

Fernando E. Vallejos-Burgos  
Proyecto de Tesis Doctoral

# TRANSFERENCIA DE OXÍGENO EN CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS EN CARBONO

Profesores Patrocinantes:

Ljubiša R. Radović  
Alfredo Gordon S.  
Ximena García C.

Profesores Comisión:

Gina Pecchi  
Néstor Escalona

# Antecedentes

- Emisiones de NO<sub>x</sub>  
(especialmente en motores diesel, en presencia de O<sub>2</sub>)



# ¿Por qué los NOx son malos?

- Parte importante de los contaminantes del aire
- Lluvia ácida
- Calentamiento global del planeta
- Deterioran la calidad del agua



# ¿Cómo lo vamos a solucionar?

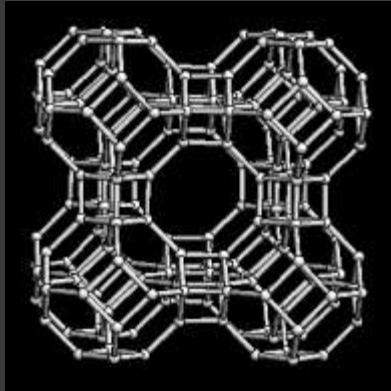
- Reduciéndolos a gases menos nocivos (óxidos de carbono)
- DESCOMPONIÉNDOLOS:
  - $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
  - Rol de la transferencia de oxígeno (oxygen spillover)

# V y dV de las soluciones actuales

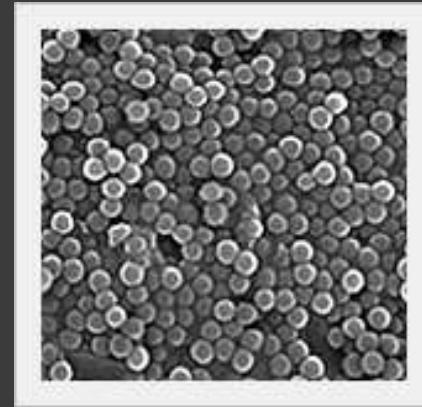
Enfoque	Desventajas	Ventajas
Reducción catalítica de NO con CO sobre TWC	Inefectiva en condiciones oxidantes / envenenamiento por azufre	Remoción simultánea de CO, NO e HC
SCR con NH <sub>3</sub>	<b>Manejo y almacenamiento NH<sub>3</sub> / sistemas especiales para evitar 'ammonia slip'</b>	<b>Alta eficiencia en remoción de NO en presencia de O<sub>2</sub></b>
SCR con HC	Se necesita mejorar la selectividad / 'HC slip'	Potencial en remoción de NO / eficiente en presencia de O <sub>2</sub>
Descomposición directa (perovskitas, Cu-ZSM-5, Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Baja actividad / SO<sub>2</sub> / dificultad de desorber el O<sub>2</sub></b>	<b>Inofensiva, forma N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> / no usa agentes reductores</b>

# Marco teórico/técnico y avances recientes

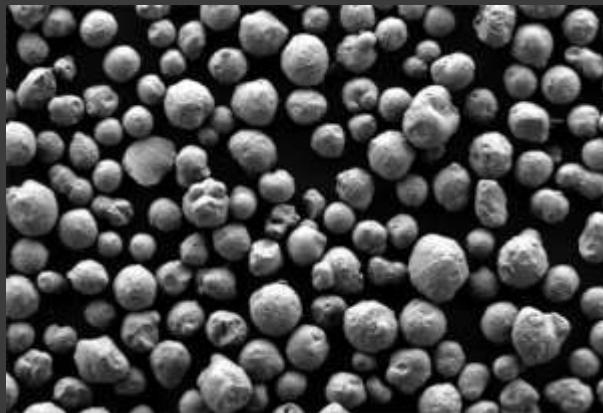
# Soportes para catalizadores



Zeolitas



Sílica

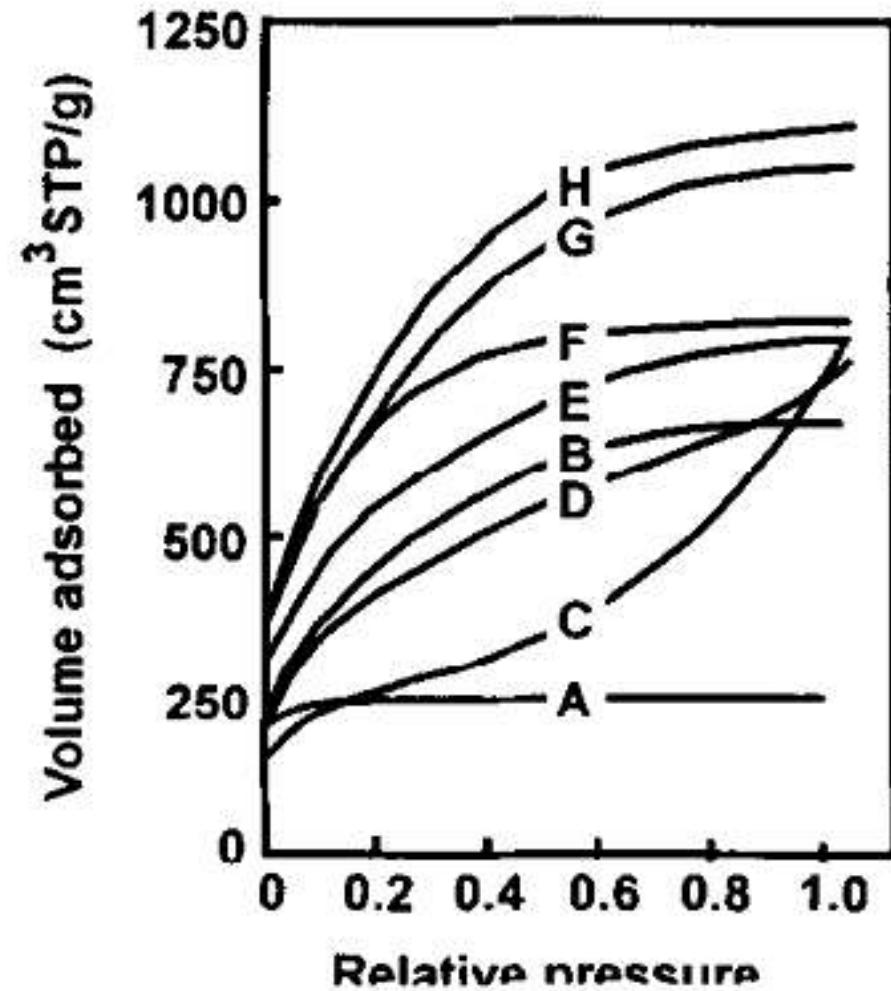
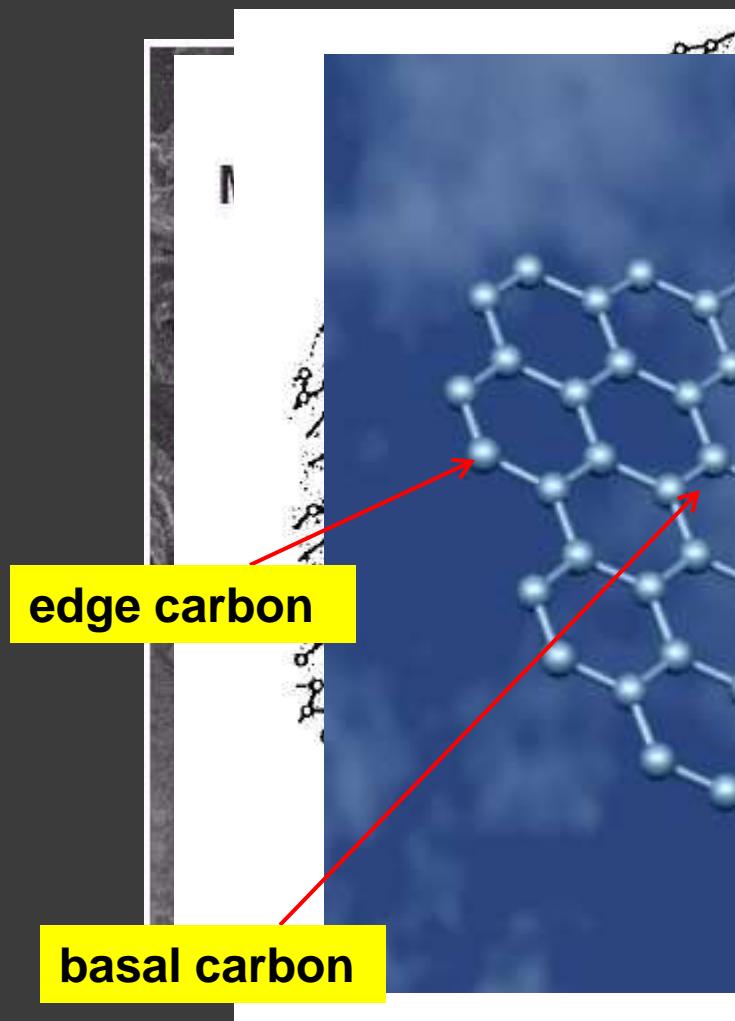


Alúmina



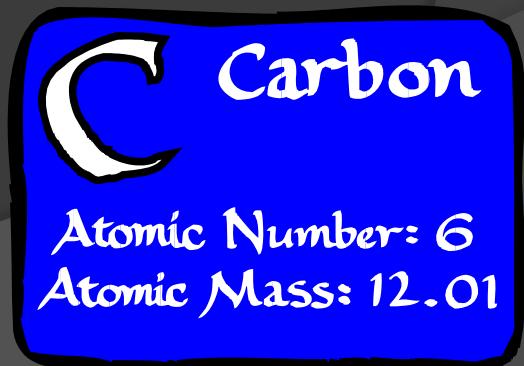
Carbón activado

# Estructura textural del carbono



# Carbono como soporte

- Resistente a medios ácidos y básicos
- Estable a altas T°
- Estructura porosa modificable
- Barato



Rodriguez-Reinoso, F. (1998). "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis." Carbon 36(3): 159-175.

# Posibles funciones del carbono

- Soporte estructural

- Agente reductor

- $C_f + 2NO \rightarrow N_2 + CO_2$
- $C_f + NO \rightarrow (1/2)N_2 + CO$

- Catalizador!

- $2C_f + 2NO \rightarrow N_2 + O_2$

# Descomposición de NO (1981)

## 500 °C

TABLE 1.—CATALYTIC DECOMPOSITION OF NO OVER CuNaY-69 AT VARIOUS CONTACT TIMES<sup>a</sup>

contact time <sup>b</sup> /g (cat) s cm <sup>-3</sup> (gas)	catalyst weight /g	flow rate /cm <sup>3</sup> (s.t.p.) min <sup>-1</sup>	conversion (%)		
			of NO	to N <sub>2</sub>	to O <sub>2</sub>
0.6	0.36	35.4	16.5	8.8	trace
1.3	0.79	35.2	27.8	15.9	trace
4.0	2.33	34.0	58.0	29.0	0.5
7.8	3.22	25.0	88.5	42.0	5.0
10.9	3.56	19.6	99.0	49.2	8.3

## CONCLUSIONS

Cu<sup>II</sup> ion-exchanged Y-type zeolites exhibit high catalytic activities for the decomposition of NO without deterioration. This indicates new horizons for the removal of NO without using reducing agents.

Iwamoto, M., S. Yokoo, K. Sakai y S. Kagawa (1981). "Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged, Y-type zeolites." *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*(77): 1629 - 1638.

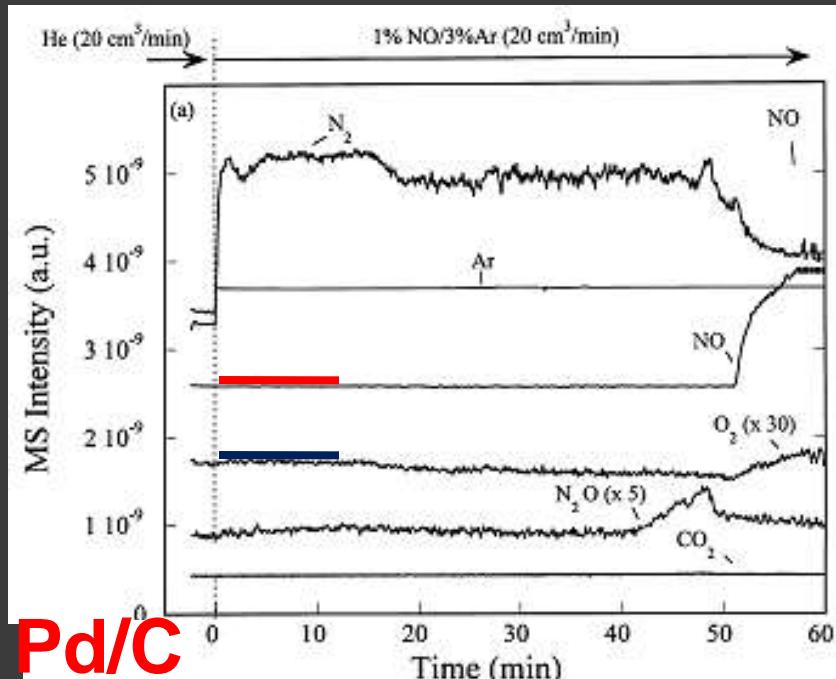
# Descomposición de NO (2000)

In situ infrared study of catalytic decomposition of NO on carbon-supported Rh and Pd catalysts

400 °C

K. Almusaiter, R. Krishnamurthy, S.S.C. Chuang \*

Department of Chemical Engineering, The University of Akron, Akron, OH 44325-3906, USA



decomposition have revealed that the low activity of the catalysts is due to their inability to desorb oxygen produced from NO dissociation [8,10]. Oxygen

ferred from Table 2 that the carbon-supported catalysts have the ability to uptake more oxygen than alumina-supported catalysts. Comparison of the

or Pd) remains on the surface [10,23,24]. Unless the catalyst has the ability to desorb oxygen, S–O from reaction (1) will accumulate on the surface and blocks the sites for NO dissociation resulting in the increase in the surface coverage of the IR-observable species (active and spectator adsorbate).

bine for desorption as molecular oxygen. The difference in Pd/C and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in oxygen desorption could be due to dispersion of metal particles (Table 2) or metal–support interaction. Lack of detailed structural surface information does not allow elucidation of the role of metal–support interaction in the oxygen desorption.

Almusaiter, K., R. Krishnamurthy y S. S. C. Chuang. Infrared study of catalytic decomposition of NO on carbon-supported Rh and Pd catalysts. *Catalysis Today* 55(3): 291-299.

# Trabajo adelantado

# Artículo publicado!



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



Catalysis Today 123 (2007) 208–217



CATALYSIS  
TODAY

[www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)

## Preparation and characterization of inexpensive heterogeneous catalysts for air pollution control: Two case studies

Shigenori Utsumi<sup>a</sup>, Fernando E. Vallejos-Burgos<sup>a</sup>, Claudia M. Campos<sup>b</sup>, Ximena García<sup>a</sup>, Alfredo L. Gordon<sup>a</sup>, Gina Pecchi<sup>b,\*</sup>, Ljubisa R. Radovic<sup>a,c,\*\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Concepción, Chile

<sup>b</sup>Department of Physical Chemistry, University of Concepción, Concepción, Chile

<sup>c</sup>Department of Energy and Geo-Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

Available online 17 January 2007

---

### Abstract

Relatively inexpensive heterogeneous catalysts for two reactions of great importance in air pollution control, NO reduction and VOC combustion, were prepared and characterized. Apart from their common practical goal and the frequent need for simultaneous removal of air pollutants, these reactions share a similar redox mechanism, in which the formulation of more effective catalysts requires an enhancement of oxygen transfer.

For NO reduction, supported catalysts were prepared by adding a metal (Cu, Co, K) using ion exchange (IE) and incipient wetness impregnation (IWI) to chars obtained from pyrolysis of a subbituminous coal. The effects of pyrolysis temperature, between 550 and 1000 °C, on selected catalyst characteristics (e.g., BET surface area, XRD spectrum, support reactivity in O<sub>2</sub>) are reported. For IE catalysts, the surface area increased in the presence of the metal while the porosity remained low (IWI catalysts). For the Cu/IE catalyst, the highest surface area was obtained at 700 °C.

# Resultados

Table 4  
Summary of properties of carbon-supported cobalt catalysts prepared at 550–1000 °C

	Co-C-IE-550	Co-C-IE-700	Co-C-IE-850	Co-C-IE-1000	Co-C-IWI-550	Co-C-IWI-700	Co-C-IWI-850	Co-C-IWI-1000
Co content (wt.%)	6.71	7.28	7.33	7.47	1.71	1.83	1.76	1.77
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	268	337	122	<10	48	69	15	16
Ignition temperature (°C)	323	303	343	441	404	446	477	495
NO reactivity <sup>a</sup> (°C)	482	466	610	699	610	564	684	624

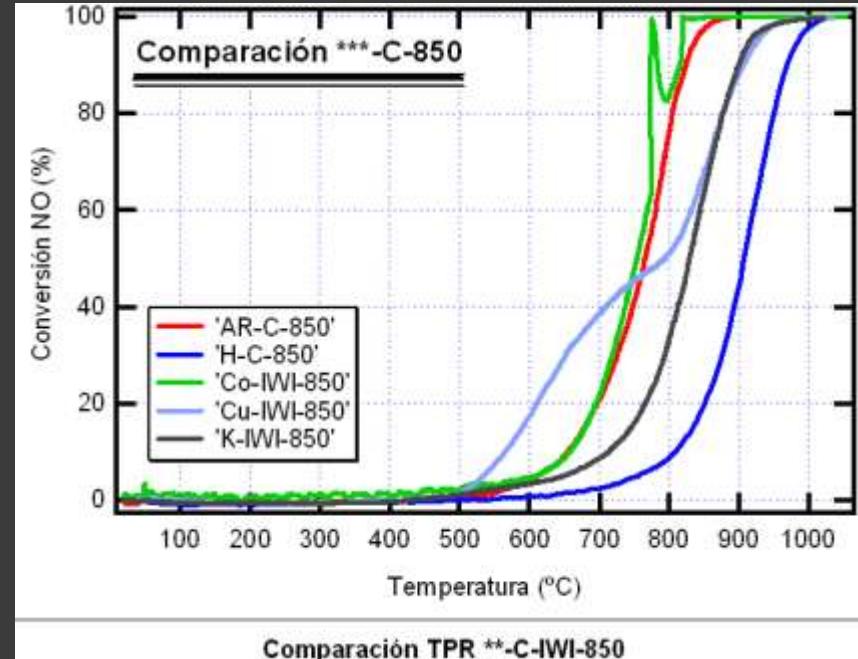
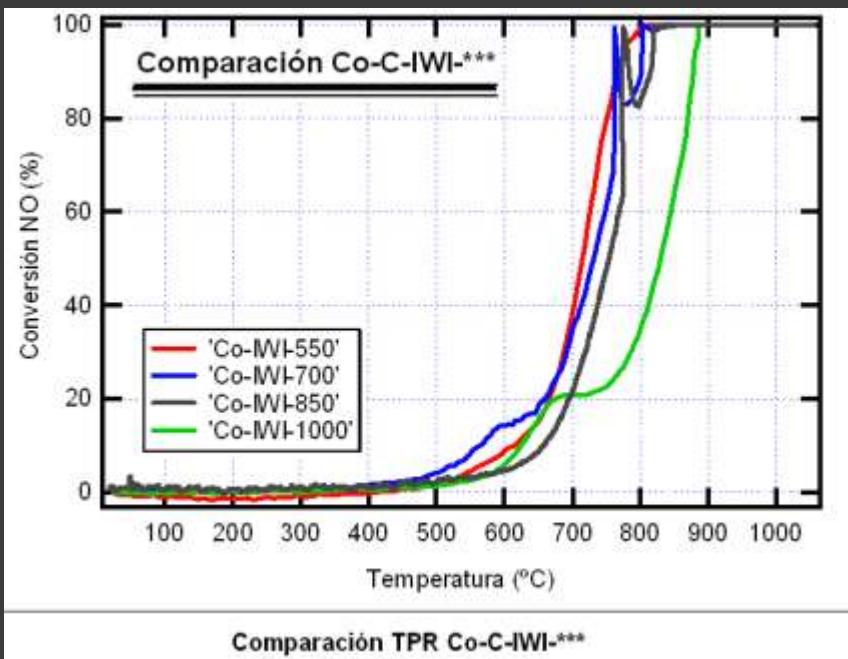
<sup>a</sup> Temperature at 10% NO conversion, determined in a 12-mm reactor.

Ion Exchange

Incipient  
Wetness

- Temperatura de ignición:
  - IE:  $T_{ign} \propto$  BET S.A.
  - IWI:  $T_{ign} \propto$  HTT

# Resultados



Tº Pirólisis

Catalizadores

# Conclusiones (2006)

- Todavía no se logró alta actividad de los catalizadores
- Dirección de posteriores mejoras:
  - Diferencias IE vs. IWI
  - Efecto de HTT
  - Importancia de redox (transferencia de O)
- Estudiar la adición de una etapa intermedia de activación (mejorar contacto catalizador/soporte (reductor))

Utsumi, S., Vallejos-Burgos, F., García, X. A., Gordon, A. L. y Radovic, L. R. (2006). "Preparación y caracterización de catalizadores de bajo costo para la reducción de NO." Presentado en IV Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Santiago, Chile.

# Hipótesis de trabajo

# Hipótesis de trabajo (práctica)

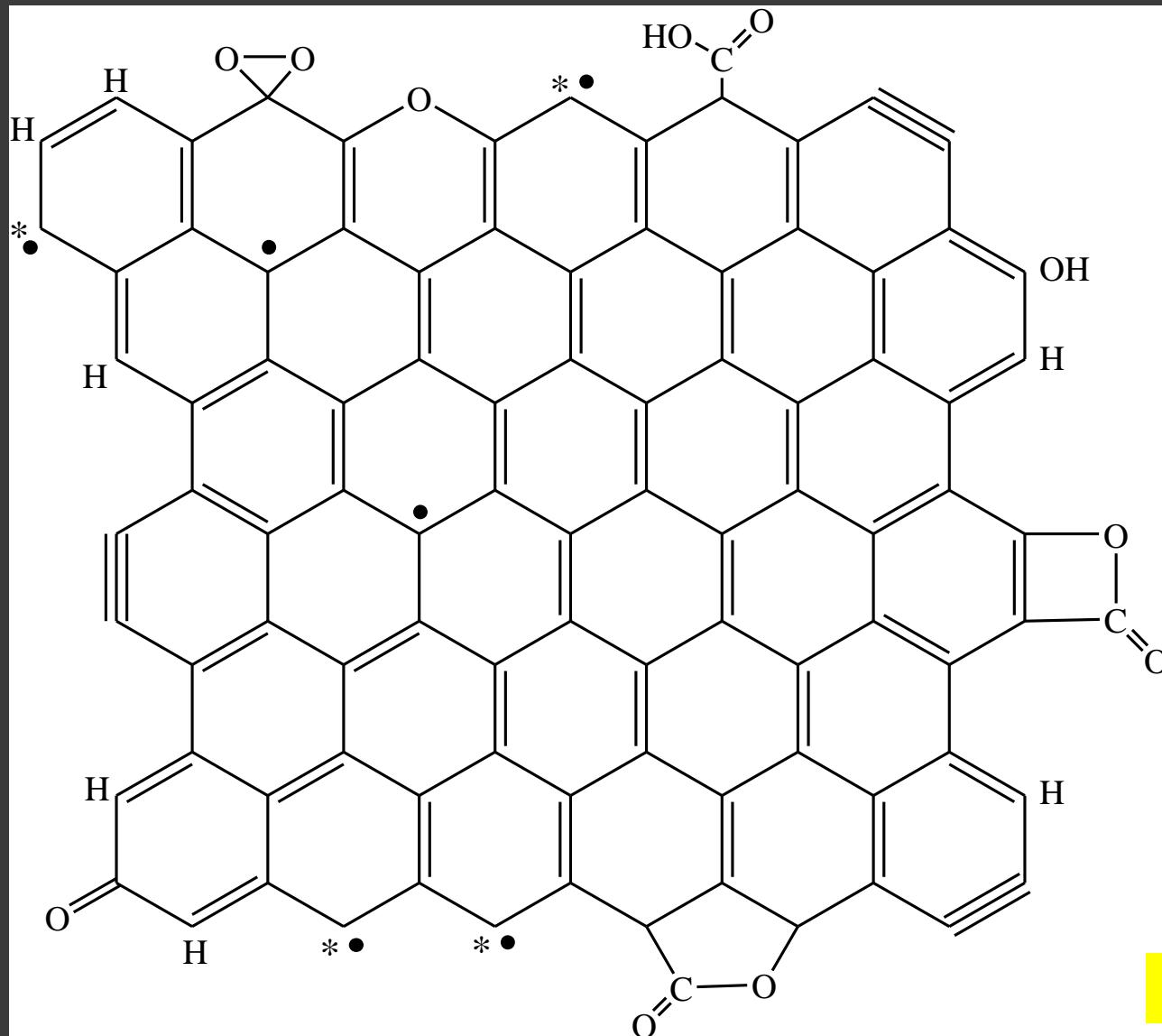
- Materias primas baratas y abundantes, como carbones minerales de bajo rango, se pueden convertir en materiales carbonosos de alto valor agregado si se seleccionan cuidadosamente las condiciones para su proceso de carbonización, activación e impregnación.

# Hipótesis de trabajo (fundamental)

La eficiencia del catalizador en la reducción/descomposición de NO se puede aumentar al optimizar la transferencia de oxígeno desde el reactivo en la fase gaseosa (NO), a través de la superficie (C—O), hacia el producto, ( $\text{CO}_2$  u  $\text{O}_2$ ):

Mientras más fácil sea esta transferencia, menor será la temperatura de reacción y más probable será que la recombinación superficial de oxígeno ( $2\text{C—O} \rightarrow$  productos) resulte en  $2\text{C}_f + \text{O}_2$  que en  $\text{C}_f + \text{CO}_2$ .

## Summary of **current** understanding of **main features** of carbon surface chemistry:



**Version 3.1**

## “Conventional” amphoteric solids



vs.

## Unique proton-transfer character of carbons

*Origin of the negative charge:*  
Dissociated acidic functional groups

*Origin of the positive charge:*  
Some functional groups (e.g., pyrones)  
Delocalized  $\pi$  electrons (graphene layer)  
Carbene sites at graphene edges

# Oxygen Transfer Mechanism of Carbon Reactions

## (1)

- (i) Dissociation of O<sub>2</sub> (or CO<sub>2</sub> or NO or H<sub>2</sub>O) on carbon “reactive sites”

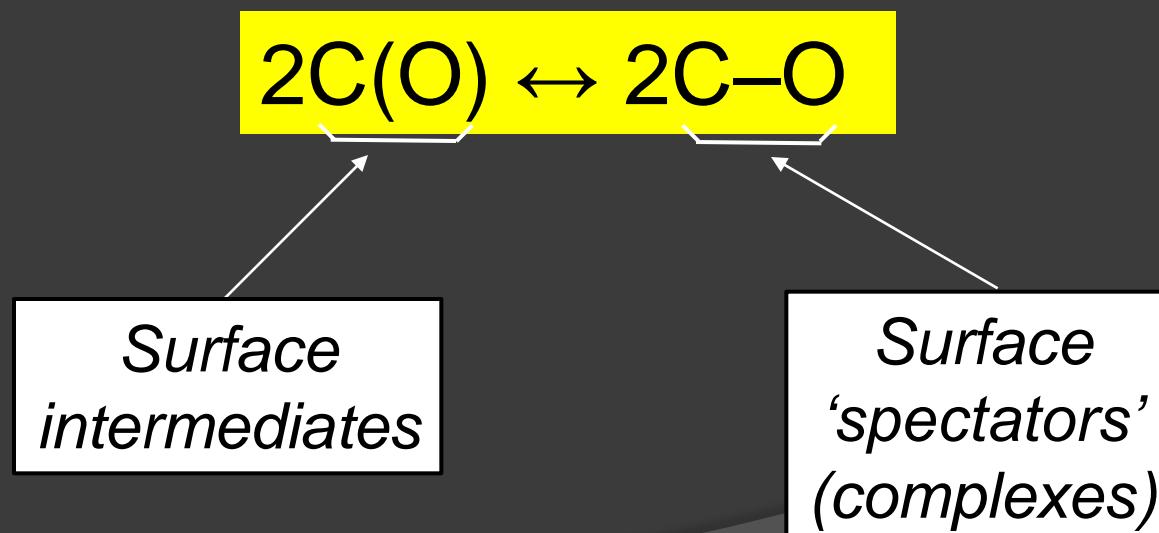


Reactive sites : ‘unsaturated’ carbon atoms, typically located at the edges of crystallites...

# Oxygen Transfer Mechanism of Carbon Reactions

## (2)

### (ii) Surface migration of oxygen



# A key paper for understanding structure/reactivity issues (not recognized enough)

Taylor and Walker, 15<sup>th</sup> Carbon Conf. (1981)

TABLE 1  
SURFACE AREAS AND OXYGEN CONTENTS OF CHARS GASIFIED TO  
VARIOUS BURN-OFFS

Sample Burn-off %	Surface Area		CO/CO <sub>2</sub> of desorption products	Oxygen on char wt %	Area Occupied by Oxygen Complex, m <sup>2</sup> /g	
	N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g			Initial Desorption	Second Desorption
16.5	1,145	1,366	8.7	8.4	262	48.0
35.2	1,375	1,067	7.2	16.0	500	43.2
50.4	976	955	5.6	18.7	571	43.7
71.6	462	414	3.7	21.9	686	42.6
89.1	246	249	3.7	21.6	675	39.7

- (1) Important to distinguish between spectators (stable complexes) and reaction intermediates on the carbon surface.
- (2) During reaction, have more surface oxygen than can account for by decorating all the graphene edges... **So, what is the role of the basal plane?**

# Oxygen Transfer Mechanism of Carbon Reactions

## (3)

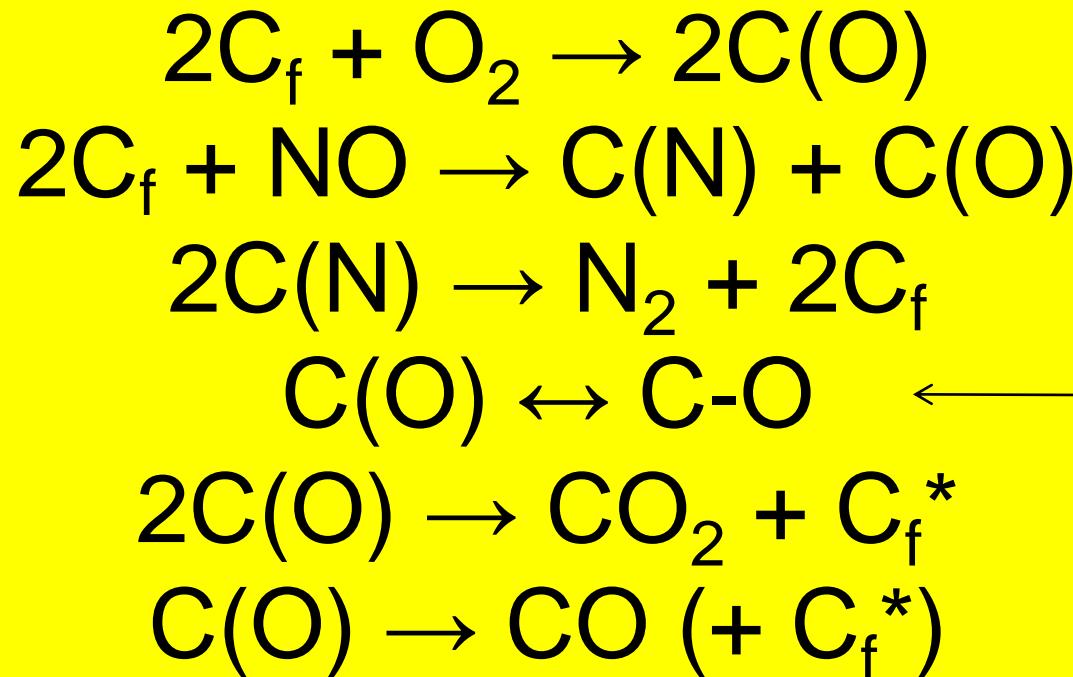
(iii) Desorption of CO and/or CO<sub>2</sub>



$$m=2\ (?) \quad n= 1\ (?)$$

Note: CO/CO<sub>2</sub> = f(T, [C(O)], [C-O], carbon structure)

# Removal of $\text{NO}_x$ : (oxygen transfer mechanism)



Key step!

## Key hypothesis

As oxygen surface coverage increases,  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 (\rightarrow \text{O}_2 ?!)$

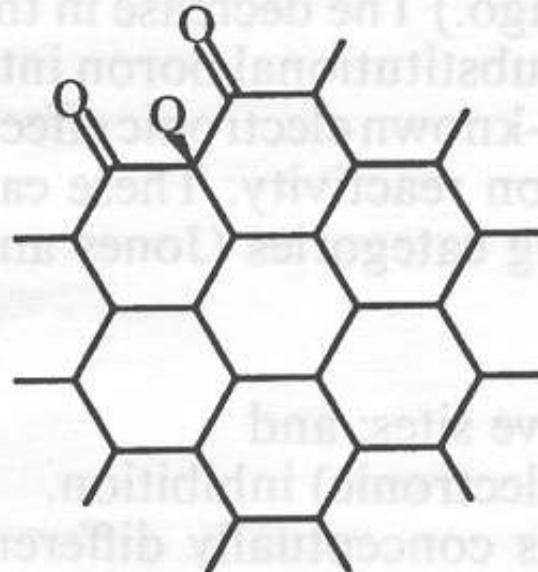
(And as catalyst dispersion and catalyst/carbon contact improve, oxygen can accumulate on the carbon surface... This will be pursued and tested using TPD!)

Oxygen transfer mechanism is also dominant in **catalytic** gasification reactions!

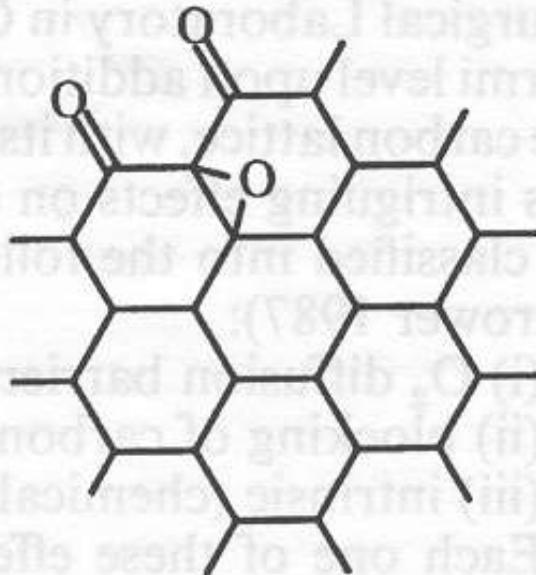


The basal plane is assumed to be involved in CO<sub>2</sub> (and O<sub>2</sub>?) formation...  
But how (exactly)?

“off-plane oxygen”



“epoxy oxygen”

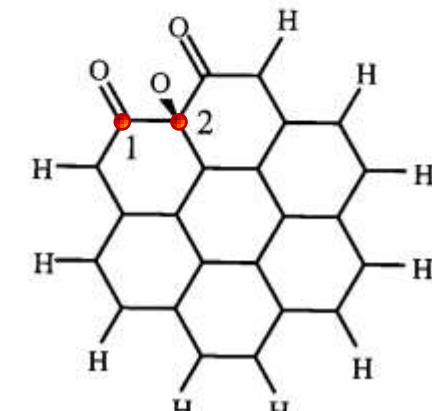
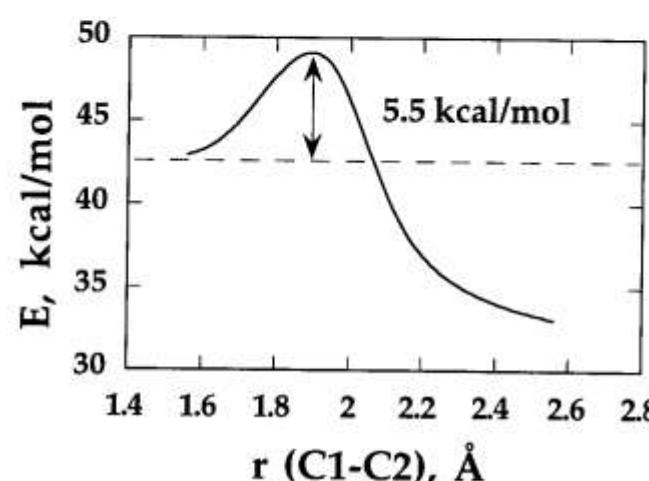
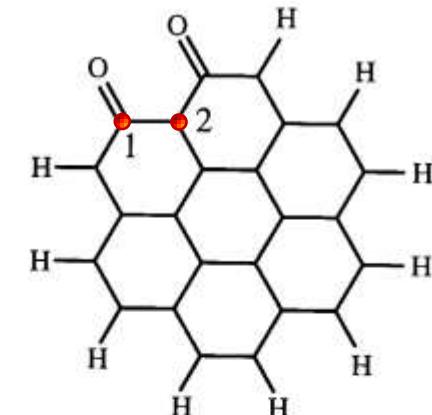
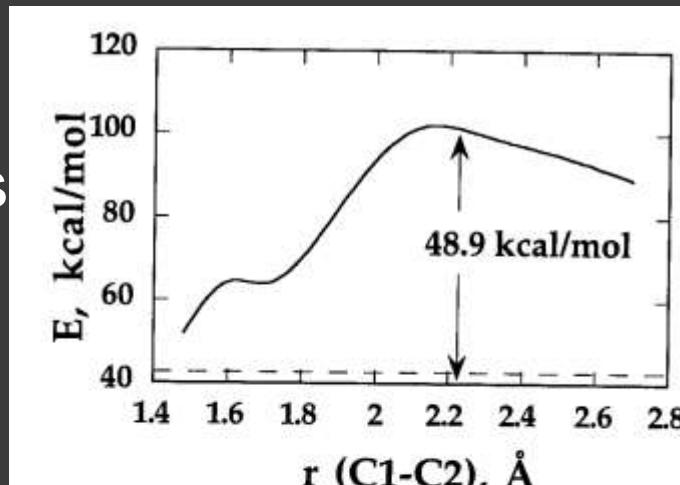


**Figure 4**

Schematic representation of a portion of a graphene layer illustrating the presence of dissociated (and desorbable) carbon–oxygen complexes at graphene edges as well as the presence of mobile (but undesorbable) surface oxygen within the layer.

# Confirmation of “induced heterogeneity”

- The stability of the C–C bond decreases (and thus the reactivity increases) as the quantity of edge C–O increases

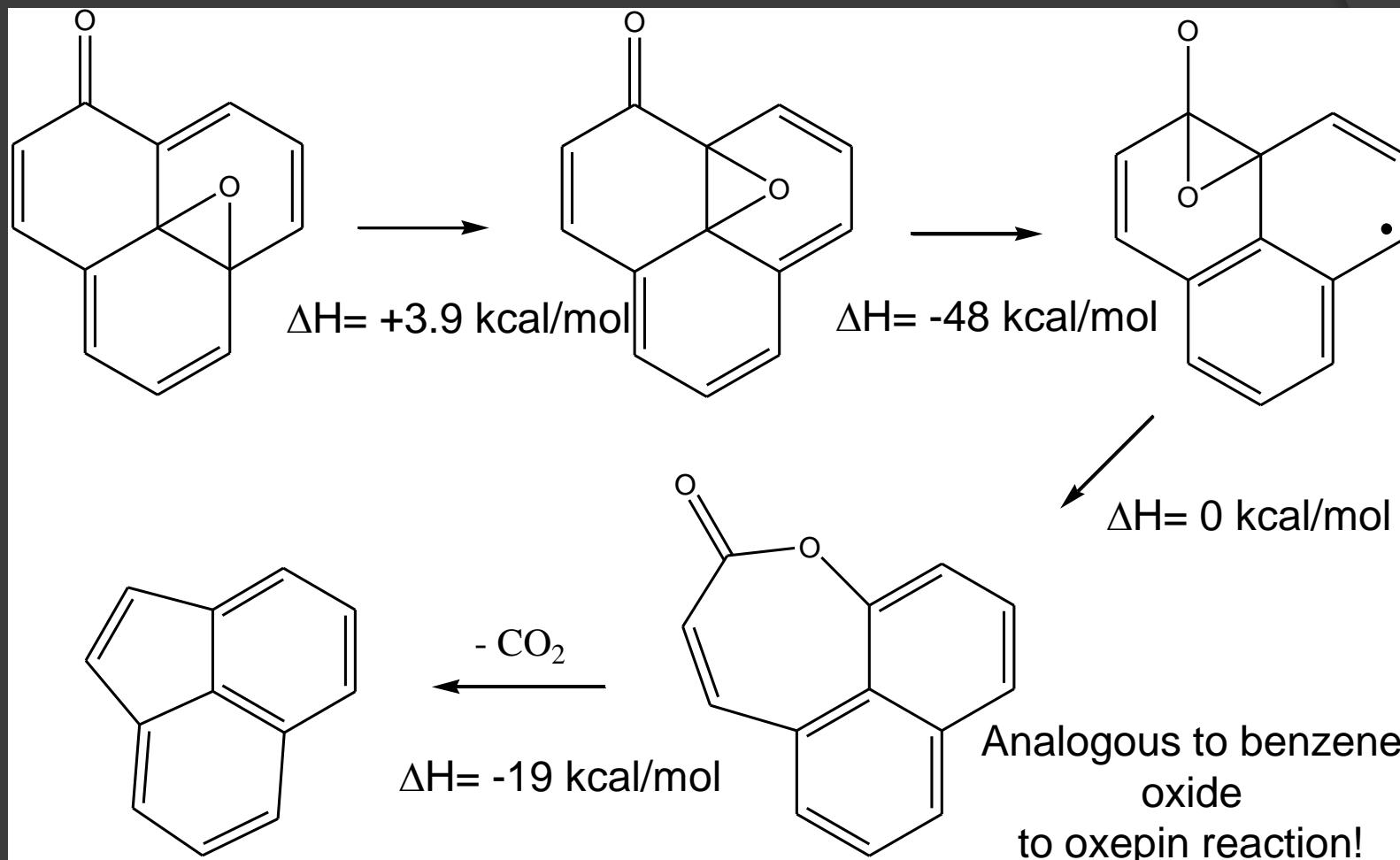


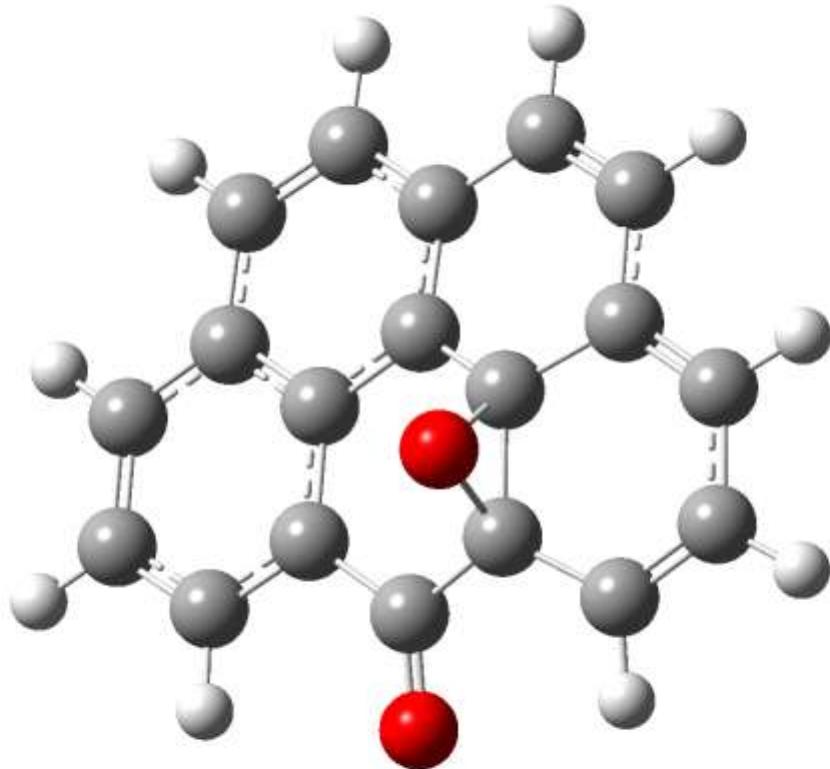
- The stability of the C–C bond decreases (and thus the reactivity increases) as the quantity of basal-plane C–O increases

c

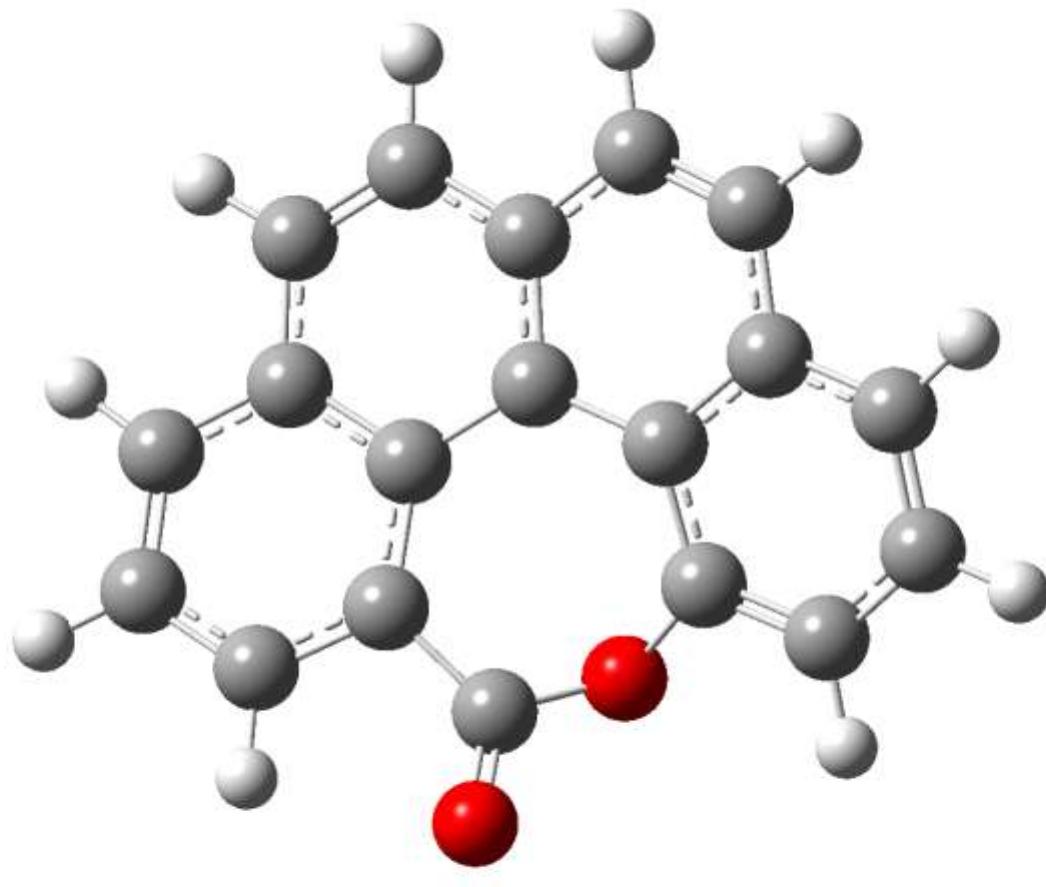
$c_I$

## Hypothetical route to $\text{CO}_2$ formation (with participation of basal-plane, epoxy-type oxygen)



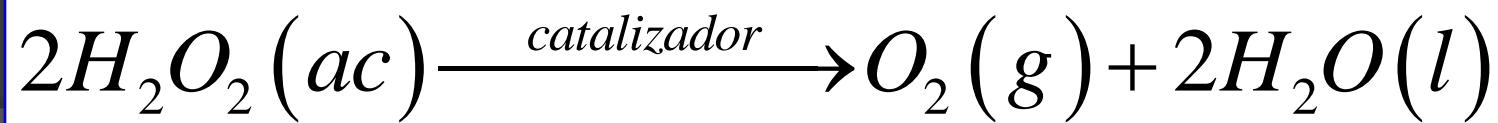
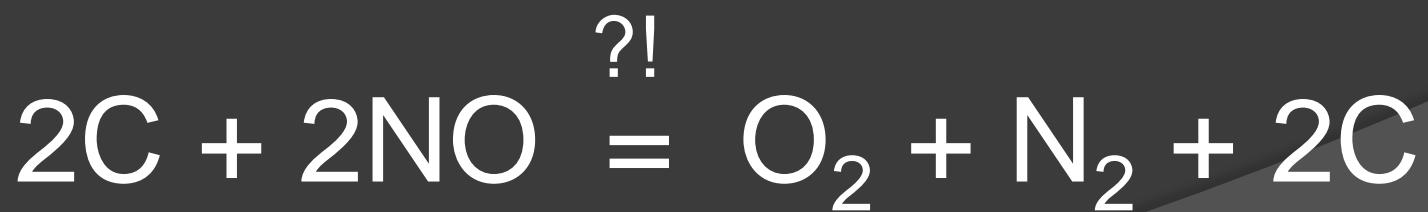
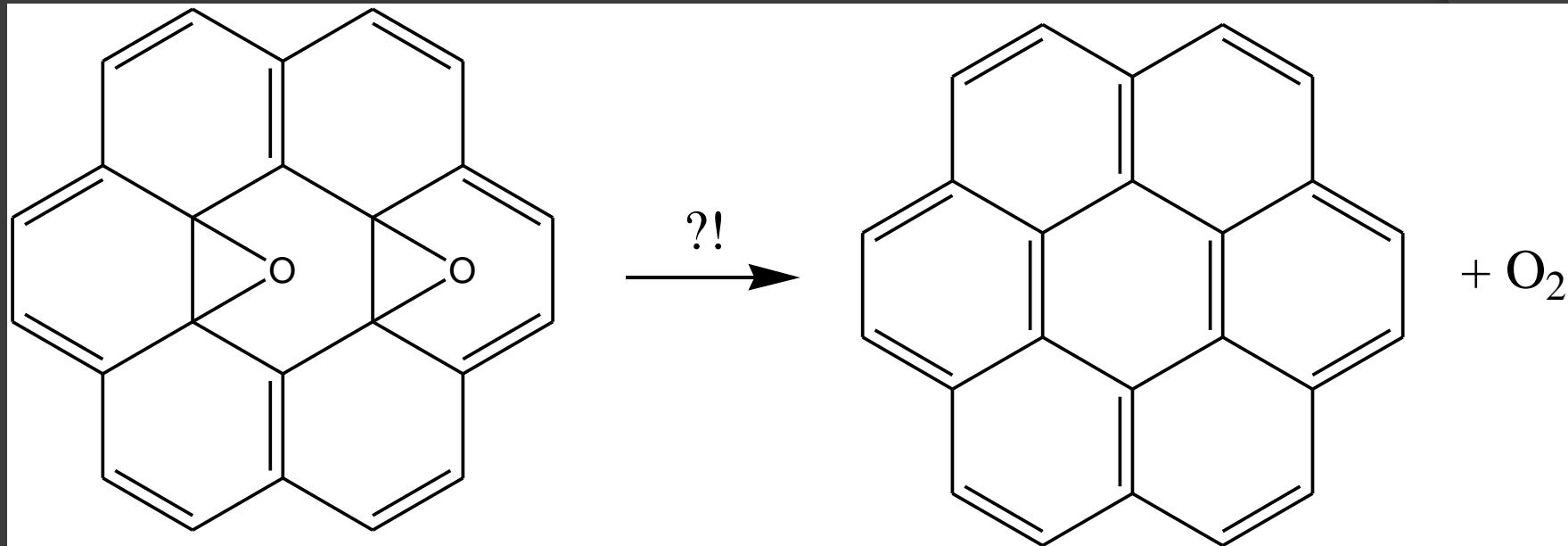


No “unzipping” when epoxy oxygen is within the basal plane!?



“Unzipping” occurs when epoxy oxygen reaches the edge!?

Hypothetical route to  $O_2$  formation  
(with participation of basal-plane, epoxy-type oxygen)



# Objetivos

# Objetivos: General

- Obtener catalizadores baratos, eficientes y de fácil preparación para descomponer el NO generado en reacciones de combustión.

# Objetivos: Específicos (1)

- Preparar materiales carbonosos con y sin aditivos metálicos mediante pirólisis y/o activación de carbón mineral de bajo rango
- Investigar los efectos de las condiciones de preparación de catalizadores metálicos soportados en materiales carbonosos sobre la actividad catalítica en reacciones de transferencia de oxígeno: gasificación en NO y descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$

# Objetivos: Específicos (y 2)

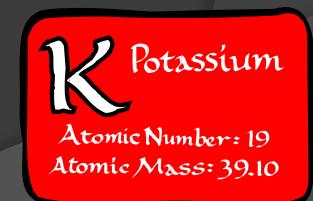
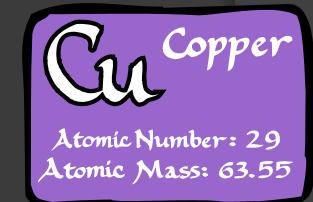
- Diseñar el método de preparación que dé origen a un catalizador carbonoso de actividad comparable a un catalizador tradicionalmente usado.
- Comparar los efectos catalíticos de aditivos representativos con las impurezas inorgánicas presentes en el carbón mineral y con la actividad del carbón desmineralizado.
- Estudiar la posibilidad de realizar transferencia de oxígeno interpartículas mediante la mezcla mecánica de los catalizadores actuales con catalizadores comerciales.

Preparación, caracterización y actividad catalítica

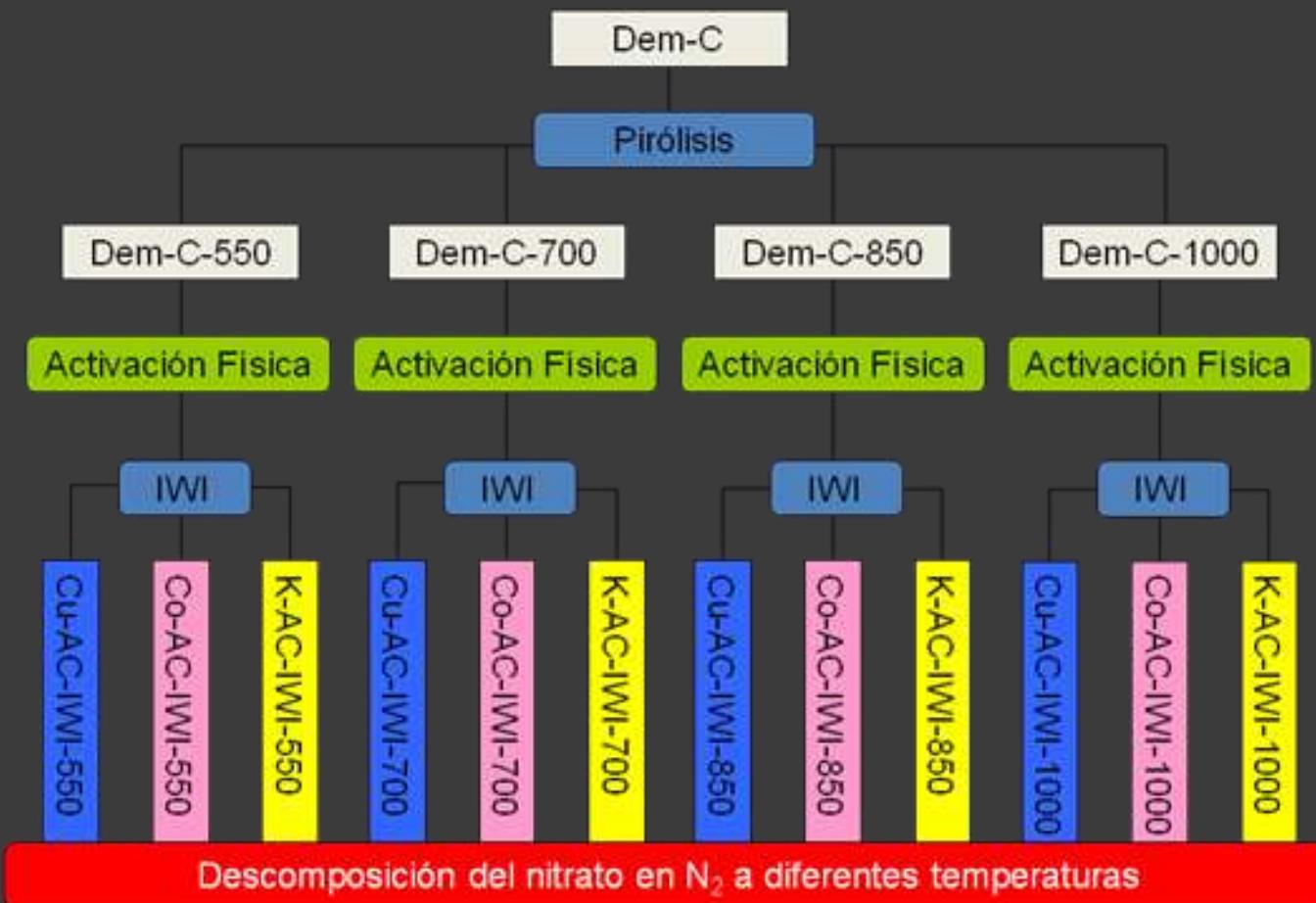
# Metodología

# Catalizadores metálicos

- **Co:** Representante de metales de transición
- **Cu:** Excelente catalizador para reacciones de transferencia de O
- **K:** Representante de álcalis

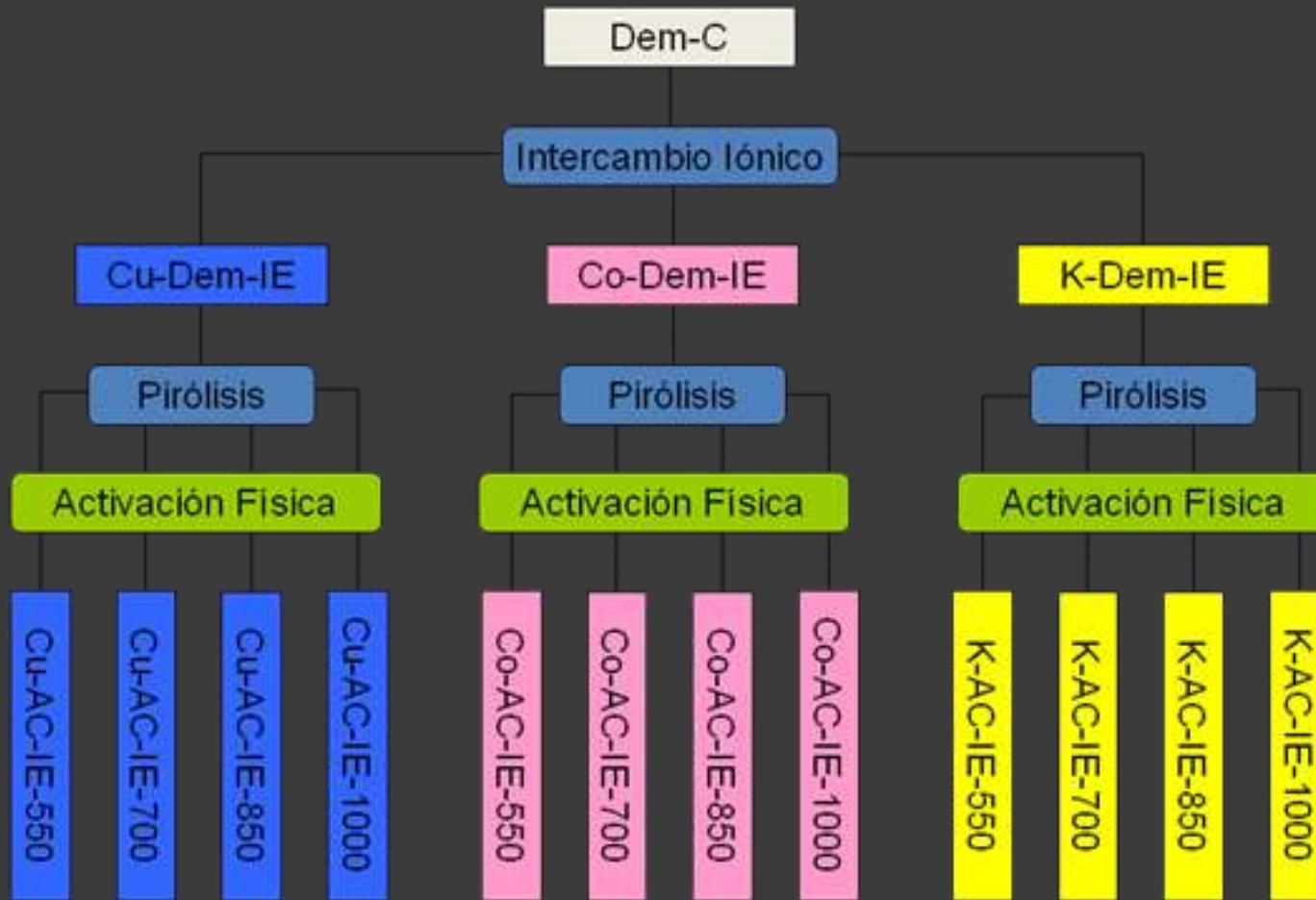


# Esquema de muestras (IWI)



Impregnación a humedad incipiente (IWI)

# Esquema de muestras (IE)

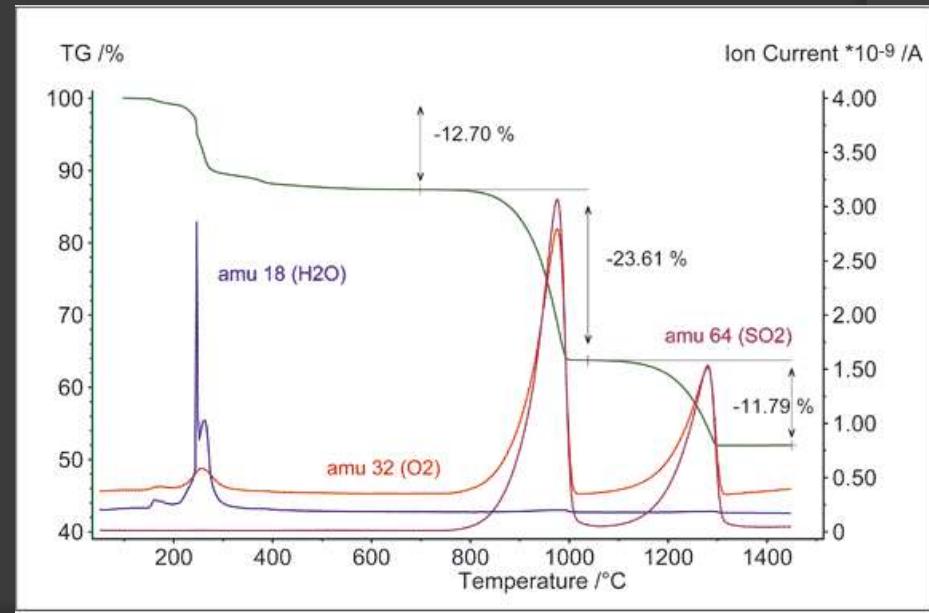


**Intercambio iónico (IE)**

# Caracterización: principal

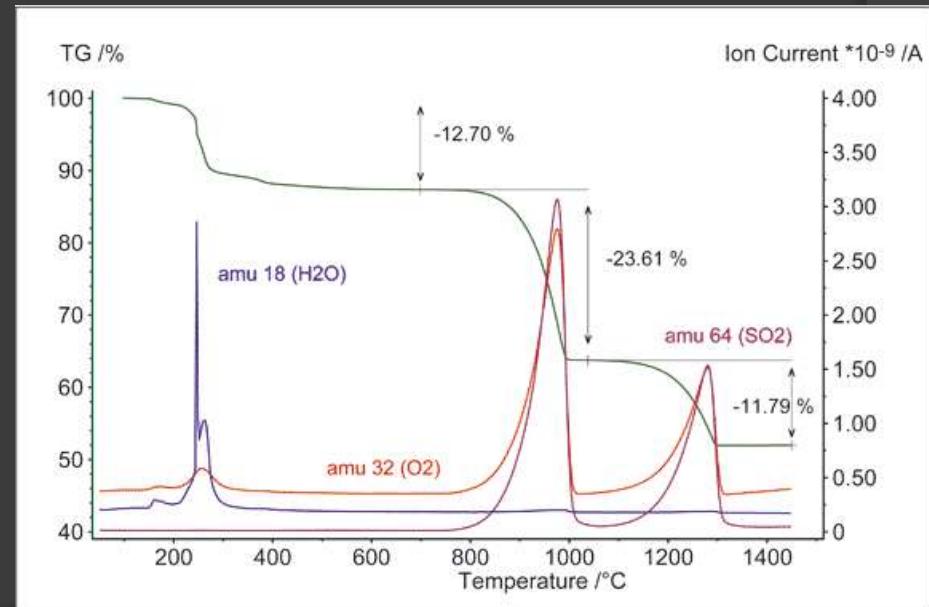
- TPD: “prueba de blancura” (para la eficiencia de transferencia de oxígeno)

*Laboratorio de Carbonos, UdeC*



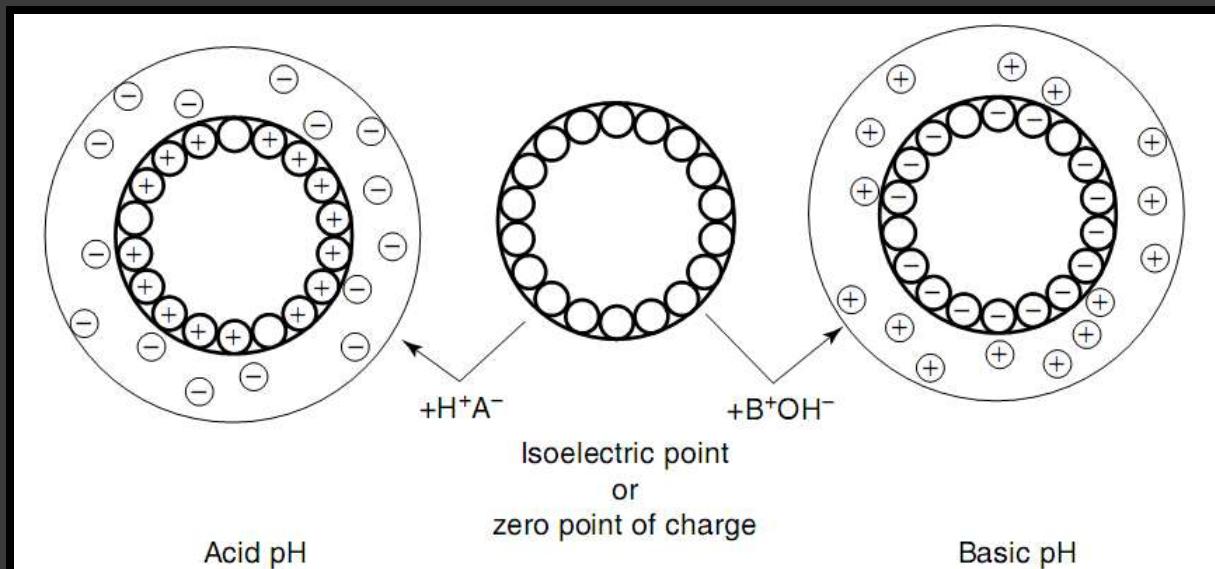
# Caracterización: principal

- TGA+MS / TGA+FTIR: análisis de productos
- Laboratorio de Carbonos, UdeC*



# Caracterización: principal

- Punto de carga cero (PZC):  
*Laboratorio de Carbonos, UdeC*



# Caracterización: complementaria

- Análisis inmediato y elemental:  
*Laboratorio de Análisis Químico, UdeC*

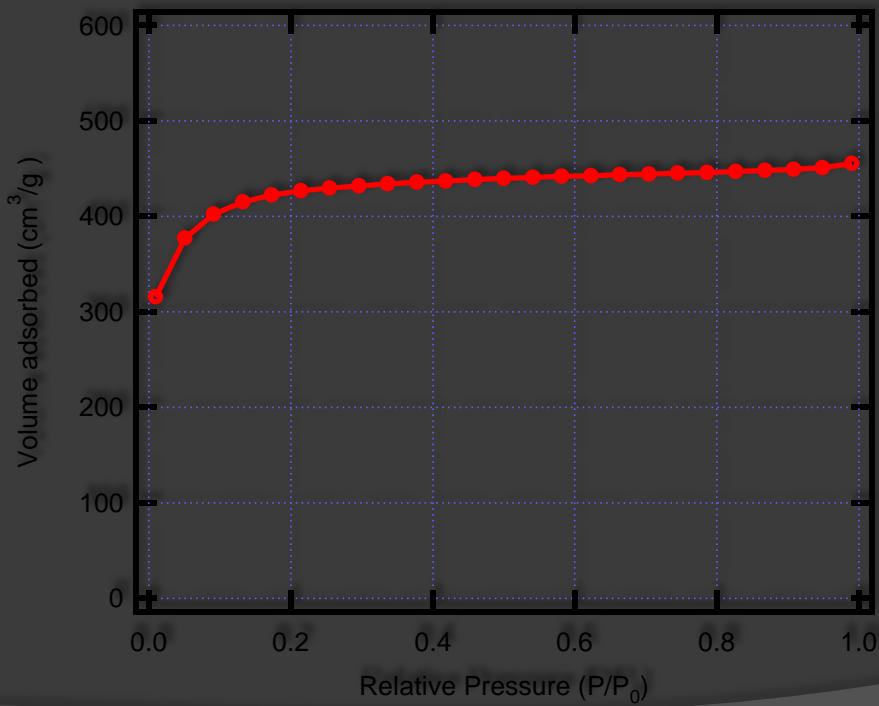
Inmediato	%
Humedad	
Materia Volátil	
Carbono Fijo	
Cenizas	

Elemental	%
C	
H	
N	
S	
O	

# Caracterización: complementaria

- Área superficial (BET y DR):

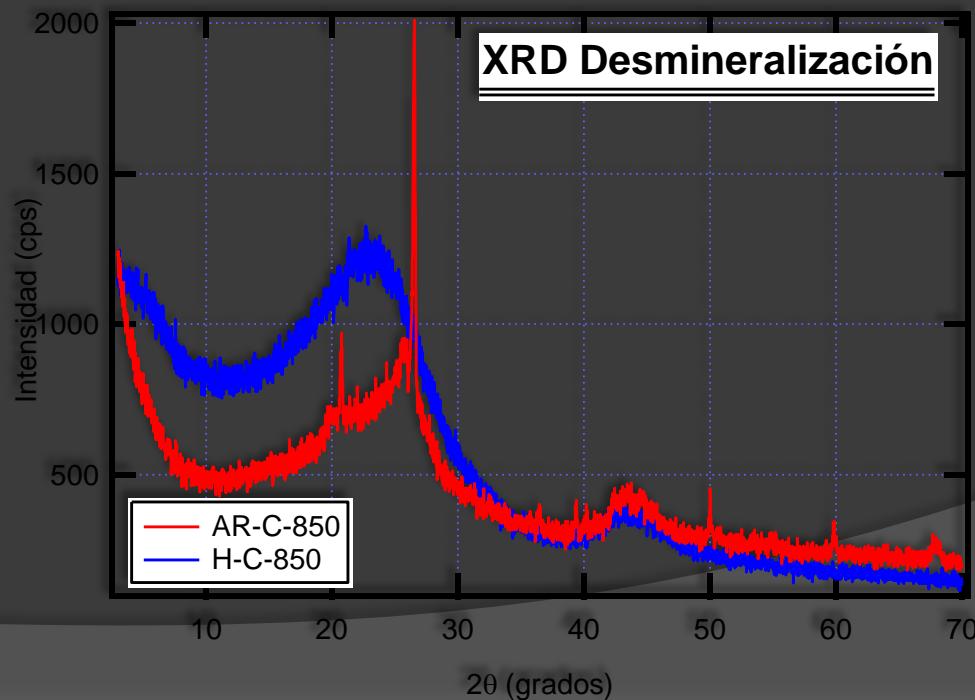
*Laboratorio de Carbonos, UdeC*



# Caracterización: complementaria

- Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman

*GEA, UdeC; Lovaina, Bélgica y Kaneko  
Labs, Japón*



# Caracterización: complementaria

- Absorción atómica (AAS):

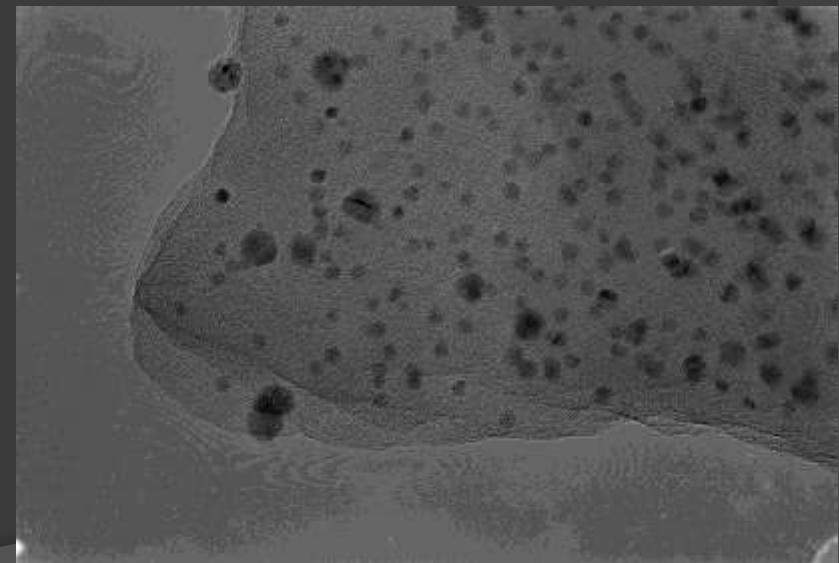
*GEA, UdeC*

- Espectrometría fotoelectrónica de rayos-X (XPS):

*Laboratorio de superficies, UdeC y  
Kaneko Labs, Japón*

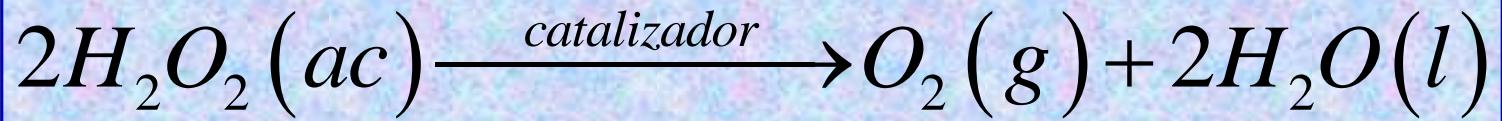
# Caracterización: complementaria

- Microscopía electrónica (SEM y TEM):  
*Dirección de investigación, UdeC y  
Kaneko Labs, Japón:*



# Actividad catalítica (reacciones)

- Descomposición de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )



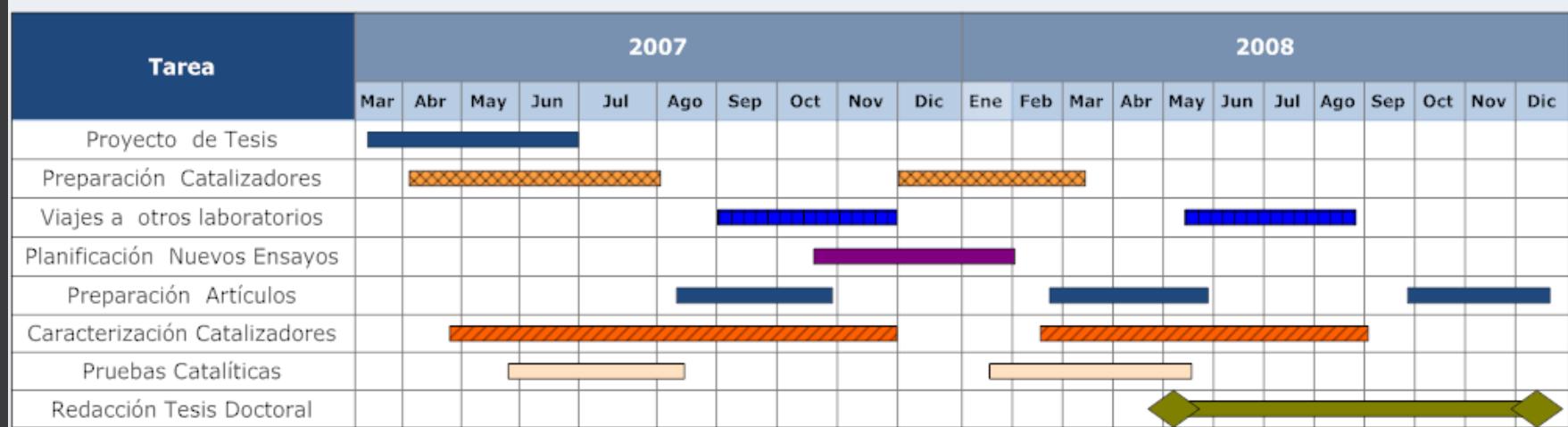
- Reducción (*y descomposición?*) de óxido nítrico (NO)

# Actividad catalítica (equipamiento)



# Planificación: Carta Gantt

Carta Gantt - Año por Mes



# FIN

Comentarios/preguntas/sugerencias?  
(más que bienvenidas...)