

L. GONZALEZ TEJUCA
M. FABREGAT MARTINEZ
J. L. GARCIA FIERRO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C.
Serrano, 119
Madrid (6)
ESPAÑA

ADSORCION DE NO SOBRE OXIDOS MIXTOS DE COBRE-NIQUEL Y CROMO-NIQUEL

ADSORPTION OF NO ON MIXED OXIDES OF COPPER-NICKEL AND CHROMIUM-NICKEL

Se ha estudiado la adsorción de NO, entre 22 y 500 °C, sobre tres catalizadores utilizados en la reducción de este óxido: catalizador 59, con 9,01 % de CuO y 0,90 % de NiO; catalizador 29, con 4,74 % de NiO y 0,47 % de CuO; y catalizador 14 con 6,09 % de Cr₂O₃ y 3,00 % de NiO, todos ellos soportados sobre γ -alúmina. El modelo de Langmuir describe, de manera satisfactoria, los resultados obtenidos. El NO adsorbido presenta bandas a las frecuencias siguientes: 1895, 1750, 1625, 1590, 1530, 1300 y 1270 cm⁻¹ sobre el catalizador 59; 1870, 1615, 1585, 1555, 1290 y 1250 cm⁻¹ sobre el catalizador 29; y 1860, 1725, 1580, 1420, 1320, 1210 y 1040 cm⁻¹ sobre el catalizador 14. Las bandas de mayor intensidad han sido las situadas a frecuencias inferiores a 1700 cm⁻¹ y por tanto las especies predominantes son las originadas por interacciones NO-O.

1. INTRODUCCION

Tanto los óxidos puros como los óxidos mixtos de metales de transición han sido utilizados para la reducción de óxidos de nitrógeno y oxidación de trazas de hidrocarburos. La reducción catalítica del monóxido de nitrógeno sobre óxidos puros y óxidos mixtos, de níquel, cobre y cromo ha sido estudiada por varios autores. En nuestros laboratorios se han realizado estudios por Ceballos et al. (1), dentro de un plan de trabajo para la eliminación de este gas procedente de fuentes industriales. La adsorción de monóxido de nitrógeno sobre los óxidos simples ha sido objeto de estudios por Otto, Gandhi y Shelef (2-4). Shelef ha hecho recientemente una amplia revisión sobre el NO (5).

En este trabajo se estudian las propiedades de quimisorción de los óxidos mixtos de cobre-níquel y cromo-níquel con el objeto de compararlas con sus propiedades catalíticas. Otto y Shelef (2) encontraron cierta relación entre la quimisorción y catálisis en la reducción de NO por CO, sobre óxido de cromo soportado sobre alúmina; Winter (6) comprobó sobre 40 óxidos metálicos que la velocidad de descomposición catalítica del NO viene controlada por la quimisorción sobre un doblete de vacantes de oxígeno.

Se hace un estudio por espectroscopía IR con el fin de reconocer la naturaleza de las especies químicas formadas. La correspondencia 1:1 entre el número de moléculas de NO adsorbidas y el número de átomos metálicos superficiales, en óxidos simples, es una indicación de la afinidad que los centros metálicos tienen hacia las moléculas de este gas; sin embargo, el intercambio observado del oxígeno de algunos óxidos con el del NO (7) indica que esta molécula, al menos parcialmente, se adsorbe sobre los átomos de oxígeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. APARATO

Las medidas de adsorción han sido realizadas con un aparato volumétrico convencional, hecho en vidrio «pyrex» y llaves sin grasa. Se ha utilizado un transductor absoluto de presión, tipo 4-326, de Bell and Howell, Pasadena, California. Se hicieron calibrados, frente a un manómetro de mercurio, con monóxido de nitrógeno, helio y oxígeno; los tres grupos de puntos están sobre la misma línea recta. La temperatura, medida con un par termoelectrónico chromel-alúmel, se mantuvo con una tolerancia de ± 1 °C.

Para los estudios por espectroscopía IR se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer 125 de doble rayo, provisto de red de difracción.

2.2. ADSORBENTES Y MUESTRAS PARA IR

Los adsorbentes se prepararon por impregnación y evaporación a sequedad. Los materiales de partida han sido: γ -alúmina, T-126 de Girdler Sudchemie, recibida en pastillas cilíndricas de 4 x 4 mm; (NO₃)₂Cu · 3H₂O y (NO₃)₂Ni · 6H₂O, Riedel-De Haën AG y (NO₃)₃Cr · 9H₂O, B. D. H. El catalizador 59, CuO y NiO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, γ -Al₂O₃ : CuO : NiO de 100:10:1 se calentó a 750 °C durante 3,5 horas, en atmósfera de aire; el área BET medida fue de 224 m²·g⁻¹ y el volumen de poro 0,12 cm³·g⁻¹. El catalizador 29, NiO y CuO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, γ -Al₂O₃ : NiO : CuO de 100:5:0,5, se trató durante 4 horas a

750 °C, en aire; su área BET fue de 138 m².g⁻¹ y el volumen de poro de 0,20 cm³.g⁻¹. El catalizador 14, Cr₂O₃ y NiO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, γ -Al₂O₃:Cr₂O₃:NiO de 100:6,70:3,30, se sometió a un tratamiento térmico a 760 °C durante 5 horas, en aire; su área BET fue de 160 m².g⁻¹ con un volumen de poro de 0,23 cm³.g⁻¹.*

Las pastillas cilíndricas se redujeron durante 1 hora a 680 °C, haciendo pasar una corriente de una mezcla de N₂ e H₂ con el fin de que el estado de su superficie fuese similar al que tienen durante la reacción catalítica de reducción de NO con hidrógeno. No obstante se hicieron experimentos de adsorción, a 22 °C, con el catalizador 59 sin reducir y reducido y no se observó ninguna diferencia ni en cinética, ni en cantidad adsorbida (fig. 1). En medidas cinéticas de adsorción de NO Gandhi y Shelef (3) no encuentran diferencia significativa entre la superficie oxidada y reducida en el óxido de níquel soportado sobre alúmina.

Las muestras para espectroscopía IR se han preparado siguiendo la técnica descrita por Hair (8). Resultaron discos con dimensiones de 20 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor.

2.3. GASES

Los gases han sido suministrados por Sociedad Española del Oxígeno; el helio con un 99,995 % de pureza, se hizo pasar lentamente a través de un condensador enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. El nitrógeno de 99,99 % y el hidrógeno de 99,90 %, se tomaron directamente de las balas de origen. El monóxido de nitrógeno, de 99,2 % de pureza con 0,5 % de N₂, 0,2 % de CO₂ y 500 ppm de N₂O y NO₂, se hizo pasar por un condensador enfriado con nieve carbónica-acetona para su almacenamiento.

3. RESULTADOS

Previamente a la determinación de una isoterma, el catalizador fue sometido a un proceso de desgasificación en alto vacío a 550 °C durante 24 horas. Se considera que el sistema adsorbente-adsorbato se encuentra en equilibrio cuando la variación de presión observada en una hora es inferior al 1 % de la presión medida. Mediante prueba en blanco se determinó y se sustrajo el NO adsorbido por el soporte a temperatura ambiente que ha sido, aproximadamente, una cantidad equivalente al 10 % de la adsorción total. Por encima de 100 °C la adsorción debida al soporte es despreciable. Cada isoterma ha tenido una duración de diez a quince días, con pequeñas diferencias para los tres catalizadores. En todos los casos la adsorción es muy lenta.

Para las medidas de espectroscopía IR la muestra se somete a vacío durante 24 horas a 550 °C; se estabiliza en atmósfera de NO, se desgasifica durante 12 horas a la misma temperatura y a continuación se obtiene el espectro de fondo. Se adsorbe NO a 100 Torr y 350 °C y se registra el espectro IR a temperatura ambiente. Después de desgasificaciones a 22, 200, 400 y 550 °C, durante 16 horas, se registran los espectros correspondientes.

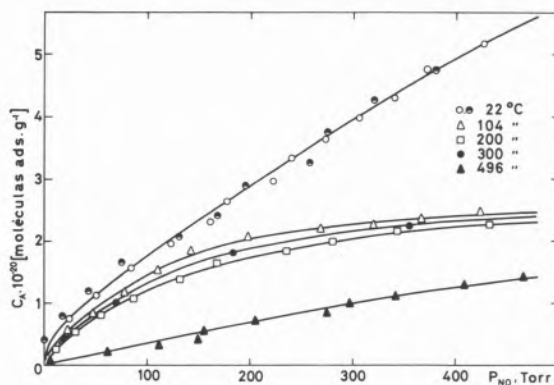


Fig. 1

Isotermas de adsorción de NO sobre el catalizador 59; o, catalizador reducido; e, catalizador oxidado

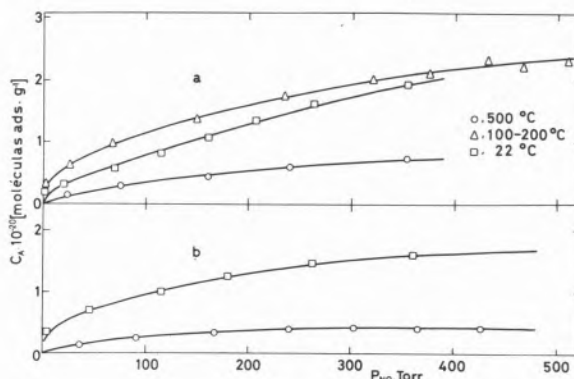


Fig. 2

Isotermas de adsorción de NO; (a) sobre el catalizador 29; (b) sobre el catalizador 14

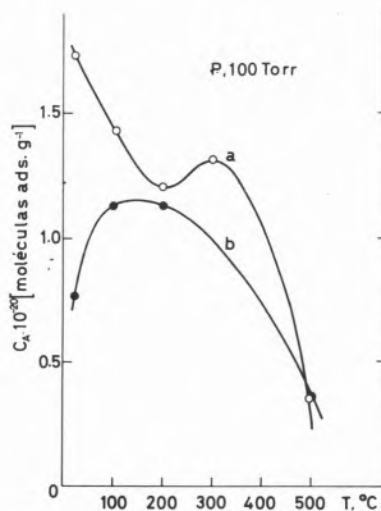


Fig. 3

Isóbaras de adsorción; (a) NO-catalizador 59; (b) NO-catalizador 29. P = 100 Torr

* Estos catalizadores están registrados en patente española n° 437562, Mayo, 1975.

Tabla 1
Recubrimientos correspondientes a la monocapa según el modelo de Langmuir

Sistema	T °C	C _{AM} 10 ⁻²⁰ Molec. NO. g ⁻¹				
		22	100	200	300	500
NO - Catalizador 59		3	3,1	3,2	3,3	-
"	29	3,0	3,3	-	-	1
"	14	1,2	-	-	-	0,5

En las figuras 1 y 2 se dan las isothermas de adsorción para los catalizadores 59, 29 y 14 realizadas entre 22 y 500 °C. A 100 y 200 °C las isothermas correspondientes al catalizador 29 coinciden. Las isóbaras se representan en la figura 3. El modelo de Langmuir refleja de manera satisfactoria el comportamiento de los sistemas estudiados. En las figuras 4, 5 y 6 se representan las transformadas lineales. En la tabla 1 se recogen los recubrimientos correspondientes a la monocapa; en todos los casos, los valores de C_{AM} son inferiores al número de átomos metálicos por gramo de adsorbente.

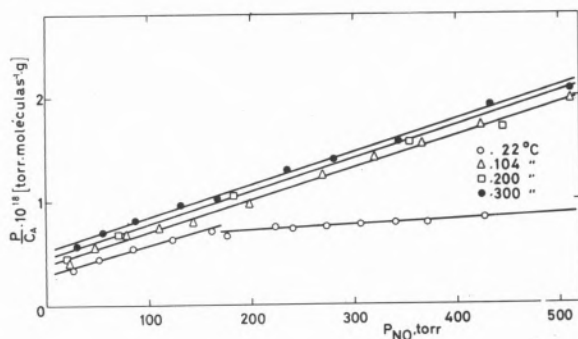


Fig. 4

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 59

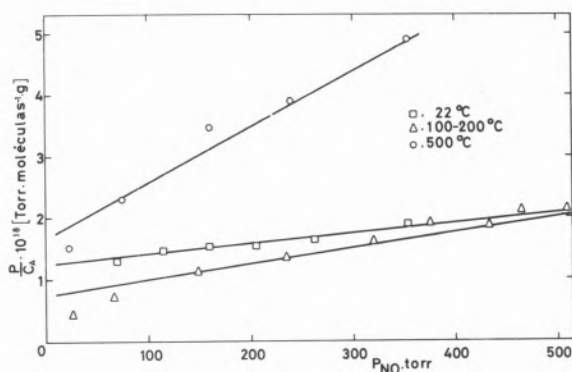


Fig. 5

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 29

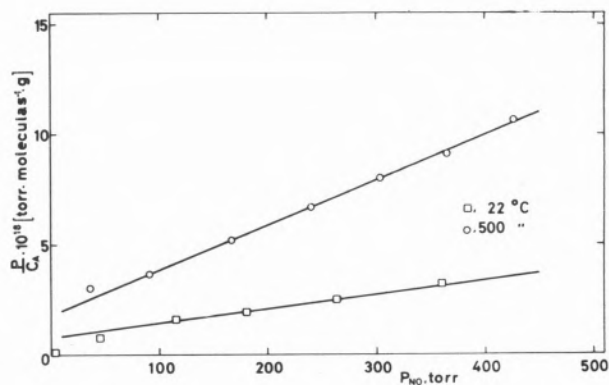


Fig. 6

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 14

En la tabla 2 se resumen las características de las bandas halladas, después de la adsorción de NO a 350 °C sobre las tres muestras. Los espectros de fondo presentan bandas definidas en la región 4000-3500 cm⁻¹ (3695 y 3560 cm⁻¹ para el catalizador 59; 3765, 3680 y 3660 cm⁻¹ para el catalizador 29 y 3755, 3705 y 3680 cm⁻¹ para el catalizador 14) que son muy anchas cuando la temperatura de desgasificación es baja y corresponden al agua molecular adsorbida sobre la superficie. A medida que se eleva la temperatura de desgasificación, las bandas se hacen menos intensas pero más definidas y corresponden a grupos hidroxilo enlazados a la red del sólido con diferentes grados de coordinación.

Tabla 2

NO-Catalizador 59				NO-Catalizador 29				NO-Catalizador 14			
Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie	Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie	Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie
2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina	2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina	2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina
1895	Débil	Ambiente	ON-M(NO ⁺)	1870	Débil	Ambiente	ON-M(NO ⁺)	1860	Débil	Ambiente	ON-M(NO ⁺)
1750	"	Ambiente	ON-M(NO ⁺)	1725	"	"	"	1725	"	"	"
1625	Fuerte	550 °C	OM	1615	Fuerte	400 °C	OM				
1590	"	550 °C	OM	1585	"	550 °C	OM	1580	Fuerte	400 °C	OM
1530	"	550 °C	OM	1555	"	550 °C	OM				
1300	Fuerte	550 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)	1290	Fuerte	200 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)	1420	Débil	400 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)
1270	"	550 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)	1250	"	550 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)	1320	"	200 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)
								1210	"	300 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)
								1040	"	400 °C	Nitrogrupos (NO ⁺)

4. DISCUSION

En el sistema NO-catalizador 59, la isóbara, fig. 3a, presenta dos tramos descendentes correspondientes a dos procesos de adsorción

diferentes, el primero de los cuales, situado entre 22 y 200 °C, puede estar asociado con adsorción física, posible responsable del curso siempre creciente de la isoterma a 22 °C. La transformada a esta temperatura, fig. 4, está compuesta de dos tramos con pendientes definidas, cuyo punto de corte se sitúa a 150 Torr. La primera parte es paralela a las líneas correspondientes a 104, 200 y 300 °C, con una cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa, CAM, de $3.2 \cdot 10^{20}$ moléculas/g, (tabla 1), constante para todas las temperaturas. La pendiente de la segunda parte da lugar a un valor de CAM anormalmente alto y que puede dar cuenta de cierta adsorción física que sigue a la quimisorción inicial.

En el sistema NO-catalizador 29, la isóbara, fig. 3b, presenta solo una rama descendente situada entre 150 y 500 °C. Ello indica que la zona de adsorción física o quimisorción poco activada se sitúa en una zona de temperatura inferior a la correspondiente al sistema NO-catalizador 59. La cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa (tabla 1) disminuye al aumentar la temperatura de $3 \cdot 10^{20}$ moléculas de NO/g a 22 °C a $1 \cdot 10^{20}$ a 500 °C. Para el sistema NO-catalizador 14, CAM, también disminuye con temperatura creciente.

Los catalizadores 59 y 29 presentan propiedades de adsorción comparables; la adsorción observada sobre el catalizador 14 es notablemente inferior, de acuerdo con la reducida actividad de este sólido para la reducción de NO. El catalizador 59, con un contenido en CuO del 9 %, es más activo que el catalizador 29, con un 4,7 % de NiO. Mientras que el calor de quimisorción de NO sobre CuO es de 5,1 kcal/mol, sobre NiO es sensiblemente mayor, 8,6 kcal/mol (5) y por tanto menos apto para que sobre su superficie tenga lugar una adsorción labil y desorción rápida de productos.

Los espectros IR obtenidos se pueden dividir en cuatro regiones de frecuencias (tabla 2); 2300–2000, 2000–1700, 1700–1500 y 1500–1000 cm^{-1} . Para los tres sistemas aparece una banda a 2225 cm^{-1} que se elimina por desgasificación a temperatura ambiente, atribuida a la especie NO_{ads}^+ formada por interacción del NO con oxígeno del alúmina, seguida por la disociación del dímero $(\text{NO}_2)_2$ (9). Las bandas situadas entre 2000 y 1700 cm^{-1} son debidas a interacciones del NO con átomos metálicos superficiales (9, 10). El NiO, con poca capacidad para aceptar electrones, forma enlaces dativos con el monóxido de nitrógeno y la frecuencia de la banda del gas adsorbido es menor que la de la molécula neutra (1876 cm^{-1}). A esta categoría (interacción Ni-NO) pertenecen las bandas a 1750 cm^{-1} del NO adsorbido sobre el catalizador 59, a 1870 cm^{-1} del NO sobre el catalizador 29, y a 1860 y 1725 cm^{-1} del NO sobre el catalizador 14. Por ser el cobre más ácido, mejor aceptor de electrones, la banda a 1895 cm^{-1} del NO adsorbido sobre el catalizador 59 que se elimina a la misma temperatura que las mencionadas anteriormente — temperatura ambiente — aparece desplazada hacia frecuencias más altas.

La región espectral 1700–800 cm^{-1} corresponde a frecuencias vibracionales de nitrato, nitrito y nitrocomplejos, productos de la reacción del NO con oxígeno superficial. Para NO adsorbido sobre NiO Pozdnyakov y Filimonov (9) encuentran bandas a 1560, 1520 y 1030 cm^{-1} que atribuyen a nitratos bidentados y a 1220 cm^{-1} originada por un nitrocomplejo. London y Bell (11) encuentran, para NO adsorbido sobre CuO soportado sobre sílice, bandas entre 1600 y 1500 cm^{-1} que atribuyen a estructuras nitrato y nitrito. Peri (10) no observa la aparición de bandas de NO adsorbido sobre Cr_2O_3 soportado sobre alúmina a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} . Terenin y Roev (12) indican que la frecuencia de

vibración del grupo NO se sitúa entre 1000 y 1200 cm^{-1} .

En nuestro caso, la asignación de bandas a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} es de gran complejidad; la interacción simultánea de la molécula de NO con dos óxidos metálicos da lugar a bandas anchas, solapadas, de difícil resolución. El NO adsorbido sobre el catalizador 59, de Cu-Ni, produce tres bandas solapadas a 1625, 1590 y 1530 cm^{-1} y a frecuencias más bajas a 1300 y 1270 cm^{-1} que también solapan (tabla 2). El NO adsorbido sobre el catalizador 29, de Ni-Cu, presenta tres bandas solapadas en la región 1615–1555 cm^{-1} y dos a 1290 y 1250 también solapadas. La alta temperatura necesaria para conseguir la total eliminación de las bandas producidas en los dos sistemas anteriores, 400–500 °C, excepto la situada a 1290 cm^{-1} , eliminable a 200 °C, indica una fuerte interacción del NO con el oxígeno superficial de los óxidos con formación de compuestos estables. El NO adsorbido sobre el catalizador 14, de Cr-Ni, presenta varias bandas solapadas cuyo máximo se centra en 1580 cm^{-1} y otras a 1420, 1320, 1210 y 1040 cm^{-1} , eliminables por bombeo a temperaturas comprendidas entre 200 y 400 °C. A partir de datos procedentes de la bibliografía para óxidos simples, en la tabla 2 se dan los complejos superficiales correspondientes a las cuatro zonas de frecuencia sin que, en el momento presente, dada la complejidad de los sistemas estudiados, sea posible establecer de manera inequívoca, la naturaleza de las especies que corresponden a cada una de las bandas sin un estudio más detenido del comportamiento de estos óxidos mixtos.

Es generalmente aceptado que el NO se adsorbe por coordinación de la molécula a los iones metálicos superficiales en los óxidos simples (5). Las representaciones de Elovich en el sistema NO-NiO, con dos tramos lineales, frente a las más complicadas cuando se emplea CO como adsorbato, indican que el NO se adsorbe en forma lineal (3). En los datos de espectroscopía IR encontrados en la bibliografía se observa que los óxidos de metales de transición dan lugar a especies que provienen de interacciones del NO con oxígeno de la red del óxido, aunque los compuestos superficiales predominantes son los producidos por interacciones del NO con el metal. Sin embargo, en los óxidos mixtos estudiados, las bandas de mayor intensidad han sido las situadas a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} y por tanto las especies predominantes son las originadas por interacciones NO-O que dan lugar a compuestos eliminables solo a temperaturas altas. Las bandas de frecuencias entre 1700 y 2000 cm^{-1} son producidas por compuestos superficiales lábiles, NO-metal. Teniendo en cuenta este hecho; el que las energías de disociación del enlace M-N, en los complejos superficiales M-NO (M, átomo metálico), son más pequeñas para los últimos miembros de la primera serie de transición, Cu y Ni (13) y que los catalizadores 59 y 29 (óxidos de cobre y níquel) son mejores catalizadores que el 14 (óxidos de cromo y níquel), parece razonable pensar que los iones metálicos juegan un papel importante en la reducción catalítica del NO.

BIBLIOGRAFIA

1. CEBALLOS, A., PAJARES, J. A. y RUIZ PANIEGO, A., *An. Quím.*, 71, 217 (1975).
2. OTTO, K. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 14, 226 (1969).
3. GANDHI, H. S. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 24, 241 (1972).
4. GANDHI, H. S. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 28, 1 (1973).
5. SHELEF, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 11, 1 (1975).
6. WINTER, E. R. S., *J. Catal.*, 22, 158 (1971).

7. OTTO, K., SHELEF, M. y KUMMER, J. T., Z. Phys. Chem. N. F., 72, 316 (1970); OTTO, K. y SHELEF, M., J. Catal., 35, 460 (1974).
8. HAIR, M. L., «Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry», Marcel Dekker Inc., N. Y. (1967).
9. POZDNYAKOV, D. V. y FILIMONOV, V. N., Adv. in Molec. Relax. Proces., 5, 55 (1973).
10. PERI, J. B., J. Phys. Chem., 78, 588 (1974).
11. LONDON, J. W. y BELL, A. T., J. Catal., 31, 32 (1973).
12. TERENCEIN, A. y ROEV, L., Actes du 2^{eme} Congrès International de Catalyse, 111, 2183, Paris (1960).
13. ROEV, L. M. y ZASUKHA, V. A., Teor. Eksp. Khim., 6, 614 (1970).

ABSTRACT

NO adsorption, between 22 and 500 °C, on three catalysts used in the reduction of this oxide: catalyst 59, with 9.01 % CuO and 0.90 % NiO; catalyst 29, with 4.74 % NiO and 0.47 % CuO; and catalyst 14 with 6.09 % Cr₂O₃ and 3.00 % NiO, all of them supported on γ -alumina was studied. The experimental results are best described by the Langmuir model. Adsorbed NO produces bands at the following frequencies: 1895, 1750, 1625, 1590, 1530, 1300 and 1270 cm⁻¹ on catalyst 59; 1870, 1615, 1585, 1555, 1290 and 1250 cm⁻¹, on catalyst 29; and 1860, 1725, 1580, 1420, 1320, 1210 and 1040 cm⁻¹ on catalyst 14. The bands exhibiting bigger intensities are situated at frequencies lower than 1700 cm⁻¹; therefore the predominant species are those arisen from interactions NO-O.

DISCUSION

J. GARCIA DE LA BANDA: Si yo he entendido bien los datos expuestos pudiera haber una cierta contradicción entre estos y la conclusión de ser la especie adsorbida como Me-NO la responsable del proceso catalítico de reducción.

Esta posible contradicción se basa en las temperaturas a que se han medido las adsorciones y la temperatura de reacción, mucho más alta, en la que cabría esperar una concentración relativa de NO - Me casi nula.

Podría comentar un poco más este punto ?

L. GONZALEZ T.: La concentración de la especie Me-NO será evidentemente menor a la temperatura de la reacción de reducción por ser ésta superior a la temperatura de adsorción. Sin embargo es difícil pensar que compuestos tan estables como los producidos por interacciones O-NO participen en la reacción catalítica. Más plausible es la posibilidad de que especies del tipo indicado, Me-NO, existentes en pequeña proporción pero de enlace muy lábil, sean las que jueguen un papel importante.