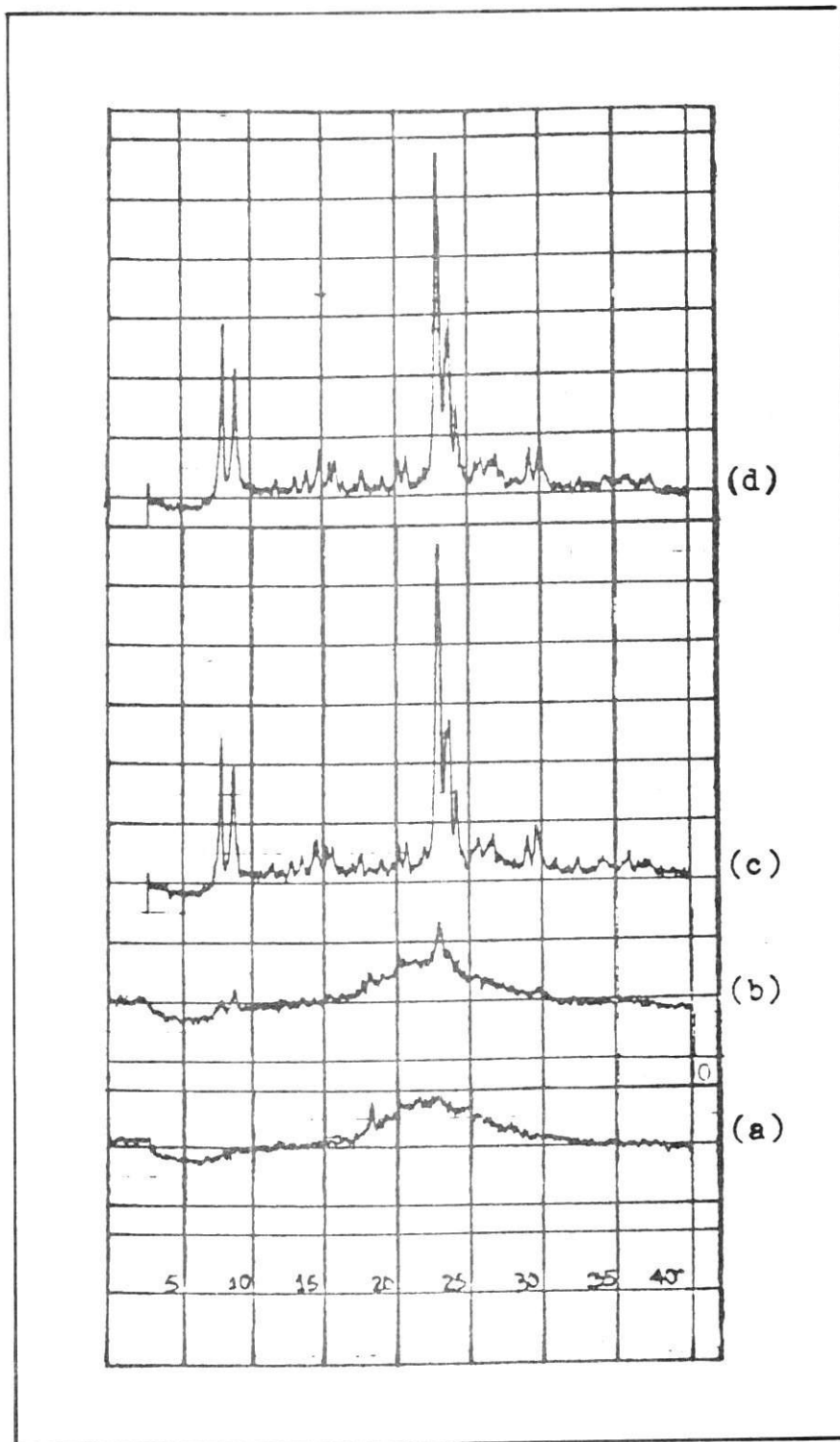


Figura 4: Patrones de difracción de ZSM-5 sustituida con cobalto a diferentes tiempo de cristalización.
(a) 30 h (b) 35 h (c) 40 h (d) 45 h.

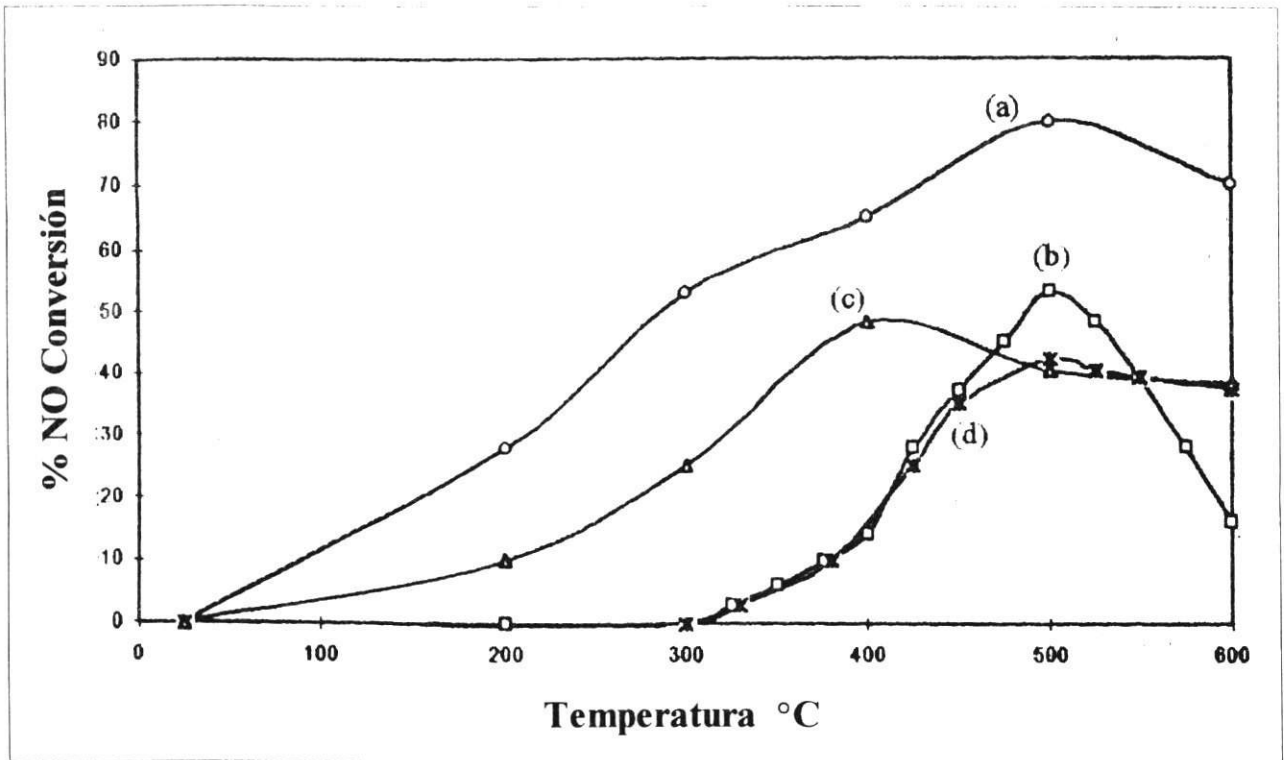


Figura 5: Conversión de NO en función de la temperatura sobre Co-ZSM-5, GHSV=15500. [CO] = 3100 [NO]=2600 (a) Intercambiado, [O₂] = 3000 (b) Sustituido, [O₂] = 360 (c) Impregnado, [O₂] = 1000 (d) intercambiado, [O₂] = 25700

* Concentraciones en ppm.

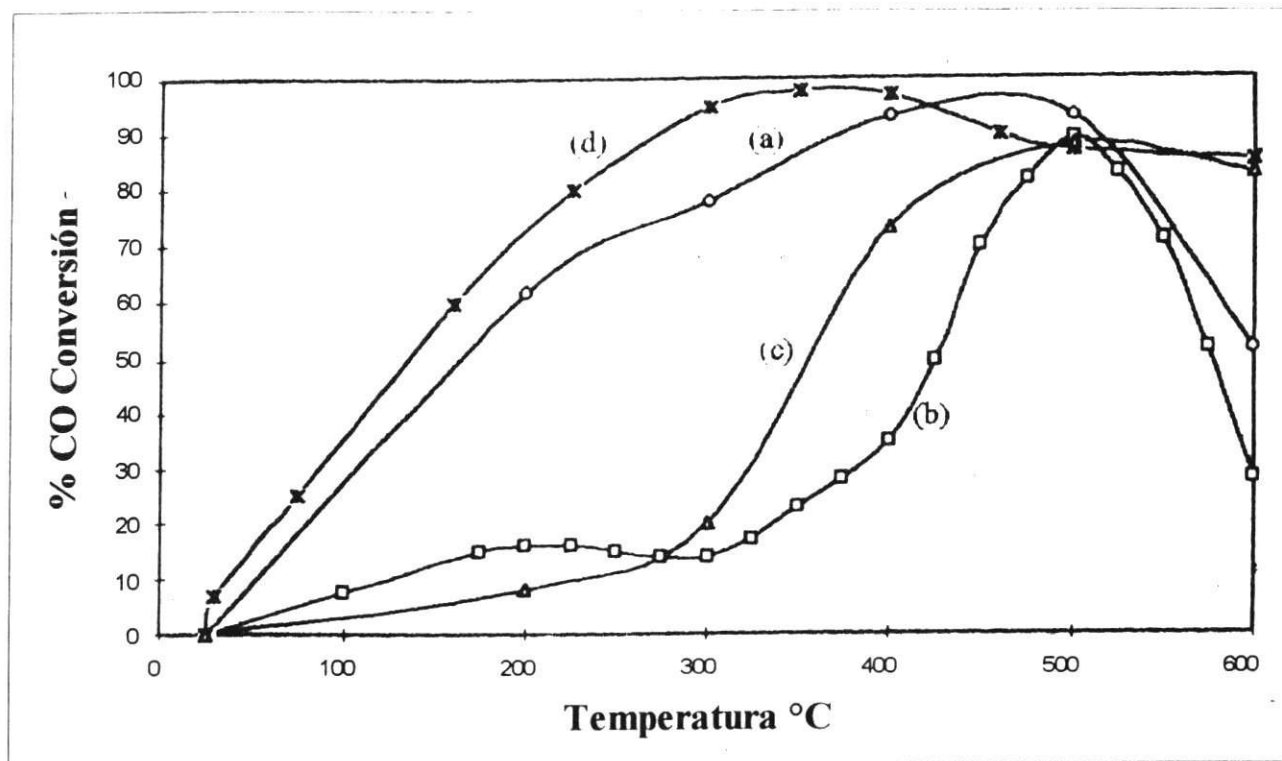


Figura 6: Conversión de CO en función de la temperatura sobre Co-ZSM-5, GHSV=15500. [CO] = 3100 [NO]=2600 (a) Intercambiado, [O₂] = 3000 (b) Sustituido, [O₂] = 360 (c) Impregnado, [O₂] = 1000 (d) intercambiado, [O₂] = 25700

* Concentraciones en ppm.

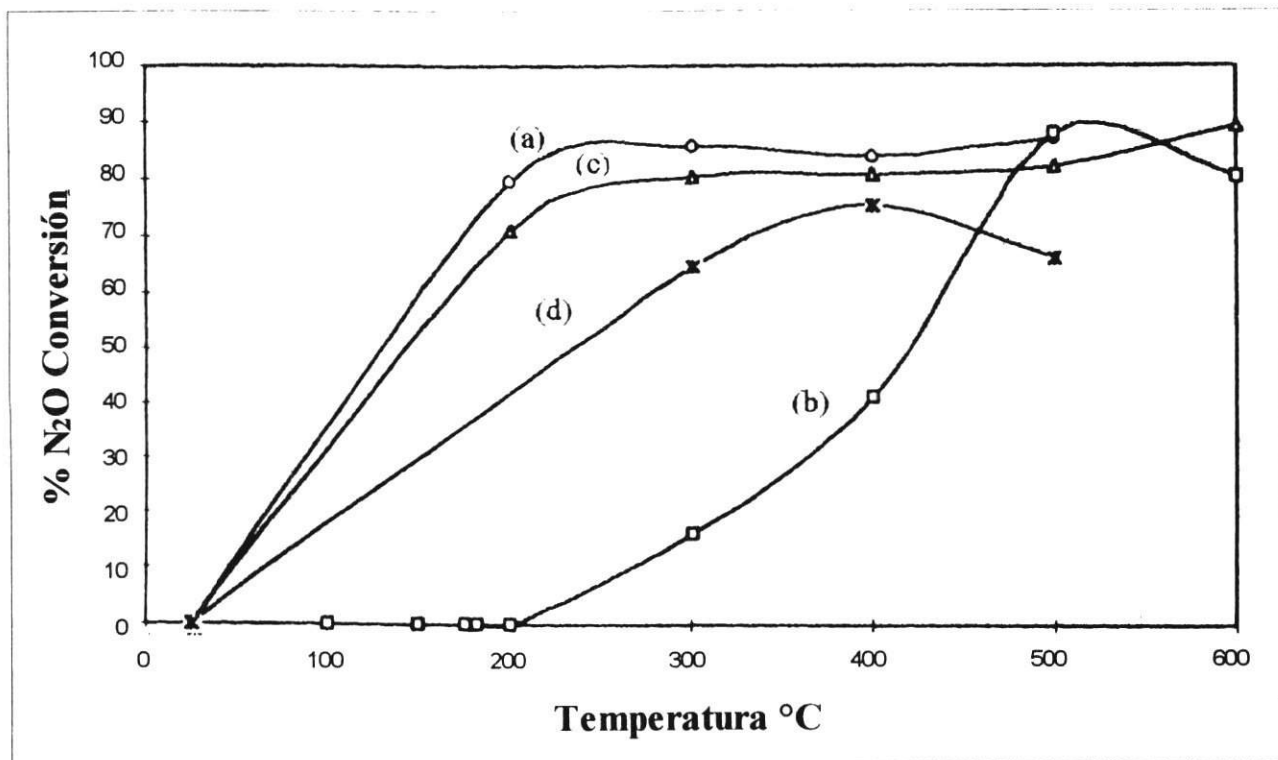


Figura 7: Conversión de N₂O en función de la temperatura sobre Co-ZSM-5, GHSV=15500. [CO] = 3100 [NO]=2600 (a) Intercambiado, [O₂] = 3000 (b) Sustituido, [O₂] = 360 (c) Impregnado, [O₂] = 1000 (d) intercambiado, [O₂] = 25700

* Concentraciones en ppm.

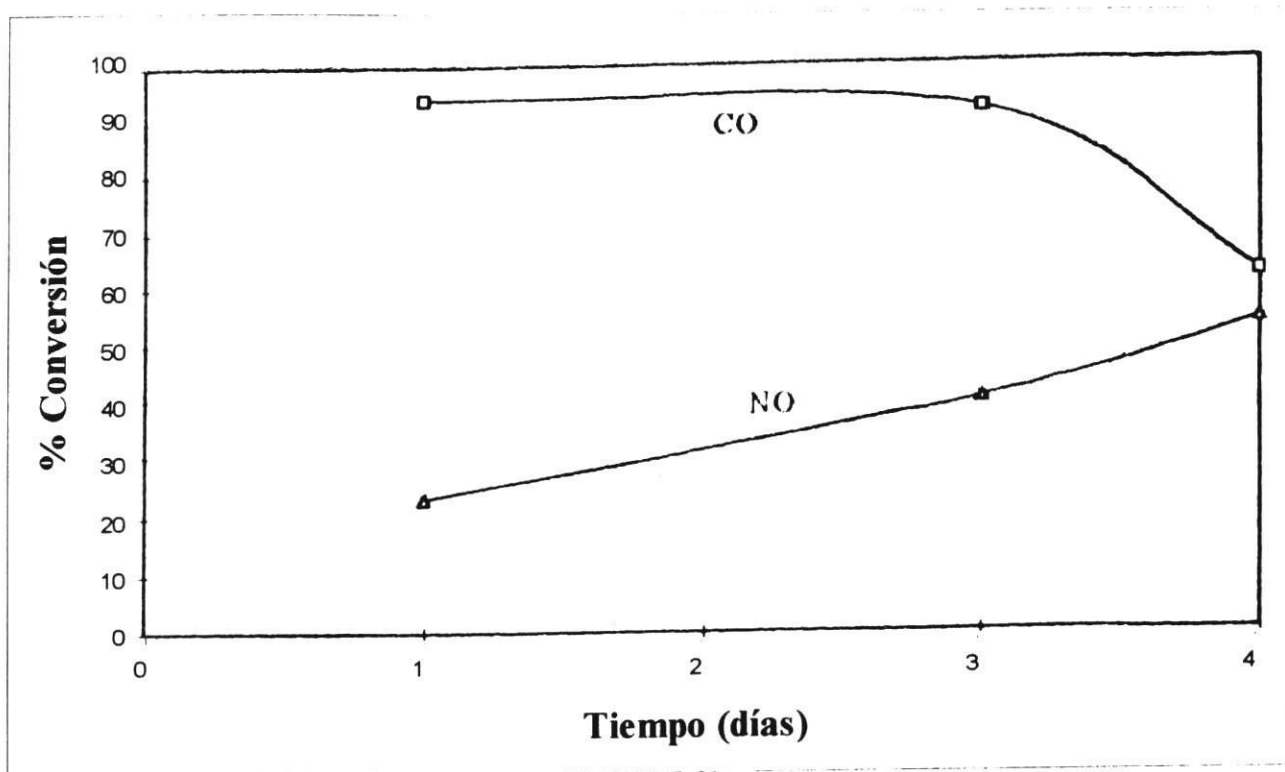


Figura 8: Conversiones de NO y CO en función del tiempo sobre Co-ZSM-5 intercambiado. Temperatura = 400° C. GHSV=13748-25714. [CO] = 2463 [NO]=2574. Día 1: [O₂] = 2928. Día 3: [O₂] = 562. Día 4: [O₂] = 296.

* Concentraciones en ppm.