

Síntesis y caracterización de las zeolitas ZSM-5 y BETA con galio

Juan David Henao López, Luis Alberto Ríos y Consuelo Montes de Correa*

Resumen

Se sintetizaron varias zeolitas con galio. Este último se introdujo por impregnación húmeda incipiente (Ga/ZSM-5 y Ga/BETA) y por incorporación desde el gel de síntesis (Ga-ZSM-5 y Ga-BETA). Los materiales resultantes se caracterizaron por XRD, XPS y ^{27}Al , ^{29}Si , ^{71}Ga MAS-NMR. Las zeolitas impregnadas experimentaron desaluminación después de la calcinación a 500 °C durante 4 h. La adición de galio en el gel de síntesis permitió incorporarlo en la estructura de la zeolita ZSM-5 pero no en la BETA. Al comparar el comportamiento de las zeolitas ZSM-5 y BETA con galio en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx con metano, se encontró que la zeolita Ga/BETA es más activa y selectiva que Ga-ZSM-5.

----- *Palabras clave:* Ga, BETA, ZSM-5, óxidos de nitrógeno, reducción catalítica selectiva.

Abstract

Several Ga-containing zeolites were synthesized by incipient wet impregnation (Ga/ZSM-5, Ga/BETA) and by hydrothermal synthesis from Ga-hydrogels (Ga-ZSM-5, Ga-BETA). The resulting materials were characterized by XRD, XPS and ^{27}Al , ^{29}Si and ^{71}Ga MAS-NMR. Partial dealumination was observed in those zeolites prepared by impregnation after being calcined at 500 °C during 4 h. The addition of Ga into the synthesis gel lead to substitution of lattice Al by Ga in ZSM-5. However, Ga was not incorporated in the structure of zeolite beta. Ga/BETA was more active and selective than Ga-ZSM-5 for the selective catalytic reduction (SCR) of NOx with methane.

----- *Key words:* Ga, BETA, ZSM-5, nitrogen oxides, selective catalytic reduction.

* Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia. jdhenao@udea.edu.co.

Introducción

Las zeolitas dopadas con diferentes especies metálicas se usan en variedad de aplicaciones, como: combustión catalítica de compuestos orgánicos, aromatización de hidrocarburos, "craqueo" catalítico de fracciones pesadas de petróleo, reacciones de oligomerización y alquilación, y más recientemente, en la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) producidos en plantas industriales, plantas de generación de potencia y el parque automotor. Esta última aplicación es de gran importancia ambiental, ya que los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera generan problemas de salud en las comunidades urbanas, son precursores de contaminantes fotoquímicos y participan en la formación de lluvia ácida que afecta cosechas y deteriora bienes públicos.

Entre los catalizadores más investigados para este fin, se encuentran las zeolitas ZSM-5, MOR, FER y BETA intercambiadas con varias especies metálicas [1-5]. Li y Armor [4, 6] utilizaron ZSM-5, MOR y FER intercambiadas con Co, y usaron metano como agente reductor. Posteriormente, utilizaron zeolitas Ga-ZSM-5, y encontraron que el oxígeno es esencial para la reducción del NO [7]. Dichos estudios han mostrado que el metano es mucho más selectivo con galio que con cobalto, a un nivel de actividad comparable, lo cual es de gran importancia ya que así el hidrocarburo se usa eficientemente. No obstante, las zeolitas con galio mostraron menor resistencia a la desactivación por agua, que aquellas con cobalto. Ohtsuka et al. [5] estudiaron el papel del cobalto en la RCS de propano con zeolita Co-BETA, y encontraron que a mayor dispersión del metal, mayor actividad y selectividad para la reacción.

El objetivo de este artículo es reportar la síntesis y caracterización de las zeolitas BETA y ZSM-5 con galio introducido por dos métodos diferentes y analizar las diferencias de actividad y selectividad entre dichos materiales en la RCS de NOx con CH₄ en condiciones de exceso de oxígeno.

Preparación de materiales

Zeolita Na-BETA

Se partió de un gel con la siguiente composición molar: Al₂O₃-Na₂O-27,2 SiO₂-4,6 (TEA)₂O-440 H₂O. Inicialmente se disolvieron el NaOH y la fuente de Al₂O₃ en la cantidad de agua requerida. Posteriormente, se adicionó el TEAOH, se agitó la mezcla formada durante una hora y se agregó la fuente de silicio. El gel resultante se agitó por espacio de tres horas, después de lo cual se calentó en reactores de acero revestidos con teflón durante 8 días a 150 °C.

Con el fin de eliminar el estructurante orgánico incorporado como TEAOH en la síntesis, el sólido obtenido, se calcinó a 500 °C durante cuatro horas en flujo de nitrógeno y luego en aire a 550 °C por cuatro horas adicionales.

Zeolita Na-ZSM-5

La composición molar del gel de síntesis utilizado en este caso, fue: Al₂O₃-4,5 Na₂O-40 SiO₂-1.300 H₂O. El NaOH y la fuente de Al₂O₃ se mezclaron en un recipiente cerrado con una tercera parte del agua requerida, y se calentó con agitación hasta ebullición. En otro recipiente, se adicionó lentamente la fuente de silicio a las dos terceras partes restantes de agua. Luego se vertió la primera mezcla a la segunda y se agitó 4 h más. El gel resultante se calentó en reactores de acero revestidos con teflón por 48 h a 190 °C.

Materiales impregnados con galio

Los materiales impregnados se obtuvieron a partir de las zeolitas Na-BETA y Na-ZSM-5. Inicialmente las zeolitas se trataron con solución 1,0 M de NH₄Cl a 80 °C durante 12 h. Los sólidos así obtenidos, se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 50 °C durante 4 h, obteniendo así NH₄-ZSM-5 y NH₄-BETA, respectivamente. Luego, se prepararon varias muestras con contenidos de Ga de 1, 3 y 5% en peso por impregnación con soluciones de Ga(NO₃)₃. Finalmente, las zeolitas se trataron en He a 500 °C

durante 2 h para llevarlas a la forma ácida y posteriormente en aire a la misma temperatura 2 h adicionales. Estas muestras se designan como Ga/H-BETA y Ga/H-ZSM-5.

Materiales con la fuente de galio adicionada al gel de síntesis

Las zeolitas Ga-ZSM-5 y Ga-BETA se sintetizaron siguiendo los mismos procedimientos utilizados en la síntesis de las respectivas zeolitas Na-ZSM-5 y Na-BETA, pero se sustituyó parte de la fuente de aluminio por óxido de galio en los correspondientes geles, manteniendo las proporciones que se muestran en la tabla 1. Las zeolitas resultantes se calcinaron en nitrógeno y posteriormente en aire para eliminar el estructurante orgánico. Posteriormente, se trataron ambos tipos de zeolitas con solución 1,0 M de NH_4Cl a 80 °C durante 12 h, se lavaron, se filtraron y se secaron 4 h a 50 °C. Las zeolitas se trataron durante 2 h en He a 500 °C y 2 h más en aire, también a 500 °C. Las muestras así obtenidas se designan como Ga-HZSM-5 y Ga-HBETA.

Caracterización

Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Bruker AXS usando radiación Cu-K α a 40 kV y 30 mA. La cristalinidad y estructura de los materiales se confirmó mediante análisis entre $2\theta = 5\text{-}40^\circ$.

Análisis XPS

Los análisis XPS de las muestras, se realizaron en un equipo Leybold-Heraeus EA 11 equipado con una fuente monocromática de rayos X $\text{AlK}\alpha$ operada a 350 W. Inicialmente se tomó un espectro de barrido de aproximadamente 10 min de duración. Posteriormente, se midieron las energías cinéticas de los fotoelectrones con un analizador de electrones hemiesférico LH-11. Puesto que estas energías están afectadas por el llamado "efecto carga", se empleó la línea de C 1s en 284,6 eV como referencia para la energía de enlace. Las relaciones atómicas se calcularon a partir de las áreas de los picos, usando factores de sensibilidad elementales.

Análisis MAS-NMR

Los estudios NMR fueron realizados en un espectrómetro Bruker CXP300 equipado con un probador MAS comercial. Los espectros ^{29}Si MAS-NMR fueron registrados a 99,4 MHz, velocidad del rotor de 5 kHz y con tiempos de relajación de 10 s, utilizando una muestra estática de tetrametilsilano (TMS) como referencia. Los espectros ^{27}Al MAS-NMR fueron obtenidos a 130,4 MHz, frecuencia de giro del rotor 20 kHz y tiempos de relajación de 1 s, utilizando una solución de aluminio hexahidratado $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como referencia. Para el caso de los espectros ^{71}Ga MAS-NMR, la velocidad del rotor fue de 5 kHz y los tiempos de relajación de 500 ms, utilizándose una solución de galio hexahidratado $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como referencia externa.

Tabla 1 Cantidades molares utilizadas en la síntesis de las zeolitas

Zeolita	Ga_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	$(\text{TEA})_2\text{O}$	H_2O
Na-BETA	-	1	1	27,2	4,6	440
Na-ZSM-5	-	1	4,5	40	-	1300
1% Ga-NaBETA	0,0074	0,9926	1	27,2	4,6	440
3% Ga-NaBETA	0,0224	0,9776	1	27,2	4,6	440
5% Ga-NaBETA	0,0377	0,9623	1	27,2	4,6	440
1% Ga-NaZSM-5	0,0074	0,9926	4,5	40	-	1.300
3% Ga-NaZSM-5	0,0224	0,9776	4,5	40	-	1.300
5% Ga-NaZSM-5	0,0377	0,9623	4,5	40	-	1.300

Ensayos catalíticos

Los ensayos se realizaron en un reactor tubular de 3/8" de diámetro interior. Los catalizadores se empastillaron, trituraron y tamizaron entre las mallas 30-40, antes de ser utilizados. La cantidad de catalizador ensayado fue de 0,10 g y el flujo total de 100 ml/min, de tal forma que se obtuvo una velocidad espacial volumétrica (GHSV) de 30.000 h⁻¹. La mezcla de reacción, se reguló por medio de cinco controladores de flujo másico Brooks 5850E, operados de forma independiente para O₂, CH₄/He, NO/He, SO₂/He y He, de tal forma que la composición final de la mezcla reaccionante fue de 1.000 ppm NO, 2.000 ppm CH₄, 6% O₂, aproximadamente 10% H₂O y He como gas de balance. El agua se introdujo a la mezcla pasando la corriente de He a través de un burbujeador a 60 °C.

Se utilizó un controlador de temperatura programable OMEGA modelo CN2042 para controlar la temperatura de la reacción, por medio de una termopar tipo J en contacto con el lecho catalítico.

La actividad de los diferentes materiales se ensayó entre 150-530 °C. El análisis de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases. En algunos ensayos se usó un analizador FTIR de mezclas gaseosas multicomponentes GASMET DX-4000 con un tamaño de celda de 1 l y una longitud de paso óptico de 2,4 m. La conversión de NO_x se calculó como la relación molar entre dos veces el nitrógeno obtenido a cada temperatura y las moles de NO_x iniciales. La selectividad se calculó como el cociente entre la cantidad de CH₄ utilizado en la reducción de NO y la cantidad total que reaccionó, según se muestra en la siguiente ecuación:

$$Selectividad = \frac{0,5 \cdot [NO]_0 \cdot C_{NO}}{[CH_4]_0 \cdot C_{CH_4}}$$

donde, [NO]₀ y [CH₄]₀ son las concentraciones iniciales de óxido nítrico y metano, mientras que C_{NO} y C_{CH₄} representan las respectivas conversiones a una temperatura dada.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas H-BETA, 1% Ga-HZSM-5 y H-ZSM-5 preparadas de acuerdo con los métodos antes descritos. Según se observa allí, los procedimientos de síntesis utilizados condujeron a la obtención de materiales con estructuras BEA y MFI correspondientes a las zeolitas BETA y ZSM-5 altamente cristalinas.

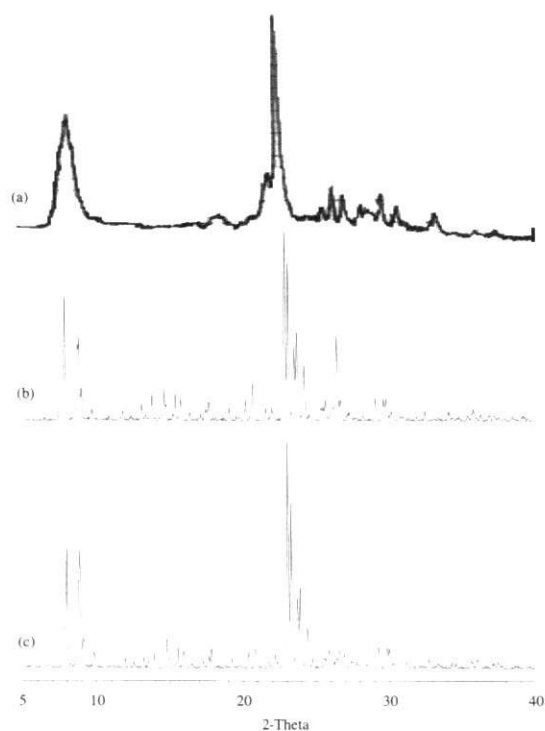


Figura 1 Patrones DRX para las zeolitas (a) H-BETA, (b) 1% Ga-HZSM-5 y (c) H-ZSM-5

Análisis XPS

La composición superficial de algunos de los materiales sintetizados se muestra en la tabla 2, como porcentaje en peso de cada átomo. En la última columna se reporta la relación Si/Al superficial.

Tabla 2 Composición superficial por XPS de los materiales sintetizados

Muestra	% Ga	% O	% C	% Si	% Al	Si/Al
H-BETA	0,00	41,70	8,47	46,16	3,67	12,1
H-ZSM-5	0,00	42,94	6,06	48,03	2,96	15,6
1% Ga-HBETA	0,32	41,70	9,14	45,11	4,04	10,7
1% Ga-HZSM-5	0,00	41,64	7,71	47,48	3,18	14,4
1% Ga/H-BETA	1,37	42,45	8,38	45,48	3,69	11,9
5% Ga/H-ZSM-5	8,39	41,49	10,91	45,29	2,31	18,9

Como se ve en la tabla 2, no se detectó galio en la superficie externa de la zeolita ZSM-5 en el caso en que se adicionó desde el gel de síntesis. Por el contrario, se observa 0,32% de galio superficial en la zeolita BETA obtenida de manera similar. La alta concentración superficial de galio en las zeolitas 1% Ga/H-BETA y 5% Ga/H-ZSM-5 con respecto al sólido total, se debe al método de preparación de ambos materiales, en donde el Ga queda fundamentalmente en la superficie [8]. También puede observarse que la relación Si/Al superficial de las diferentes muestras de un mismo tipo de zeolita, se mantiene relativamente constante. Dicha relación es ligeramente mayor para las zeolitas ZSM-5 que para las zeolitas BETA.

En la figura 2 se muestran los espectros XPS para Ga en las zeolitas 1% Ga/H-BETA, 5% Ga/H-ZSM-5 y 1% Ga-HBETA.

Como puede observarse en la figura 2, la energía de enlace se desplaza desde 1.117,8 eV para la muestra 1% Ga-HBETA hasta 1.118,6 y 1.118,8 eV para las muestras 5% Ga/H-ZSM-5 y 1% Ga/H-BETA respectivamente. Este desplazamiento revela pequeñas diferencias en el ambiente químico local del Ga en las tres muestras [9]. Según se ha reportado [10], el catión Ga^{3+} exhibe una energía de enlace típica de 1.117 eV, lo cual permite concluir que en los tres tipos de zeolitas, el galio se encuentra en dicho estado de oxidación.

Según los análisis XPS, todas las muestras presentaron carbono, a pesar de que los catalizadores con base en ZSM-5 se prepararon sin la ayuda de agente estructurante. La posición e intensidad de los picos de carbono en todas las muestras fueron semejantes, lo cual indica la equivalencia de las especies de carbono, que en cada

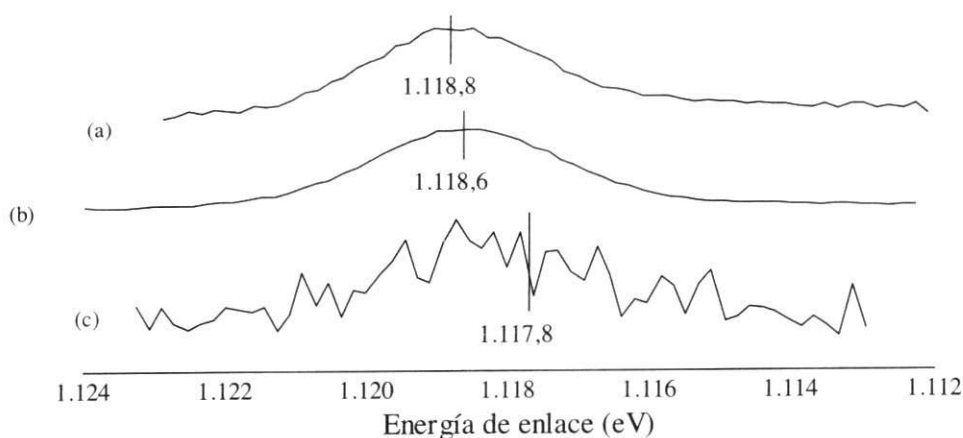


Figura 2 Análisis de Ga $2p_{3/2}$ por XPS para las zeolitas (a) 1% Ga/H-BETA, (b) 5% Ga/H-ZSM-5 y (c) 1% Ga-HBETA

caso fueron probablemente adsorbidas por exposición de las zeolitas al aire. Esto demuestra que las especies C en las zeolitas BETA son de la misma naturaleza que en las zeolitas ZSM-5, además de que están presentes en cantidades similares en ambos tipos de materiales. Por tanto, se puede concluir que el proceso de calcinación en las primeras, eliminó prácticamente todo el estructurante orgánico superficial.

Análisis MAS-NMR

Se realizaron análisis MAS-NMR a todas las muestras con el fin de determinar el estado de coordinación del galio y el aluminio presentes. De todos los materiales analizados, solo se observó la señal de Ga en la zeolita 1% Ga-HZSM-5, contrario a lo encontrado por los análisis XPS, lo cual indica la presencia del elemento en esta zeolita, aunque no en las posiciones superficiales. En las muestras impregnadas prácticamente todo el galio se encontró en la superficie externa de la zeolita y no ocupó posiciones en la red, razón por la cual no pudo observarse por NMR.

Con relación a los materiales utilizados en este trabajo, llama la atención la ausencia de especies Ga(VI) no estructurales en la zeolita 1% Ga-HZSM-5 después de calcinación a 500 °C, tal y como se observa en la figura 3, en donde solo aparece el pico a $\delta = 160,5$ ppm correspondiente a la especie tetrahedral Ga(IV). Lo mismo es válido para el aluminio en esta zeolita, según se ve en la figura 5(c). De acuerdo con lo anterior, todo el galio presente en la zeolita 1% Ga-HZSM-5 se encontró incorporado en la estructura, incluso después de calcinación, lo cual prueba que el método de síntesis utilizado es efectivo para sustituir pequeñas cantidades de galio por aluminio en la zeolita ZSM-5, usando Ga_2O_3 como precursor. En contraste, el Ga no parece haberse incorporado en la zeolita BETA por el método de síntesis empleado en esta experimentación.

La comparación de estos resultados con los obtenidos por XPS, indica que precisamente aquellas zeolitas que reportaron galio superficial, no

mostraron galio tetrahedral u octahedral en los espectros ^{71}Ga MAS-NMR, después de calcinarlas 4 h a 500 °C.

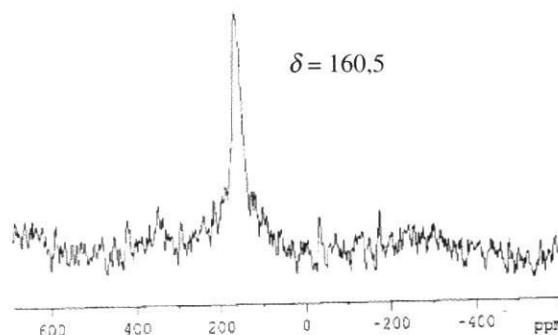


Figura 3 Espectro ^{71}Ga MAS-NMR para la zeolita 1% Ga-HZSM-5

A diferencia de la zeolita 1% Ga-HZSM-5, todas las demás presentaron desaluminación durante su activación a 500 °C. No obstante, los espectros ^{27}Al MAS-NMR de las figuras 4 y 5 muestran que en todas las zeolitas el aluminio tetrahedral Al(IV), cuyo pico característico aparece en $\delta = 54,4-55$ ppm, es la especie mayoritaria en comparación con el aluminio octaédrico Al(VI), caracterizado por desplazamientos químicos de 0 ppm. Varios autores han observado pérdida de aluminio y galio estructural durante los procesos de calcinación de las zeolitas, con la consecuente aparición de especies no estructurales Al(VI) y Ga(VI). En esos casos, los espectros

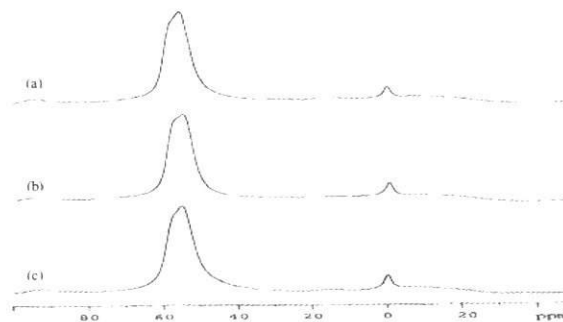


Figura 4 Espectros ^{27}Al MAS-NMR para las zeolitas (a) H-BETA, (b) 1% Ga/H-BETA y (c) 1% Ga-HBETA

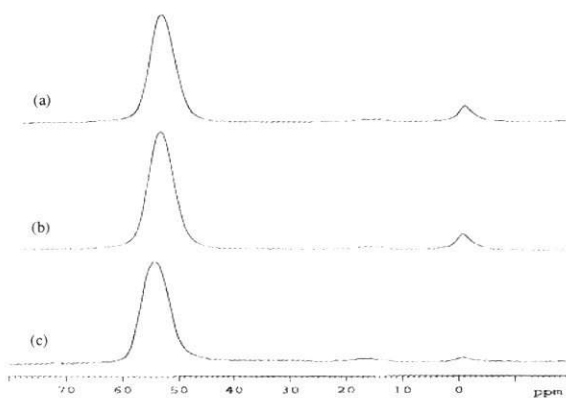


Figura 5 Espectros ^{27}Al MAS-NMR para las zeolitas (a) H-ZSM5, (b) 5% Ga/H-ZSM5 y (c) 1% Ga-HZSM5

^{27}Al y ^{71}Ga MAS-NMR mostraron picos a $\delta = 0$ ppm, de intensidad proporcional al número de especies octaédricas formadas [8, 11-12].

Las figuras 6 y 7 muestran que para todas las zeolitas, los espectros ^{29}Si MAS-NMR contienen dos tipos de picos correspondientes a los sitios T(4Si, 0Al) y T(3Si, 1Al). El tipo de pico T(4Si, 0Al) muestra dos componentes espectrales T(4Si, 0Al)-1 y T(3Si, 1Al)-2, como consecuencia de la existencia de dos ambientes de silicio cristalográficamente diferentes [11]. La tabla 3

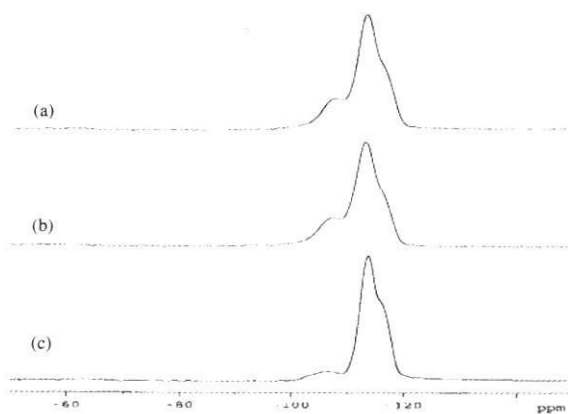


Figura 6 Espectros ^{29}Si MAS-NMR para las zeolitas (a) H-BETA, (b) 1% Ga/H-BETA y (c) 1% Ga-HBETA

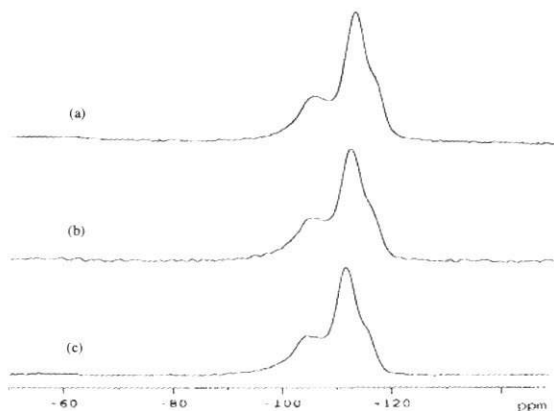


Figura 7 Espectros ^{29}Si MAS-NMR para las zeolitas (a) H-ZSM5, (b) 5% Ga/H-ZSM-5 y (c) 1% Ga-HZSM5

ilustra los valores de los desplazamientos químicos y las intensidades relativas de cada pico, en los espectros mencionados.

Las relaciones Si/Al que aparecen en dicha tabla tienen en cuenta solo el Si y el Al estructurales y por tanto difieren de las relaciones Si/Al calculadas por XPS, a causa del aluminio octaédrico presente en casi todas las muestras. Su valor numérico depende de la intensidad y naturaleza de cada pico, según la siguiente ecuación [8, 13]:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{4 \sum_0^4 I_n}{\sum_0^4 nI_n}$$

donde n es el número de átomos de aluminio asociados al pico de intensidad I_n

La tabla 3 revela el notable efecto del galio sobre la composición química de la zeolita 1% Ga-HZSM-5, sugiriendo que la incorporación del galio a la estructura limita la del aluminio, obteniéndose una zeolita de relación Si/Al alta, propia de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con la ayuda de estructurantes orgánicos. Algunos autores [14-15] han demostrado que el galio actúa como director estructural en zeolitas tipo MER y en otras con topología CGS, GIS, y NAT.

Tabla 3 Intensidades relativas de pico y desplazamientos químicos en los espectros ^{29}Si MAS-NMR de las zeolitas ZSM-5 y BETA

Muestra	Intensidad (desplazamiento químico/ppm)			Si/Al MAS-NMR
	T(3Si, 1Al)	T(4Si,0Al)-1	T(4Si,0Al)-2	
H-BETA	0,41 (-104,0)	1,00 (-111,0)	0,56 (-114,5)	19,2
H-ZSM-5	0,32 (-107,4)	1,00 (-113,5)	0,59 (-116,1)	23,9
1% Ga-HBETA	0,42 (-104,7)	1,00 (-111,8)	0,52 (-115,2)	18,4
1% Ga-HZSM-5	0,16 (-106,4)	1,00 (-113,8)	0,65 (-116,1)	45,0
1% Ga/H-BETA	0,43 (-104,2)	1,00 (-111,6)	0,56 (-115,1)	18,4
5% Ga/H-ZSM-5	0,32 (-107,4)	1,00 (-113,2)	0,59 (-116,1)	23,7

Ensayos catalíticos

Los resultados de la actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx con metano, se muestran en la tabla 4, incluyendo los valores de selectividad correspondientes a la temperatura de más alta conversión.

Las zeolitas H-ZSM-5 y H-BETA fueron prácticamente inactivas a todas las temperaturas ensayadas. Los materiales basados en ZSM-5 más activos fueron 5% Ga/H-ZSM-5 y 1% Ga-HZSM-5. Al comparar su desempeño en condiciones secas, se encontró que ambas son igualmente activas hasta 450 °C, temperatura a la cual la segunda parece ser más activa.

Por su parte, 1% Ga/H-BETA y 1% Ga-HBETA fueron las zeolitas BETA de mejor desempeño, siendo 1% Ga/H-BETA más activa que 1% Ga-HBETA.

En la figura 8 se muestra el perfil de conversión de NO y CH₄ en función de la temperatura para las zeolitas más activas en la RCS de NOx con metano, 1% Ga-HZSM-5 y 1% Ga/H-BETA. Como se observa, ambas zeolitas presentaron actividad creciente con la temperatura, alcanzando conversiones máximas para NO de 25% a 530 °C. Es notorio el efecto del soporte sobre la reacción de reducción, ya que la zeolita 1% Ga/H-BETA fue más activa y más selectiva que la 1% Ga-HZSM-5, en casi todo el rango de temperaturas. Li [6-7], Tabata [16] y Vetrabel [17] han atribuido la alta selectividad de las zeolitas con galio a la capacidad del Ga para activar el metano, pero no el oxígeno. Ello hace que se formen intermedios de reacción entre el metano y los óxidos de nitrógeno, antes que entre el metano y el oxígeno. Posteriormente, dichos intermedios reaccionan con el oxígeno para dar lugar a la

Tabla 4 Porcentaje de conversión de NO^a para varias zeolitas con galio

Zeolita	Ga(% pp)	300 °C	350 °C	450 °C	500 °C	530 °C	S ^b
H-ZSM-5	-	7	9	6	10	12	0,20
H-BETA	-	4	4	1	9	10	0,38
5% Ga/H-ZSM-5	5	2	3	9	15	20	0,25
1% Ga-HZSM-5	-	1	2	8	21	25	0,27
1% Ga/H-BETA	1	10	10	18	20	25	0,18
1% Ga-HBETA	-	8	10	13	21	23	0,30

a Mezcla de reacción: 1.000 ppm NO, 2.000 ppm CH₄, 6% O₂, balance He. Corridas a una GHSV de 30.000 h⁻¹.

b Selectividad: (CH₄ para reducir NO)/(CH₄ total consumido).

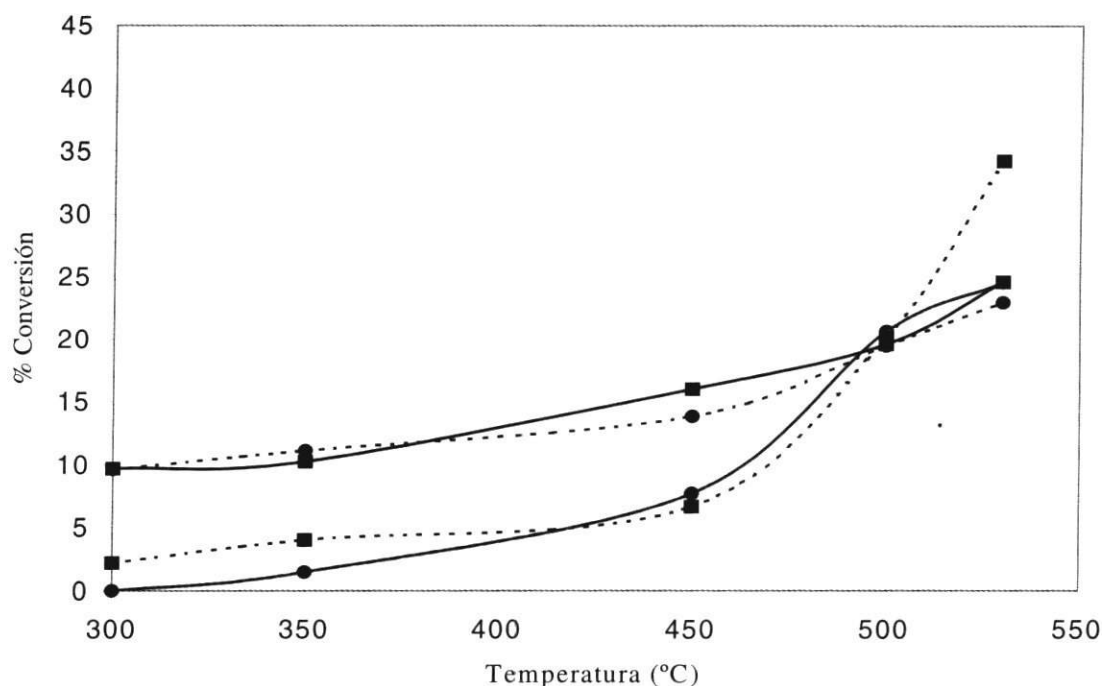


Figura 8 Porcentaje de conversión de NO (líneas continuas) y de CH₄ (líneas discontinuas) vs temperatura con las zeolitas 1% Ga-HZSM5 (círculos) y 1% Ga/H-BETA (cuadrados). Composición de la mezcla reaccionante: 1.000 ppm NO, 2.000 ppm CH₄ y % O₂. GHSV = 30.000 h⁻¹

reducción selectiva de los NO_x. Según los resultados obtenidos en este estudio, parece que el efecto de activación preferencial del metano antes que del oxígeno, puede ser debido a la accesibilidad del Ga que se encuentra en la superficie externa de la zeolita BETA.

Cuando se utilizaron mezclas reaccionantes conteniendo vapor de agua, la actividad decreció considerablemente. Se ha sugerido que el H₂O compete con el CH₄ por los sitios metálicos activos, que en su estado de coordinación insaturado, tienen alta afinidad por esta molécula polar [16-20]. El resultado obtenido, es el bloqueo de los sitios activos, con la correspondiente modificación de su estado de coordinación y la pérdida de capacidad para activar el metano y dar inicio a la reacción de reducción del NO [16-17, 21-23].

Conclusiones

El método de síntesis utilizado en la experimentación realizada permitió sustituir pequeñas canti-

dades de Ga en la estructura de la zeolita ZSM-5, pero no en la zeolita BETA, utilizando Ga₂O₃ como precursor. La incorporación de galio a la estructura de la zeolita 1% Ga-HZSM-5, disminuyó la incorporación del aluminio, dando lugar a una zeolita con relación Si/Al igual a 45, característica de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con ayuda de un agente estructurante orgánico.

Los análisis XPS revelaron pequeñas diferencias en el ambiente químico cercano al galio, entre las estructuras impregnadas y aquellas en las que el galio se incorporó desde el gel de síntesis; sin embargo, el estado de oxidación del galio en todos los casos fue 3+.

La calcinación de las zeolitas a 500 °C produjo desaluminación parcial, según se pudo observar en los espectros ²⁷Al MAS-NMR. La única excepción fue la zeolita 1% Ga-HZSM5, que además mostró resistencia a la pérdida de galio estructural durante estos procesos de activación a alta temperatura. La naturaleza del soporte mo-

difica las propiedades del galio y genera diferencias de actividad y selectividad entre zeolitas, según se observó en los ensayos catalíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CODI de la Universidad de Antioquia por el apoyo para la realización de este trabajo.

Referencias

- Pârvulescu, V. I. *et al.* "Catalytic removal of NO". En: *Catalysis Today*. Vol. 46, Amsterdam, 1998, p. 233.
- Traa, Y. *et al.* "Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons". En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 30, Amsterdam, 1999, p. 3.
- Petunchi, J. O. *et al.* "Studies of the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons". En: *Applied Catalysis B*. Vol. 2, Amsterdam, 1993, p. 303.
- Li, Y. and Armor, J. N. "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen" En: *Applied Catalysis B*. Vol. 1, Amsterdam, 1992, p. L31.
- Ohtsuka, H. *et al.* "A study on the roles of cobalt species in NO_x reduction by propane on Co-Beta". En: *Catalysis Today*. Vol. 42, Amsterdam, 1998, p. 45.
- Li, Y. and Armor, J. N. "Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchanged zeolites". En: *Applied Catalysis B*. Vol. 2, Amsterdam, 1993, p. 239.
- Li, Y. and Armor, J. N. "Selective catalytic reduction of NO with methane on gallium catalysts". En: *Journal of Catalysis*. Vol. 145, New York, 1994, p. 1.
- Chao, K. J. *et al.* "Characterization of incorporated gallium in beta zeolite". En: *Zeolites*. No. 18, New York, 1997, p. 18.
- Thomas, J. M. and Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim. VCH. 1997. pp. 166-178.
- Wagner, C. D. *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectronic Spectroscopy*. New York. Perkin-Elmer Corporation. 1978. pp. 86-184.
- Ocelli, M. L. *et al.* "Crystalline galliosilicate molecular sieves with the beta structure". En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 30, Amsterdam, 1999, p. 219.
- Vaudry, F. *et al.* "Aluminum-rich zeolite beta". En: *Zeolites*. No. 19, New York, 1997, p. 253.
- Jarman, R. H. *et al.* *Intrazeolite Chemistry: A-Type Zeolites*. New York. American Chemical Society. 1983. pp. 267-281.
- Cho, H. H. *et al.* "Synthesis and Characterization of Gallosilicate Molecular Sieves with High Gallium Contents: Examples of Structure Direction Exerted by Gallium". En: *Chemistry of Materials*. Vol. 12, No. 8, New York, 2000, p. 2.292.
- Kim, S. H. *et al.* "Synthesis and characterization of Ga-substituted MER-type zeolites". En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 42, Amsterdam, 2001, p. 121.
- Tabata, T. *et al.* "Adsorption properties of oxygen and methane on Ga-ZSM5: the origin of the selectivity of NO_x reduction using methane". En: *Catalysis Letters*. Vol. 25, 1994, p. 393.
- Vetribel, R. *et al.* *Science and Technology in catalysis: the role of structural and electronic states of Ga-ZSM5 in deNO_x reaction*. Tokio. Kodansha. 1994. pp. 233-238.
- Ogura, M. *et al.* "Intrapore catalysis in reaction of nitric oxide with methane". En: *Catalysis Today*. Vol. 42, Amsterdam, 1998, p. 159.
- Kikuchi, E. And Yogo, K. "Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere". En: *Catalysis Today*. Vol. 22, Amsterdam, 1994, p. 73.
- Kikuchi, E. *et al.* "Promotive effect of additives to In-HZSM5 catalysts for selective reduction of nitric oxide with methane in the presence of water vapor". En: *Catalysis Today*. Vol. 27, Amsterdam, 1996, p. 35.
- Miyamoto, A. *et al.* "Computer-aided design of active catalysts for the removal of nitric oxide". En: *Catalysis Today*. Vol. 22, Amsterdam, 1994, p. 87.
- Himei, H. *et al.* "Study of the activity of Ga-ZSM5 in the de-NO_x process by a combination of quantum chemistry, molecular dynamics, and computer graphics methods". En: *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 99, No. 33, New York, 1995, p. 12.461.
- Klik, R. *et al.* "Coordination state of gallium in MFI structures prepared by direct synthesis and by post synthetic modification of boralites". En: *Zeolites*. No. 19, New York, 1997, p. 343.