

Estudio de la estabilidad hidrotérmica de catalizadores LaIn-HZSM-5. Caracterización mediante XPS, FTIR

Diamela Grosso, Hernán Decolatti, Eduardo Miró, Laura Gutierrez*.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica- INCAPE (UNL-CONICET),
Santiago del Estero 2829. Santa Fe, 3000, Argentina.

*lbgutier@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Los catalizadores Me-zeolita (Me: Co, Pt, In, Cu, Pd, etc.) ampliamente estudiados en reacciones para mitigar los efectos nocivos de los gases de escape, se desactivan en condiciones de alta temperatura y elevada concentración de agua (1). La desactivación de zeolitas se traduce en cambios estructurales que pueden involucrar la segregación de las especies activas o la ruptura de la red zeolítica con lo que se generan especies de aluminio y/o silicio extra-red (2). En particular, catalizadores en base a mordenita se desactivan rápidamente en condiciones rigurosas de reacción. Por otro lado, el intercambio de cationes de tierras raras ha resultado una alternativa para salvar este efecto en catalizadores usados en el craqueo catalítico (3). Gutierrez y Lombardo (4) lograron mejorar la resistencia hidrotérmica de Co-Mordenita intercambiando La como especie estabilizante para la Reducción Catalítica Selectiva de NO con metano (RCS-NO). En este marco, se propone el agregado de La a otros catalizadores en los cuales el indio es la fase activa y el soporte es HZSM-5 y estudiar la respuesta catalítica de altas temperaturas y elevada concentración de agua durante 25 h. La caracterización de las especies presentes en los sólidos frescos y usados se llevó a cabo mediante XPS y FTIR con CO como molécula sonda.

Experimental

Se preparó In_{0.5}/HZSM-5 mediante impregnación húmeda con In(NO₃)₃ y posterior tratamiento de reducción (H₂; 500 °C) y reoxidación (O₂; 500 °C). Luego se adicionó lantano mediante intercambio iónico (LaIn_{0.5}/HZSM-5). Ambos catalizadores se evaluaron en un equipo de flujo para la RCS-NO con CH₄ con y sin agregado de agua ([NO] = [CH₄] = 1000 ppm, [O₂] = 10%, [H₂O] = 0-10%, GHSV: 7500 h⁻¹ balance en He) y luego se sometieron a un test de estabilidad hidrotérmica ([H₂O]=10%; 500 °C; 25 h). La caracterización de los sólidos se realizó mediante: i) Análisis por FTIR de CO adsorbido (FTIR-CO), utilizando una celda de infrarrojos transportable con ventanas de CaF₂ y calefacción donde se montó la pastilla autosoportada. Esta fue desgasificada a 400°C durante 12h en un vacío dinámico y luego se sometió a presiones crecientes de CO y se registró su espectro FTIR en un equipo Shimadzu Prestige 21 y ii) Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un sistema multitécnica con fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador hemisférico. Se adquirieron los espectros en las regiones In3d, La3d, O1s, C1s, Si2p y Al2p y adoptando como referencia interna el Si2p a 102.7 eV.

Resultados y Discusión

Evaluación catalítica y estabilidad. El estudio de estabilidad de LaIn_{0.5}/HZSM-5 y In_{0.5}/HZSM-5 indicó que para ambos catalizadores el agregado de agua conduce a una caída de la conversión de NO a N₂ y de CH₄ a CO₂. A 500 °C la reducción de NO a N₂ es del 60 % en el bimetalico y 45% en el monometalico. En ambos casos la selectividad, medida como la relación entre la conversión de metano y la de NO, se mantuvo constante.

Caracterización.

El análisis de especie por FTIR y CO sobre $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM-5}$, indican la presencia de bandas asociadas al soporte y a La en posiciones de intercambio. La presencia simultánea de In y La no mostró una diferencia apreciable respecto a catalizadores $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM-5}$ y $\text{La}/\text{HZSM-5}$, sugiriendo que no existe interacción entre los cationes intercambiados. Esto está en acuerdo con la actividad catalítica de los catalizadores con y sin lantano que arrojaron comportamientos similares en condiciones sin agregado de agua. Por otro lado, en la zona de las especies de los OH, el catalizador $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM-5}$ usado no mostró un aumento en las señales a 3760 cm^{-1} correspondientes a aluminio extra-red (EFAI) por lo que no se produce desaluminización de la estructura durante el test de resistencia hidrotérmica (Fig. 1).

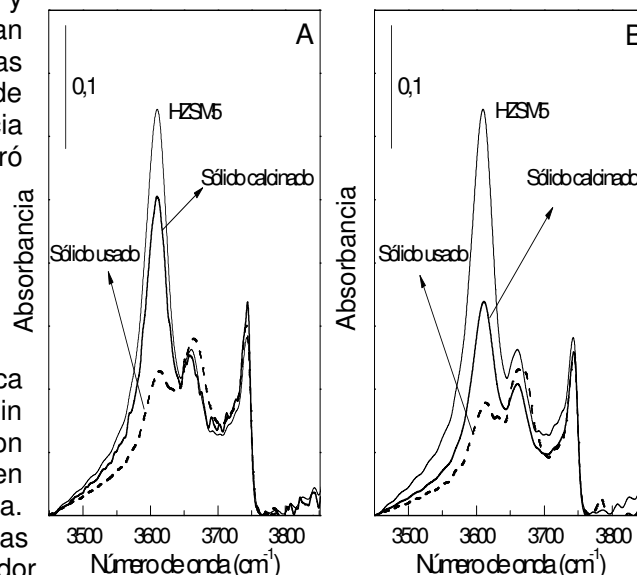


Figura 1. FTIR. región de vibración OH.
A) $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM-5}$; B) $\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM-5}$.

Los resultados de los análisis de XPS de los sólidos soportados sobre HZSM-5 se presentan en la Tabla 1. Se observa la presencia de La^{+3} y de $(\text{InO})^+$ en posiciones de intercambio y que la incorporación de lantano a $\text{In}_{0,5}/\text{HZSM-5}$ conduce a variaciones no significativas en la distribución de las especies, tanto cuando se comparan los catalizadores frescos como los usados. Esto se sustenta con la performance catalítica de ambos sólidos.

Tabla 1. Especies superficiales In y La sobre HZSM-5.

Catalizador	Energía de enlace (eV) [% atómico]			
	In $3d_{5/2}$		La $3d_{5/2}$	
	In_2O_3	In_xO_y	InO^+	La^{+3}
$\text{In}_{0,5}/\text{HZSM-5}$	Fresco	444,9 [4,00%]	446,3 [96,00%]	-
	Usado	445,1 [6,00%]	446,8 [94,00%]	-
$\text{LaIn}_{0,5}/\text{HZSM-5}$	Fresco	444,9 [8,00%]	446,6 [92,00%]	836,4 [0,14 %]
	Usado	445 [11,00%]	446,6 [89,00%]	836,7 [0,12 %]

Conclusiones

Con este trabajo se sustenta que el rol que juega el soporte de los catalizadores es muy importante. En efecto, el agregado de lantano a los catalizadores sobre HZSM-5 no modifica la estabilidad ni la actividad de In/HZSM-5. La zeolita HZSM-5 resulta hidrotérmicamente más estable que la mordenita, por ejemplo. Por otro lado la presencia de lantano tampoco interfiere ni en las características de las especies presentes ni en la distribución dentro de la estructura.

Referencias

1. Ogura M., Hayashi M., Kikuchi E. *Catal. Today* 42, 159 (1998).
2. M.A. Ulla, L. Gutierrez, E.A. Lombardo, F. Lónyi, J. Valyon. *Appl. Catal. A*. 277 (2004).
3. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Vera Lúcia Doria Camorim, Fatima María Zanon Zotin, Ronaldo Luiz Correa dos Santos, *Microp. Meso. Mater.* 25 (1998) 25.
4. Gutierrez L., Lombardo E. *Appl. Catal. A*: 360, 107 (2009).