

# Tesis Doctoral



Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.

## Eliminación catalítica de óxidos de nitrógeno

TESIS  
Nº 1037

Ileana Daniela Lic\*

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La  
Plata

La Plata, 2004



DOBACION .....

Fecha

03-09-04

Inv. E. ....

Inv. ....

D. ....

SF 143



**Universidad Nacional de La Plata**

**Facultad de Ciencias Exactas**



Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.

Tesis Doctoral:

**Eliminación catalítica de óxidos de nitrógeno**

Ileana Daniela Lick

TESIS  
Nº 11037

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge J. Ronco -CINDECA-

Director de Tesis: Dra. Esther Natalia Ponzi

Co-Director de Tesis: Dra. Irma Lía Botto.

REGISTRACION.....	
A.....	
Fecha 03-09-04.....	
Inv. #..... Inv.....	57143

A Guillermo, mi esposo,

a Camila,

a mi familia.

### **Agradecimientos**

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que de alguna manera me ayudaron a concretar el presente trabajo de tesis.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a la Dra. Esther Natalia Ponzi por el constante apoyo y la orientación brindada, en particular debo agradecer la total libertad con que se me permitió proceder.

A la Dra. Irma Lía Botto agradezco esas largas charlas donde imaginariamente armábamos nuestras estructuras y por supuesto también debo agradecer su valiosa guía.

A la Dra. María Gloria González y a la Ing. Claudia Quincoces debo agradecer su incondicional apoyo y permanente colaboración.

A mis compañeros de grupo y a toda la gente del CINDECA y de la Facultad de Ciencias Exactas que de una u otra manera me acompañaron a lo largo de estos años.

Al CONICET, a la CIC, a la SECyT, al FOMEC y a la Universidad Nacional de la Plata por el aporte económico otorgado.

Ileana Daniela Lick

La Plata, diciembre de 2003.



## **INDICE**

### **ELIMINACION CATALITICA DE OXIDOS DE NITROGENO**

#### **CAPITULO 1: Aspectos generales**

1.1.1 Contaminación atmosférica	1-1
1.1.2 La química del N <sub>2</sub> y el medio ambiente	1-6
1.1.3 Los óxidos de nitrógeno	1-8
1.1.4 Smog fotoquímico	1-9
1.2.1 Procesos utilizados para el control de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.	1-11
1.2.1.1. Soluciones no catalíticas	1-12
1.2.1.1.1. Tecnologías basadas en la retención de los NO <sub>x</sub> .	1-12
1.2.1.1.2. Reducción selectiva no caatalítica	1-12
1.2.1.2. Soluciones catalíticas	1-13
1.2.1.2.1. Descomposición de NO	1-13
1.2.1.2.2 Reducción catalítica no-selectiva con CO	1-14
1.2.1.2.3. Reducción catalítica selectiva con amoníaco	1-14
1.2.1.2.4 Reducción catalítica selectiva de NO por hidrocarburos	1-15
Bibliografía	1-16

#### **CAPITULO 2: Revisión Bibliográfica**

2 Reducción catalítica selectiva de NO por hidrocarburos	2-1
2.1. Catalizadores en base a zeolitas intercambiadas	2-2
2.2 Catalizadores en base a metales soportados sobre óxidos binarios	2-5
2.2.1 Catalizadores de metales del grupo del platino o nobles soportados sobre óxidos	2-6
2.2.2. Catalizadores de metales de transición (excepto los del grupo del Pt) y post transición soportados sobre óxidos	2-7
2.3 Aspectos relacionados con los mecanismos de reacción	2-10
2.3.1 Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores zeolíticos	2-10

2.4 Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores de metales del grupo del platino o nobles soportados sobre óxidos	2-13
2.5. Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores de metales de transición (excepto los del grupo del Pt) y post transición soportados sobre óxidos	2-13
Bibliografía	

### **CAPITULO 3. Detalles experimentales**

3.1 Preparación del material catalítico	3-1
3.1.1. Soportes	3-1
3.1.2 Catalizadores	3-2
3.1.3 Métodos de síntesis de materiales patrones.	3-2
3.2 Caracterización del material catalítico	
3.2.1 Análisis Químicos: Determinación del contenido de cobalto	3-3
3.2.2 Determinación de superficie específica (BET)	3-3
3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)	3-4
3.2.4 Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa	3-4
3.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	3-5
3.2.6. Análisis térmicos:	3-5
3.2.6.1 Análisis térmico diferencial (DTA)	3-6
3.2.6.2 Termogravimetría (TGA)	3-6
3.2.7 Microscopía electrónica de barrido con analizador EDAX	3-7
3.2.8 Espectroscopía XPS	3-7
3.2.9 Espectroscopía infrarroja	3-8
3.3 Medición de la actividad catalítica de los materiales	3-8
3.3.1. Ensayos de actividad catalítica	
3.3.1.1. Descomposición directa de NO	3-9
3.3.1.2 Reducción de los catalizadores mediante hidrocarburos	3-9
3.3.1.3 Reducción de NO con hidrocarburos en ausencia de oxígeno.	3-10

3.3.1.4 Reducción de NO con hidrocarburos en presencia de oxígeno	3-10
---	------

## Bibliografía

### **CAPÍTULO 4: Catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. Influencia de la concentración de cobalto. Reducción de NO con metano.**

4.1 Preparación de catalizadores	4-1
4.1.1. Aspectos Generales	4-1
4.1.2. Obtención de Precursores	4-3
4.1.3. Calcinación de los precursores	4-4
4.2. Caracterización de catalizadores.	4-4
4.2.1 Análisis químicos (AAS y SEM-EDAX)	4-5
4.2.2 Determinación de la Superficie específica (BET)	4-6
4.2.3 Difracción por Rayos X	4-7
4.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	4-8
4.2.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	4-14
4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	4-15
4.3 Medidas de actividad de catalizadores	4-20
4.3.1 Reducción de NO con metano en presencia de oxígeno	4-20
4.3.1.1 Influencia de la concentración de cobalto en catalizadores calcinados a 1000°C	4-21
4.3.1.2 Actividad de catalizadores preparados por calcinación a 600°C, CoXAl600	4-28
4.3.1.2.1 Influencia de la concentración de cobalto	4-28
4.3.1.2.2. Influencia de la concentración de oxígeno en la conversión de NO a N <sub>2</sub> . Catalizadores calcinados a 600°C	4-31
4.3.2 Conclusiones	4-34
Bibliografía	

## **CAPITULO 5: Influencia de la concentración del ion cobalto en la solución impregnante**

5.1 Preparación de catalizadores	5-2
5.2 Caracterización de catalizadores.	5-3
5.2.1. Análisis químicos y áreas superficiales	5-3
5.2.2. Reducción a temperatura programada	5-4
5.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa	5-6
5.2.4. Caracterización de flóculos	5-7
5.3 Medidas de actividad catalítica	5-7
5.3.1. Catalizadores con 4% de cobalto	5-9
5.3.1.1 Reducción de NO a N <sub>2</sub>	5-9
5.3.1.2. Combustión de metano, reacción secundaria	5-10
5.3.1.3. Combustión de metano en ausencia de NO	5-11
5.3.2 Catalizadores con 1,5% de cobalto	5-12
5.4 Conclusiones Parciales	5-13
Bibliografía	

## **CAPÍTULO 6: Influencia de la temperatura de calcinación.**

6.1 Preparación de catalizadores	6-1
6.2 Caracterización de los catalizadores	6-2
6.2.1. Medidas del área superficial	6-2
6.2.2 Color	6-2
6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	6-3
6.2.4 Reducción a temperatura programada	6-3
6.2.5 Espectroscopía de reflectancia difusa	6-4
6.3 Resultados catalíticos	6-6
6.3.1 Influencia de la temperatura de calcinación en la reducción de NO a N <sub>2</sub> empleando metano como agente reductor	6-6
6.3.2. Influencia de la temperatura de calcinación en la combustión de	

metano	6-9
6.3.3. Influencia de la concentración de metano sobre la actividad	6-11
6.4 Conclusiones parciales	6-11

#### Bibliografía

### **CAPITULO 7: Influencia de la concentración de reactivos**

7.1 Catalizador seleccionado para el estudio	7-1
7.2 Medidas de actividad catalítica	7-2
7.2.1 Influencia de la presión parcial de metano	7-3
7.2.2 Influencia de la presión parcial de oxígeno	7-6
7.2.3 Influencia de la presión parcial de NO	7-7
7.2.4 Influencia de la presencia de vapor de agua	7-9
7.3 Conclusiones	7-10

#### Bibliografía

### **CAPITULO 8: Catalizadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reducción de NO con propano**

8.1. Preparación del material catalítico	8-1
8.2. Características fisicoquímicas de los catalizadores	8-2
8.2.1. Análisis químicos y determinación del área superficial	8-2
8.2.2. Reducción a temperatura programada	8-3
8.3 Resultados de actividad catalítica	8-3
8.3.1. Influencia del método de preparación en la actividad catalítica.	
Medidas exploratorias de actividad	8-3
8.3.2. Influencia del contenido de oxígeno en la actividad del catalizador	
Co1.5Al1000 para la reacción de reducción de NO a N <sub>2</sub> con propano	8-5
8.4 Conclusiones	8-9

#### Bibliografía

## **CAPITULO 9: Catalizadores de Cobalto soportado sobre oxido de zirconio**

9.1 Conceptos generales	9-1
9.2. Preparación de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio	9-6
9.3 caracterización de los catalizadores de cobalto soportado sobre oxido de zirconio	9-7
9.3.1 Análisis químicos y texturales.	9-7
9.3.2 Análisis estructural	9-9
9.3.3 Análisis térmicos por DSC y TGA	9-11
9.3.4 Análisis por Espectroscopía infraroja FTIR	9-14
9.3.5 Reducibilidad del sistema. Reducción a temperatura programada	9-14
9.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	9-16
9.3.7. Aspectos destacados del estudio estructural, espectroscópico y térmico	9-17
9.4. Actividad de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio	9-19
9.4.1. Influencia de la presencia de cobalto en una matriz de óxido de zirconio en la conversión de NO a N <sub>2</sub> utilizando propano como agente reductor.	9-20
9.4.2. Influencia del método de preparación e influencia de la concentración de cobalto en la conversión de NO a N <sub>2</sub> .	9-21
9.4.3 Influencia de la concentración de oxígeno y de la velocidad espacial	9-23
9.4.4 Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad catalítica del sistema Co(0.2)/ ZrO <sub>2</sub> (monocl.)	9-26
9.4.5 Influencia de la presión parcial de oxígeno Y de la presencia de vapor de agua en la alimentación en la conversión del catalizador Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap), preparado a partir de ZrO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	9-29
9.4.6 Influencia del soporte	9-31
9.5. Consideraciones mecánicas y conclusiones	9-32
Bibliografía	

## **CONCLUSIONES GENERALES**

## **CAPITULO 1**

### **ASPECTOS GENERALES**

#### **1.1 Contaminación atmosférica**

La polución de la atmósfera es una problemática actual que aumenta en una proporción casi directa con la densidad de la población, encontrándose estrechamente ligada con los procesos de combustión y producción de gases resultantes de procesos industriales y que demanda una urgente solución. La mayoría de los compuestos que contaminan la atmósfera, producidos a causa de la actividad humana son también producidos naturalmente, principalmente emisiones de origen volcánico de especies de azufre, carbono y nitrógeno y en menor medida de origen biogénico. Sin embargo, en cierta medida, la naturaleza posee mecanismos para removerlos de la atmósfera, ciclos biogeoquímicos, convirtiéndolos en sustancias inofensivas para la vida. Tales compuestos pasan a considerarse contaminantes cuando su concentración, en un dado tiempo, supera la capacidad natural de conversión en sustancias inocuas. Por otra parte, existen compuestos sintéticos que no son directamente tóxicos para humanos u otras formas de vida, como los clorofluorocarbonos (CFCs) y que no forman parte de los esquemas de eliminación o redistribución de sustancias contaminantes, pero que resultan altamente nocivos para cualquier forma de vida en la Tierra a través de su participación en otros procesos de importancia ambiental.

Para conocer el impacto de las sustancias producidas por el hombre en la atmósfera es necesario saber, en primer lugar los componentes del denominado "aire limpio" y, en segundo término, las propiedades fisicoquímicas de las emisiones producidas. La zona de la atmósfera más estudiada y de mayor interés es la situada en inmediato contacto con la superficie terrestre. La Tabla 1 muestra la concentración de los gases que componen el aire seco, expresando valores puntuales en lugar de rango de concentraciones para mostrar más claramente los órdenes de magnitud en que se encuentran. Debe hacerse notar que los valores pueden presentar algunas diferencias dependiendo del lugar, distancia desde el nivel del mar y período de la medición. Normalmente el vapor de agua está presente en el aire en con una concentración típica en el rango de 0.5 al 3% (nivel del mar), dependiendo de la temperatura y humedad relativa. También es común que el aire contenga partículas líquidas o sólidas dispersas, conocidas como aerosoles, cuya concentración determina su condición de contaminante.

La presencia de algunos de los componentes en cantidad de trazas puede ser explicada directamente por la existencia de fuentes de emisión ya sean naturales o producto de la actividad humana. Otros pueden producirse indirectamente a partir de procesos químicos en la atmósfera. Niveles superiores a los indicados en la tabla supone ya la presencia de contaminación, pudiendo



distinguir a los contaminantes en primarios o secundarios según su origen (directo o a través de una reacción química, incluyendo también en éste punto la formación de sustancias sólidas) (1-2).

**Tabla 1** Composición química del aire seco

Componente	%V	Ppm	Componente	%V	Ppm
Nitrógeno	78.09	780900	Hidrógeno	$5 \cdot 10^{-5}$	0.5
Oxígeno	20.94	209400	Metano	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1.5
Argón	0.93	9300	Ozono	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Dióxido de carbono	$3.2 \cdot 10^{-2}$	332	Dióxido de Nitrógeno	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Neón	$1.8 \cdot 10^{-3}$	18	Dióxido de Azufre	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Helio	$5.2 \cdot 10^{-4}$	5.2	Monóxido de carbono	$1 \cdot 10^{-5}$	0.1
Kriptón	$1 \cdot 10^{-4}$	1	Amoniaco	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Oxido nitroso	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.33	Xenón	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-2}$

Entre los contaminantes primarios del aire más comunes podemos mencionar:

- Monóxido de carbono
- Oxidos de Azufre
- Hidrocarburos
- Oxidos de Nitrógeno (NOx)
- Material Particulado

La Figura 1 muestra la complejidad del proceso que eventualmente ocurre durante la transformación química de un contaminante emitido. En muchos casos, la formación de un contaminante secundario puede tener efectos adversos más profundos sobre el ambiente y la salud humana que el contaminante primario o de origen. La fotoquímica de la atmósfera implica la formación de especies sumamente reactivas y de vida media muy corta (radicales libres como OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, etc), que en muy baja concentración ( ej. 1 radical/10<sup>13</sup> moléculas de N<sub>2</sub>) conduce a la

formación de especies secundarias. El proceso global es una oxidación de los contaminantes primarios, que, para los tres contaminantes primarios más comunes, conduce a la formación de:

Monóxido de carbono	$\text{CO} \Rightarrow \text{CO}_2$
Óxidos de nitrógeno	$\text{NO}, \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3$
Dióxido de azufre	$\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

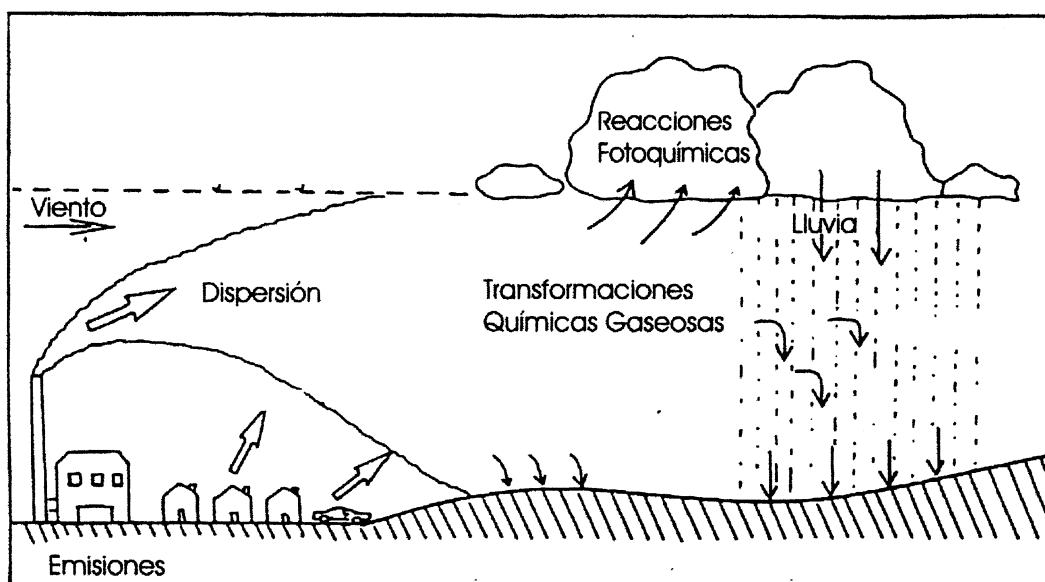
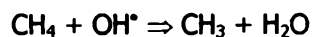
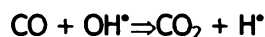
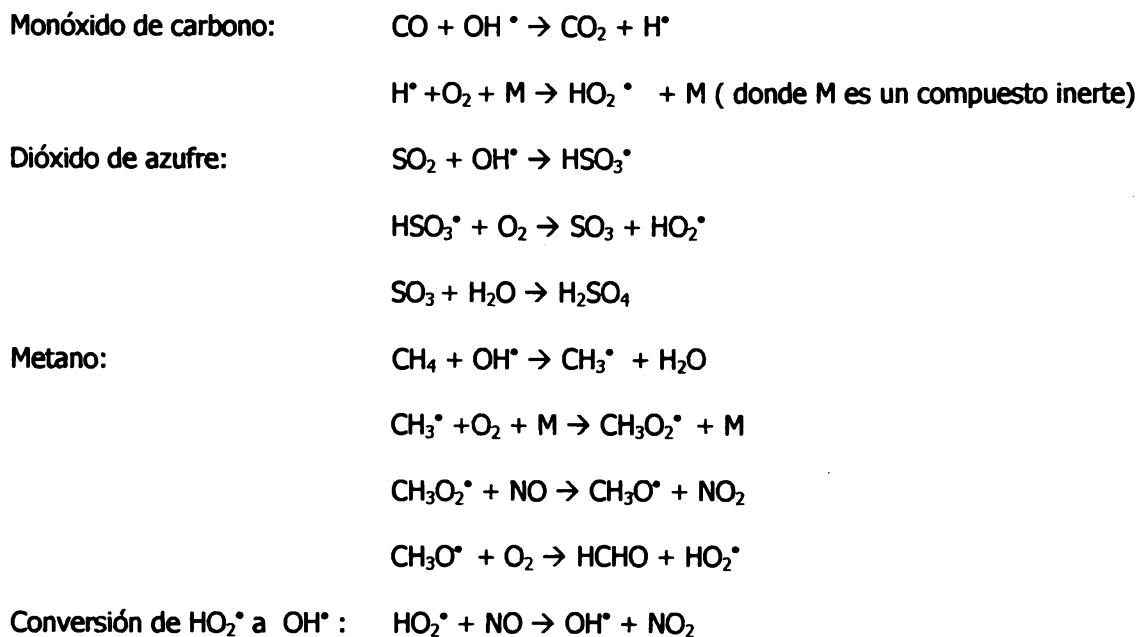


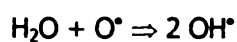
Figura 1 Procesos involucrados entre las emisiones gaseosas y su última disposición en el suelo.

La Tabla 2 muestra esquemáticamente las reacciones químicas correspondientes a la oxidación atmosférica de  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . En éste último caso es posible la formación intermedia de moléculas estables (Ej formaldehído), sin embargo el proceso tiende a la formación del producto final  $\text{CO}_2$ . El radical  $\text{OH}^\bullet$  es el principal iniciador de la secuencia de reacciones, y la diferencia fundamental en la formación de contaminantes secundarios a partir de los primarios más comunes es, en el caso del  $\text{NO}_2$ , la ausencia de formación de un nuevo radical libre para continuar la cadena de reacciones, tal como puede apreciarse a continuación:



**Tabla 2** Reacciones químicas para la oxidación atmosférica de CO, SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>

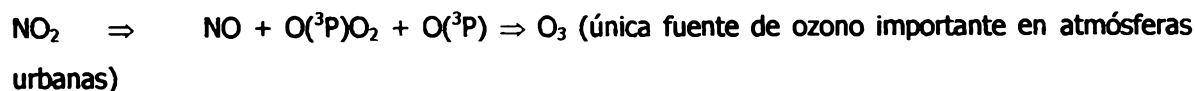
Resulta importante señalar la formación del radical OH<sup>•</sup> que origina el proceso. Al respecto, el ozono, aún en atmósferas no contaminadas donde su contenido se encuentra en el rango de 20-40 ppb, es el producto de partida, a través de la absorción de radiación UV (310 nm), según la reacción:



La fotólisis del NO<sub>2</sub> es de gran importancia en el entendimiento de la polución de la atmósfera de áreas urbanas, proceso que conlleva a la formación de ozono como contaminante. El NO emitido hacia la atmósfera puede ser oxidado lentamente a NO<sub>2</sub> por el O<sub>2</sub>



en tanto que la radiación UV entre 295 y 430 nm da lugar al siguiente proceso:



Proceso que es revertido por la reacción:  $O_3 + NO \Rightarrow O_2 + NO_2$ , cerrando de ésta manera el ciclo de reacciones inorgánicas NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>. El resultado neto es así un nivel de ozono en equilibrio con NO y NO<sub>2</sub>, altamente dependiente de la intensidad de la radiación solar. La Figura 2 muestra las variaciones diurnas típicas de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> detectadas en el smog fotoquímico (combinación de las palabras smoke+fog y significan humo +niebla) y al que haremos referencia más adelante. La concentración elevada de NO, observada en las primeras horas de la mañana disminuye con su gradual conversión a NO<sub>2</sub> y subsiguiente formación de O<sub>3</sub>, la que decae cuando el sol se pone por la tarde. Durante la noche la mayor parte de las reacciones descriptas no tienen lugar existiendo sin embargo una adicional ruta de conversión de NO<sub>2</sub> en ácido nítrico vía radical NO<sub>3</sub> (fotoquímicamente inestable a la luz solar), el cual se forma a partir de la reacción entre el NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. Por otra parte, debido a que la reacción de obtención de NO<sub>2</sub> es rápida, suelen ser menores, en promedio, en las zonas céntricas de las ciudades (donde ocurren altas emisiones de NO) y mayores en las áreas suburbanas hacia las cuales el NO<sub>2</sub> es transportado y luego fotodisociado generando ozono (2).

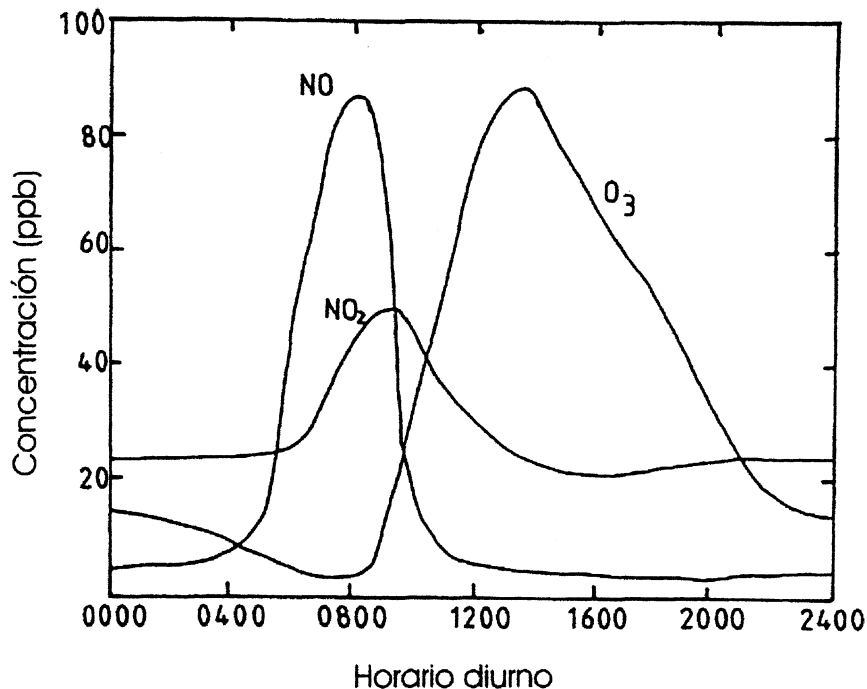
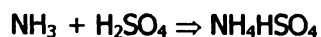
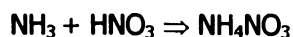


Figura 2: Variaciones diurnas típicas de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.(2)

En lo que respecta a la formación atmosférica de partículas (finas 0,1-2,0  $\mu\text{m}$ ; gruesas 2,5-15 $\mu\text{m}$ ) generadas por los contaminantes primarios, las mismas están relacionadas con la obtención de los ácidos nítrico y sulfúrico y su posterior reacción para dar sulfatos y nitratos. Así partículas de CaCO<sub>3</sub> pueden convertirse en CaSO<sub>4</sub> en tanto que el NaCl disperso (de origen

marino) puede ser convertido en sulfato y nitrato de sodio respectivamente, con el desplazamiento del  $\text{HCl}_{(\text{gas})}$ . Al respecto, cabe mencionar que las reacciones más comunes son aquellas relacionadas con el amonio:



La Figura 3 muestra la composición y fuente de partículas atmosféricas comunes.

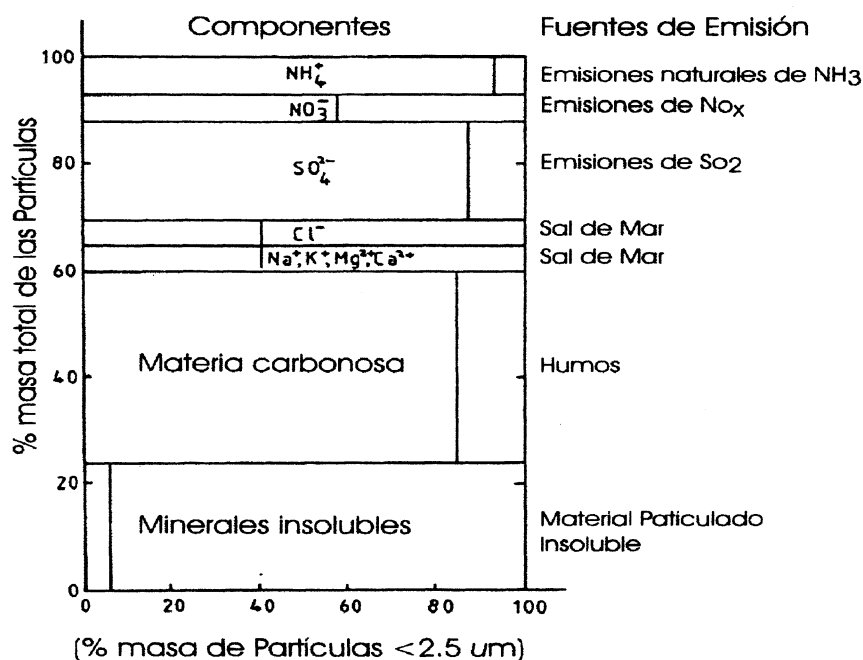


Figura 3. Composición del material particulado, sus orígenes y tamaño

### 1.1.2 La química del nitrógeno y el medio ambiente

Dada la importancia del nitrógeno en el medio ambiente, su participación como componente mayoritario de la atmósfera y su repercusión en procesos vitales (negativamente como contaminante ambiental o positivamente como generador de proteínas), pareció interesante hacer algunas consideraciones generales al respecto.

La química del nitrógeno es compleja, en particular por su posibilidad de existir en siete estados de oxidación:

-III	0	I	II	III	IV	V
NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

De las formas químicas del nitrógeno los óxidos de nitrógeno representan las formas químicas más oxidadas pero termodinámicamente menos estables. Los mismos existen solamente en la atmósfera. El NH<sub>3</sub> puede existir en forma gaseosa en la atmósfera pero rápidamente regresa al suelo y al agua en forma de ion amonio.

La fijación del N<sub>2</sub> por las leguminosas conduce al NH<sub>3</sub>. Esta especie y su correspondiente forma iónica (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) son progresivamente oxidadas en suelos aeróbicos y sistemas acuáticos mediante microorganismos (vía nitrito-nitrato). Este último oxoanión es tomado por la biota y utilizado como fuente de nitrógeno para la síntesis de aminoácidos y proteínas, las formas termodinámicamente más estables del nitrógeno.

El nitrógeno orgánico (proteína no asimilada) es convertido en amonio por un proceso microbiológico (amonificación) en ambientes aeróbico y anaeróbico. A su vez, el proceso de conversión de amonio en nitrato es denominado nitrificación. El nitrato, útil para fertilizar la vida vegetal, puede ser reconvertida en proteínas a través de un complejo proceso que puede esquematizarse de la siguiente forma:



La transformación de nitrato en nitrógeno se conoce como desnitrificación.

Las relaciones que existen entre las diferentes formas de los compuestos nitrogenados y los cambios que se establecen en la naturaleza se ilustran en el ciclo biogeoquímico del nitrógeno de la Figura 4. Como se observa, la atmósfera es el reservorio de N<sub>2</sub>, existiendo un equilibrio que permite su fijación a través de una restricta oxidación natural en estado gaseoso (sólo por acción de descargas eléctricas) y posterior transporte a la tierra por la acción de la lluvia o a través de bacterias fijadoras que lo transforman en proteínas.

Para señalar la importancia del ciclo del N<sub>2</sub>, vale recordar que, los seres humanos y los animales, en general no tienen la posibilidad de utilizar el N<sub>2</sub> de la atmósfera ni el de los compuestos orgánicos para producir proteínas, requiriendo de las proteínas de las plantas o de animales que se alimentan de plantas. Por consiguiente, todas aquellas situaciones que signifiquen un apartamiento de las condiciones de equilibrio indicadas en el ciclo conllevan a un inminente

riesgo de contaminación ambiental generando problemas en los suelos (desertificación), en el aire (polución, lluvia ácida, disminución del ozono estratosférico) y en el agua (eutroficación).

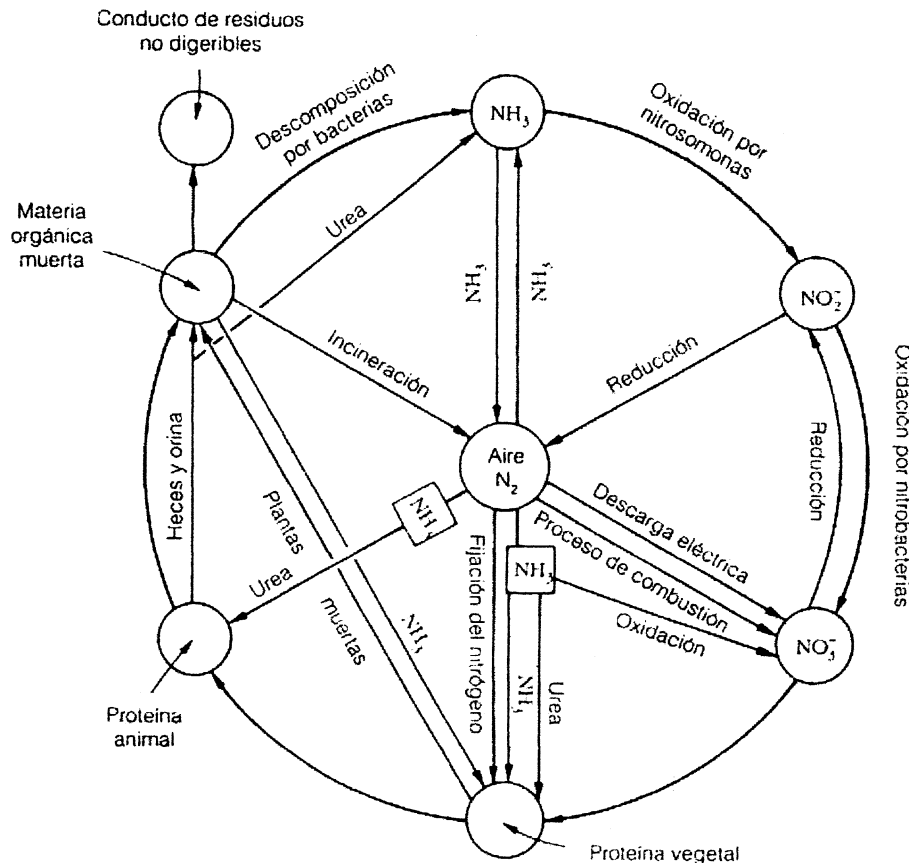


Figura 4: Ciclo biogeoquímico del nitrógeno (3).

### 1.1.3. Los óxidos de nitrógeno

Los únicos óxidos de nitrógeno que alcanzan concentraciones suficientemente altas para tener importancia como contaminantes atmosféricos son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Existen dos principales rutas de formación de ambos óxidos, que juntos se describe como NO<sub>x</sub>. Una de ellas es el proceso de combinación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del aire a temperaturas muy elevadas "NO<sub>x</sub> térmico". La emisión es tanto mayor cuanto más alta es la temperatura alcanzada y más rápido el enfriamiento de los gases. La segunda forma de producción de NO<sub>x</sub> se asocia al nitrógeno presente en un combustible fósil, dependiendo de las condiciones de combustión. Los emisores más importantes son los automotores en general. Otras fuentes productoras son las centrales termoeléctricas e instalaciones fijas de combustión. Datos de concentración de NO<sub>2</sub> indican que representan aproximadamente menos del 10 % del total de NO<sub>x</sub>, por lo que las denominadas emisiones de NO<sub>x</sub> están principalmente referidas al óxido nítrico. Una vez en la atmósfera, ocurre la oxidación a NO<sub>2</sub>, donde las proporciones relativas de ambos



óxidos tienden a ser comparables (2). En bajas concentraciones la oxidación oscura del óxido nítrico es muy lenta. Por acción de la luz solar, y en presencia de hidrocarburos reactivos, la oxidación es rápida, de modo que toda la fuente de NO es potencialmente una fuente de NO<sub>2</sub>.

El dióxido de nitrógeno atmosférico puede reaccionar con agua para dar ácido nítrico, el cual eventualmente reacciona con aerosoles metálicos para dar un aerosol de nitratos.

En atmósferas muy contaminadas y mediante un proceso fotoquímico, los óxidos de nitrógeno intervienen en la formación de contaminantes altamente nocivos, como el ozono y el nitrato de peroxibenzoilo.

El dióxido de nitrógeno es un tóxico para los animales y los vegetales. Entre las plantas sensibles a los efectos nocivos del NO<sub>2</sub> pueden citarse el tomate, tabaco y cítricos en general. De color pardo rojizo, absorbe en todo el espectro visible pero con mucha mayor intensidad en el azul y en el verde. Como consecuencia y dependiendo de su concentración es responsable de alteraciones atmosféricas relacionados con la visibilidad y el color.

El N<sub>2</sub>O es relativamente inerte, sin embargo puede oxidarse a NO. Se cree que parte de este gas pasa a una capa atmosférica superior (estratosfera) y parte se absorbe en la superficie terrestre. Se estima que el tiempo de permanencia del N<sub>2</sub>O en la atmósfera es de aproximadamente 8 años.

El NO es oxidado por el O<sub>2</sub> y el O<sub>3</sub> dando NO<sub>2</sub>. Los tiempos de vida del NO y del NO<sub>2</sub> son del orden de cinco días.

Ambos óxidos de nitrógeno son los contaminantes que conjuntamente con el SO<sub>2</sub> contribuyen a la formación de la lluvia ácida, afectando así a la vegetación y la vida acuática. Producen problemas respiratorios y una marcada reducción de las funciones pulmonares, siendo asimismo agravantes de enfermedades cardiovasculares (2).

#### **1.1.4 Smog fotoquímico**

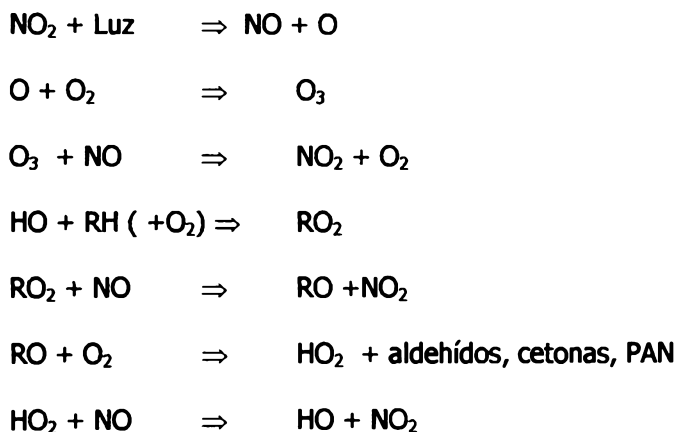
Se denomina smog a la niebla o dispersión coloidal de un líquido en aire, altamente tóxica por su elevada concentración en óxidos de azufre y nitrógeno, los que le confieren características ácidas por la presencia de los ácidos sulfúrico y nítrico. El pH de éstas nieblas puede llegar a valores de 2. Las nieblas producidas por las reacciones fotoquímicas son llamadas comúnmente smog fotoquímico. El mismo se forma por la presencia de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar, como se comentara brevemente en los items anteriores. En la reacción se forman ozono, derivados nitro de los hidrocarburos, compuestos orgánicos como el formaldehído, etc. Sobre la base de que la fuente principal de NO<sub>x</sub> la constituye los procesos de combustión de hidrocarburos (principalmente gases de escape de los automóviles), las cantidades

producidas en los centros con alta densidad de población suelen ser tan grandes que el único control para evitar éste tipo de nieblas debe tener como premisa la limitación de los HC y NOx que alcancen la atmósfera. Respecto a su toxicidad, es bien conocido que ocasiona problemas respiratorios graves y que además la niebla concentra otros contaminantes como compuestos orgánicos y pesticidas. Esta problemática se ve intensificada por las características geográficas y meteorológicas (zona de alta presión) de algunas ciudades que impiden la dispersión de los contaminantes.

Las reacciones que dan lugar al smog fotoquímico son muy complejas y aún no se ha logrado la comprensión total del sistema. El objetivo que se persigue en su estudio es obtener un modelo que permita predecir el grado de disminución de smog que se alcanzaría con las medidas de control de emisión de los contaminantes. Tales modelos permitirían programar y evaluar las estrategias a adoptar para controlar la contaminación del aire y elegir las formas más eficientes de transporte, crecimiento urbano y aprovechamiento de los recursos urbanos.

A continuación se muestra el esquema típico del ciclo fotoquímico, que involucra al NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. El ciclo se inicia con la disociación del dióxido de nitrógeno por la acción del sol en NO y un átomo de O. Éste último reacciona rápidamente con un molécula de O<sub>2</sub> para formar ozono, el cual a su vez reacciona con NO para formar NO<sub>2</sub> nuevamente, como se mencionara anteriormente. Este ciclo de reacción no cambia la concentración relativa de ninguno de los tres componentes, pero si algún HC esta presente en el medio interviene en el esquema de reacción vía un radical OH produciendo una mezcla de aldehídos, cetonas y nitratos tales como el PAN (nitrato de peroxibenzoílo), como se muestra en la Tabla 3 . De esta manera el resultado es una conversión neta de NO a NO<sub>2</sub> con el aumento de la producción de ozono.

Tabla 3 :



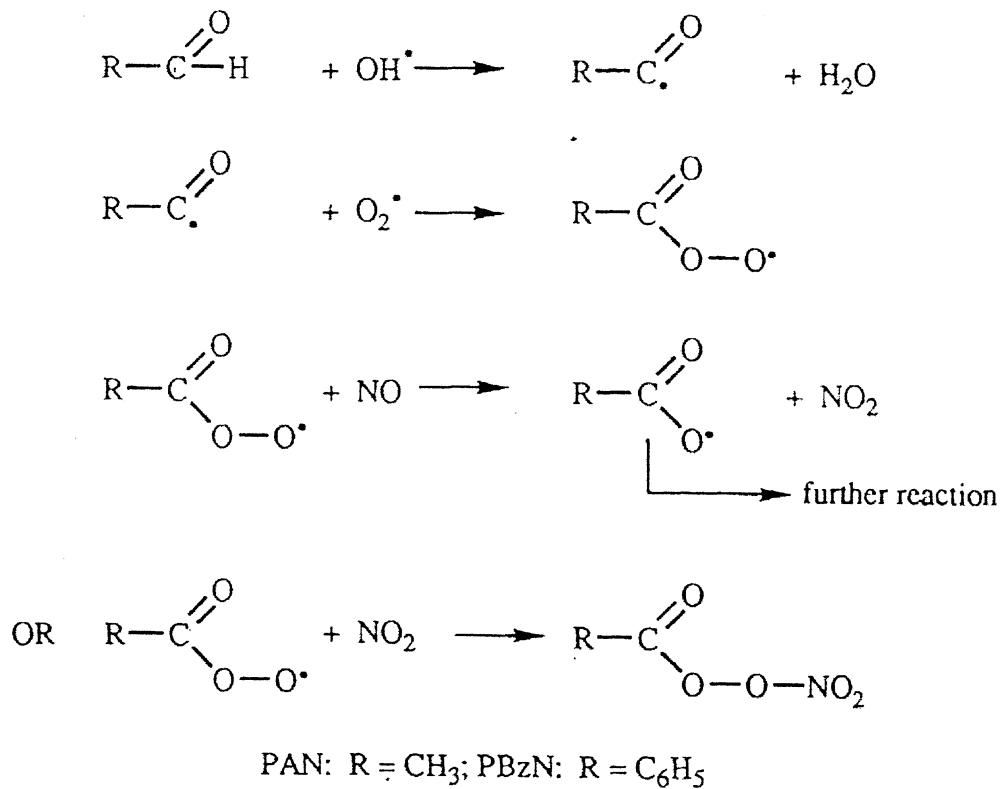


Tabla 3 : la formación de PAN a partir de aldehídos

### 1.2.1 Procesos utilizados para el control de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

Como se ha visto en los puntos anteriores, la polución del aire atenta contra cualquier forma de vida y produce serios daños materiales, por lo que constituye un problema que requiere urgente solución. Como medida preventiva, la legislación de los países desarrollados impone límites de emisión de gases a la atmósfera cada vez más estrictos. Mientras tanto se trabaja exhaustivamente en la búsqueda de soluciones o desarrollo de procesos tecnológicos que permitan para reducir la cantidad de contaminantes.

Las tecnologías de control disponibles pueden clasificarse en dos grupos:

- 1) medidas relacionadas con el control de la combustión
- 2) medidas relacionadas con el control post-combustión, es decir medidas relacionadas con el tratamiento de los gases de escape.

Las posibles medidas primarias están relacionadas con el proceso de combustión en sí, modificando el contenido de nitrógeno de las naftas, el sistema de combustión o disminuyendo las

temperaturas de combustión. En las fuentes fijas suele utilizarse la llamada combustión catalítica. (5-7)

El segundo grupo de tecnologías está relacionado con el control post-combustión o con el tratamiento de los gases de escape. Aunque los procesos de eliminación de los HC y de los óxidos de carbono CO y CO<sub>2</sub> han sido extensamente estudiados, el desarrollo de tecnologías para el control de NO<sub>x</sub> es más lento y los logros alcanzados no alcanzan a cubrir todos los aspectos que presenta esta problemática.

Los procesos post-combustión pueden clasificarse en tecnologías no catalíticas y catalíticas. A continuación se describirán brevemente las tecnologías no catalíticas y se brindará un panorama mas detallado en lo que respecta a las tecnologías o soluciones basadas en el empleo de catalizadores.

#### **1.2.1.1 Soluciones no catalíticas**

##### **1.2.1.1.1 Tecnologías basadas en la retención de los NO<sub>x</sub>.**

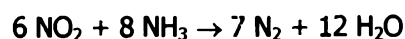
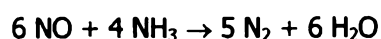
Los óxidos de nitrógeno presentes en los gases de emisión de cualquier fuente fija pueden ser retenidos por diferentes métodos, los cuales pueden estar basados en la absorción de los NO<sub>x</sub> en disoluciones ácidas o alcalinas, o en su adsorción utilizando materiales de gran porosidad, como son los tamices moleculares, carbón activado, etc.

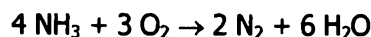
El empleo de sistemas basados en la absorción (vía húmeda) se hace circular en contracorriente con el gas contaminado un líquido capaz de absorber el agente que se desea separar o de reaccionar con él.

Los procesos basados en la adsorción (vía seca) tienen su fundamento en la interacción fisicoquímica de las moléculas del contaminante con la superficie del material adsorbente, que quedan unidos respectivamente por enlaces de tipo van der Waals y que, por lo tanto, pueden ser convenientemente regenerados. (8)

##### **1.2.1.1.2 Reducción selectiva no catalítica**

La empresa Exxon desarrolló un proceso de reducción en fase gaseosa homogénea, a través del cual los NO<sub>x</sub> son reducidos selectivamente por el NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.





Con este método se obtiene una eliminación de NO<sub>x</sub> del 50% con un bajo costo de implementación. Sin embargo presenta como desventaja el requerimiento de altas temperaturas (850 a 1050°C) para que se lleve a cabo de manera eficiente. Asimismo, presenta inconvenientes relacionados con el empleo de NH<sub>3</sub>. Dado que el proceso requiere de una relación NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> alta puede presentarse problemas asociados a pérdidas y formación de sales. No es recomendable el uso de este sistema en equipos con altos contenidos de polvos, debido a que el NH<sub>3</sub> se puede adsorber en las cenizas (9).

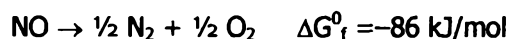
### 1.2.1.2 Soluciones catalíticas

En este tipo de soluciones los catalizadores que se implementan deben adaptarse a las condiciones del efluente a ser tratado. Por lo tanto lo que se busca es un catalizador con alto rendimiento y adaptabilidad a las condiciones del proceso.

Se han reportado numerosas propuestas tendientes a solucionar el problema de emisión de NO<sub>x</sub> a la atmósfera mediante el uso de catalizadores. A continuación se hará referencia a algunas de ellas.

#### 1.2.1.2.1 Descomposición de NO

El óxido nítrico es termodinámicamente inestable es decir que podría presentar descomposición directa a sus componentes N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Sin embargo, la reacción de descomposición es inhibida por una alta energía de activación (364 kJ/mol). Por lo tanto se necesitan catalizadores para bajar esa energía de activación y facilitar la descomposición.



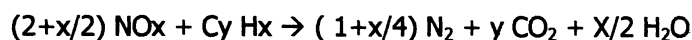
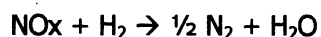
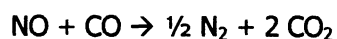
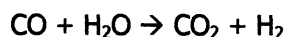
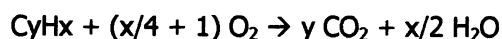
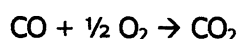
El tema de investigación resulta atractivo pues se evitaría el uso de un agente reductor. Existen numerosas publicaciones acerca de materiales utilizados como catalizadores para la descomposición directa de NO, por ejemplo: SrFeO<sub>3</sub>, óxidos de Cr, Fe, Co o Ni, Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Cu-zeolitas. Sin embargo la búsqueda sobre muchos de estos materiales el agregado de oxígeno en la corriente de alimentación suprime la reacción (10-14).

*mueller 9'*

### 1.2.1.2.2 Reducción catalítica no-selectiva con CO

Este proceso catalítico se basa en la reducción de los NOx con un combustible (gas natural, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, etc.) para generar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Se denomina no-selectiva porque el reductor utilizado tiene tendencia a reaccionar preferentemente con el oxígeno presente en el aire, para luego reaccionar con los óxidos de nitrógeno. Así la reacción debe transcurrir en exceso de agente reductor.

La aplicación de este tipo de procesos está condicionada a sistemas en los que la concentración de oxígeno sea baja, como es el caso de los gases emitidos por los automóviles que poseen motor que operan según el ciclo Otto (vehículos que utilizan nafta como combustible). De esta forma, no cabe duda que la aplicación más extendida de este tipo de procesos es la correspondiente a los catalizadores denominados de "tres vías". Estos catalizadores se denominan de esta manera porque permiten la eliminación simultánea de los tres contaminantes principales: los hidrocarburos, el CO y los NOx. Las reacciones involucradas son las siguientes:

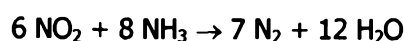
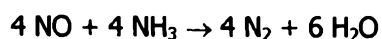


Una desventaja de este tipo de sistemas es que para que <sup>el</sup> catalizador opere eficientemente se necesita alimentar una relación estequiométrica aire/combustible.

Los catalizadores utilizados para este proceso consisten en metales nobles (Pt, Rh o Pd) depositados sobre alúmina (15).

### 1.2.1.2.3 Reducción catalítica selectiva con amoníaco

El método de reducción catalítica selectiva (SCR) es considerada la mejor tecnología de control disponible (BACT:best available control technology). Se utilizan catalizadores en base a óxidos inorgánicos simples que facilitan la reacción entre NOx y amoníaco en presencia de oxígeno. En lo que respecta a los óxidos de nitrógeno, las reacciones más representativas del proceso las cuales son favorecidas por la presencia de oxígeno, son las siguientes:



La primera aplicación industrial de la tecnología SCR se produce a mediados de los años setenta para el tratamiento de los gases de emisión de las plantas de ácido nítrico. La vigencia de esta aplicación se mantiene en total plenitud en la actualidad, si bien se han introducido sensibles mejoras en las propiedades tanto mecánicas como físicoquímicas de los catalizadores utilizados.

La aplicación más importante de los procesos de SCR es la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en los efluentes gaseosos de grandes instalaciones fijas de combustión.

En el ámbito de aplicación de ésta tecnología, las empresas japonesas son las que han dedicado mayor atención y esfuerzo a su desarrollo. Así, por ejemplo, la tecnología SCR para el tratamiento de efluentes industriales de grandes instalaciones de combustión se aplica por primera vez en 1977 por Mitsubishi Heavy Industries Ltd. en una central térmica que emplea gas natural como combustible. Luego se introdujeron en otros países como Alemania, Austria España, USA, etc.

Los catalizadores más comúnmente usados pueden dividirse en dos tipos: aquellos constituidos por óxidos inorgánicos soportados (mono y multimetálicos) por ejemplo:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  y un segundo grupo constituido por metales nobles soportados, por ejemplo  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-}$ ,  $\text{Pd-}$ ,  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  es uno de los mejores sistemas presentando una alta actividad para la reducción de NO a bajas temperaturas y una alta resistencia al envenenamiento con  $\text{SO}_2$ .

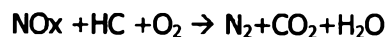
Durante el proceso comercial SCR sobre sistemas de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  el control estequiométrico de amoníaco debe ser mantenido para evitar la emisión tóxica de amoníaco no reactante (9-16).

#### **1.2.1.2.4 Reducción catalítica selectiva de NO por hidrocarburos**

En los ítems anteriores se ha hecho referencia a diferentes alternativas de SCR de NO empleando reductores. De todos ellos surge que el empleo de amoníaco es la alternativa de limpieza de gases de desecho de fuentes estacionarias más común. El amoníaco actúa como agente reductor altamente selectivo en presencia de oxígeno. Sin embargo las tecnologías basadas en su uso son objetadas en la práctica debido a su toxicidad y los problemas que se generan en su transporte y manipulación o cuando quedan restos de amoníaco en el gas de salida.



Una tecnología alternativa que tiene gran potencial es la SCR empleando hidrocarburos como reductores (HC-SCR), bajo condiciones de exceso de O<sub>2</sub>.



Una gran variedad de zeolitas intercambiadas por Cu, Fe, Pt, Co, Ga, Ce, e H- han mostrado ser activas para esta reacción. De ellas, las más estudiadas como catalizadores son los sistemas Cu- y Co-ZSM5. En esos casos el primer catalizador ha sido probado utilizando hidrocarburos con dos átomos de carbono o más como reductor en tanto que la zeolita Co-ZSM5 ha sido estudiada empleando metano como agente reductor. Recientemente la atención se ha focalizado en los catalizadores constituidos por metales nobles soportados sobre alúmina, particularmente platino, habiendo revelado una considerable actividad a bajas temperaturas y una excelente durabilidad bajo condiciones reales de gases de escapes.

Asimismo, fueron reportados otros sistemas no zeolíticos como catalizadores con una buena performance para la reacción de SRC en condiciones similares. Los mismos se basan en el empleo de metales de transición soportados sobre diferentes tipos de sistemas oxídicos.

En el capítulo siguiente se expondrá una búsqueda bibliográfica acerca de los materiales utilizados como catalizadores para la reacción de reducción selectiva de NO con hidrocarburos.

### **Bibliografía**

- 1- Stoker y Seager, Química Ambiental. Contaminación del aire y del agua. Editorial Blume, Barcelona (1981).
- 2- R.M. Harrison, Understanding our environment, Royal Soc. Chem. London (1992)
- 3- Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty, Gene F. Parkin, Química para ingeniería ambiental, Cuarta edición Ed. Mc Graw Hill (2001)
- 5- Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, Appl. Catal. A 156 (1997) 29
- 6- V.G. Milt, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, J. Catal. 200 ( 2001) 241
- 7- P. Ciambelli, V. Palma, S. F. Tikhov, V.A. Sadykov, L. A. Isupova, Lisi, Catal. Today 47 (1999) 199.
- 8- P. Avila y S. Suarez, Capítulo 4 de la monografía del Proyecto V7 del Cyted, " Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno", Editado por: E. A. Lombardo (2003)

- 
- 9- J. Blanco, Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, septiembre de 1994, Concepción Chile.III-1
  - 10- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, and T. Ito, Chem. Lett (1990) 1069
  - 11- A. Amimazmi and M . Boudart, J. Catal., 39 (1975) 383
  - 12- M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa. Chemistry Letters, pp. 213-216 (1989) The chemical Society of Japan.
  - 13- Y. Teraoka, T. Harada, H. Furukawa and S. Kagawa. New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary (1993) 2649
  - 14- J. Valyon and W. H. Hall. Catal. Lett. 19 ( 1993) 109.
  - 15- P. Araya, F Ribeiro, C. Henriques y E. Miró, Capítulo 8 de la monografía del Proyecto V7 del Cytel, " Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno", Editado por: E . A. Lombardo (2003)
  - 16- C.J. Pereira and K.W.Phumlee, Catal. Today, 13 (1992) 23

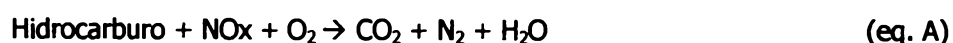
## CAPITULO 2

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Reducción catalítica selectiva de NO por hidrocarburos

En el capítulo anterior se hizo referencia a diferentes tecnologías de limpieza de los óxidos de nitrógeno de las emisiones contaminantes, en este capítulo se hará referencia particularmente a la reacción de reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos.

En la última década el estudio de la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos (HC-SCR) ha recibido mucha atención. La reacción que gobierna este proceso se puede escribir en forma simplificada de la siguiente manera:



Donde el hidrocarburo cumple la función de reducir al óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular.

No se puede obviar, sin embargo, otra reacción química muy importante dentro de este proceso que es la ecuación secundaria de combustión del hidrocarburo:



Una gran variedad de zeolitas intercambiadas por Cu (1-3), Fe (4-5), Pt (6-8), Co (9-11), Ga (12-13), Rh (14) y las zeolitas ácidas del tipo HZSM5 (14-16) han mostrado ser activas para la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos (HC-SCR). De ellas, las más estudiadas como catalizadores son los sistemas Cu- y Co-ZSM5. En esos casos el primer catalizador ha sido probado utilizando hidrocarburos con dos átomos de carbono o más como reductor en tanto que la zeolita Co-ZSM5 ha sido estudiada empleando metano como agente reductor (17-18). Recientemente la atención se ha focalizado en los catalizadores constituidos por metales soportados sobre alúmina, particularmente platino, habiendo revelado una considerable actividad a bajas temperaturas y una excelente durabilidad bajo condiciones reales en gases de emisiones de combustión (19-20).

Asimismo, fueron reportados otros sistemas no zeolíticos como catalizadores con una buena actividad para la reacción de SCR en condiciones similares. Los mismos se basan en el empleo de metales de transición soportados sobre diferentes tipos de sistemas oxídicos (incluyendo aquellos de características marcadamente básicas como MgO), así como metalosilicatos (21), óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (22) y sólidos superácidos.

A continuación se analizan aquellos catalizadores reportados como activos en la SCR de NO con hidrocarburos como agentes reductores. Para realizar una búsqueda bibliográfica

ordenada los resultados se citan en función de los materiales utilizados, los cuales serán divididos en dos grandes grupos: catalizadores en base a zeolitas intercambiadas y catalizadores en base a metales soportados sobre óxidos binarios.

## 2.1. Catalizadores en base a zeolitas intercambiadas

### a) Cobre-zeolitas

Iwamoto y colaboradores (2) fueron los primeros en observar que el NO puede ser reducido selectivamente sobre Cu-ZSM5 en presencia de O<sub>2</sub> por una gran variedad de hidrocarburos incluyendo C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Encontraron que la presencia de oxígeno favorece la conversión del sistema NO-hidrocarburo y que la conversión de la reacción de reducción pasa a través de un máximo en función de la temperatura, dependiendo ésta última del hidrocarburo que se utiliza como reductor. La pérdida de actividad observada a altas temperaturas está asociada con la oxidación paralela del agente reductor.

Iwamoto y colaboradores reportaron que la velocidad de reacción aumenta con altas concentraciones de hidrocarburo y que los hidrocarburos insaturados son mejores agentes reductores que las correspondientes especies saturadas (4,23-24).

El mismo grupo (2) también reportó que la estructura de la zeolita tiene efecto en la actividad catalítica de la reacción NO-hidrocarburo. Comparando actividades de los sistemas ZSM5, ferrierita, mordenita y zeolitas L e Y intercambiados con Cu se encontró que la que presenta máxima actividad es la ZSM5 y que el catalizador Cu-Y es uno de los menos activos.

La actividad de Cu-ZSM5 para la HC-SCR depende también del nivel de intercambio logrado por el metal de transición, presentando un máximo de conversión para un nivel de intercambio que varía entre 80-100%. Para concentraciones mayores que las correspondientes al intercambio (lo que supone que el material zeolítico actúa como soporte del metal) los valores de actividad resultan menores (2,23-24).

La influencia de los co-cationes en la actividad catalítica del sistema Cu-ZSM5 para la reducción selectiva de NO fue estudiada por Teraoka y colaboradores (25) utilizando propileno como agente reductor. Ellos reportan que la presencia de co-cationes tales como Ca, Sr, Fe, Co y Ni incrementan la actividad catalítica y expanden el rango de temperatura donde la zeolita es activa, además aparentemente la presencia de iones co-intercambiados no afecta la temperatura donde se presenta un máximo de conversión. Los autores sugieren que la presencia de un segundo catión suprime la combustión de etileno por alteración de locación, estado de agregación y/o estado electrónico de cationes Cu. Por el contrario a bajas temperaturas solo el FeCuZSM5 fue encontrada mas activa que la zeolita Cu-ZSM5 original. En este caso el incremento de la actividad fue atribuido a la contribución independiente de los cationes hierro.

### b) Hierro-zeolitas

Iwamoto y colaboradores también estudiaron las zeolitas intercambiadas con hierro (4). El comportamiento de la reducción de NO con etileno sobre este tipo de material catalítico, al igual que las Cu-zeolitas, depende del tipo de zeolita y por consiguiente de sus características estructurales (26). En este caso el material más activo fue la Fe-mordenita en tanto que el Fe-L presenta la menor actividad. La dependencia de la actividad con respecto al nivel de intercambio de Fe en mordenita es también diferente, si se la compara con los resultados reportados para la zeolita ZSM5 intercambiada con cobre. La actividad de la Fe-mordenita aumenta linealmente con la carga de Fe hasta que el nivel de intercambio es de ~60%, y permanece luego constante para niveles de intercambio mayores. Explicaciones posibles para el efecto de la estructura de la zeolita en la actividad catalítica incluyen cambios en la acidez y la estructura de poro de la zeolita, así como modificaciones de las propiedades redox, la simetría local y la configuración geométrica de los cationes intercambiados.

### c) Platino-zeolitas

Diversos grupos de investigación estudiaron el efecto de la presencia de metales nobles intercambiados sobre zeolitas. El sistema platino intercambiado sobre zeolitas es uno de los más estudiados para la HC-SCR (6-8).

Iwamoto y colaboradores (27) llevaron a cabo una investigación comparativa de Pt-ZSM5, Cu-ZSM5 y Fe-mordenita para analizar su rendimiento en la reducción de NO con etileno. El catalizador Pt-ZSM5 fue encontrado más activo para bajas temperaturas, menores de 300°C. Además la actividad de Pt-ZSM5 fue levemente afectada por la adición de 8.5% de vapor de agua mientras los otros dos catalizadores fueron completamente desactivados.

Estudios comparativos entre la actividad de zeolitas intercambiadas con metales nobles, Pt y otros metales del Grupo IB/VIII, muestran que las zeolitas que contienen Pt son las más activas, seguida por aquellos catalizadores que contienen rodio (Rh). En conclusión, los catalizadores que contienen Pt son más activos a temperaturas menores de 300°C y tienen mejor estabilidad térmica que la correspondiente a los que contienen Cu (22).

### d) Cobalto-Zeolitas

Li y Armor (28-31) fueron los primeros en reportar que la reducción de NO con metano sobre Co-ZSM5 puede ser selectiva en presencia de exceso de O<sub>2</sub>. La actividad catalítica de Co-ZSM5 fue encontrada baja en ausencia de O<sub>2</sub> pero favorablemente influenciada por la presencia de dicho gas. La conversión de NO aumenta, también, con el incremento de CH<sub>4</sub> en la corriente de entrada.

Ensayos adicionales ponen claramente de manifiesto que la naturaleza del metal de transición es sumamente importante cuando el metano es utilizado como reductor, mientras que

zeolitas ZSM5 intercambiadas con Co, Ni y Mn son activas para la reacción de reducción de NO, zeolitas ZSM5 intercambiadas con Cr y Na resultan completamente inactivas.

El efecto de la estructura de la zeolita fue particularmente estudiado por Li y Armor (28-29) quienes utilizando metano como agente reductor, compararon distintos tipos de zeolitas intercambiadas con Co. Los resultados indicaron que la Co-ZSM5 fue uno de los catalizadores más activas mientras que el Co-Y presenta un rendimiento muy pobre no obstante presentar de dos a tres veces mayor nivel de intercambio que las restantes zeolitas estudiadas. El mismo grupo más tarde reportó (32) que la Co-ferrierita muestra mayor actividad que la Co-ZSM5. Hall y colaboradores (33) también observaron la habilidad de la Co-ferrierita para activar al metano como reductor selectivo del NO siendo la velocidad de reacción mayor que la observada cuando se utiliza butano con el mismo fin.

Burch and Scire (34) reportaron que Rh-ZSM5 es siempre más activa que Co-ZSM5 para la reducción selectiva de NO por metano. En adición, existen reportes que indican un efecto sinérgico promotor entre los metales nobles y el cobalto (35-37).

Respecto al mecanismo, los resultados sugieren que los iones Co (8,11), con mucha dispersión en la superficie constituyen la fase activa para la reacción NO-CH<sub>4</sub>. Si bien esta hipótesis podría explicar porque las zeolitas intercambiadas con Co son más activas que el CoO (máscico), no ofrece una convincente justificación de la diferente actividad de las diversas Co-zeolitas. Por esto se puede asegurar que el rol de la zeolita no se limita a soportar el catión sino también se pone en juego otro tipo de propiedades de la matriz, tales como acidez y propiedades estructurales.

#### e) H-zeolitas

Varios autores (14-16) reportaron que la forma protonada de las zeolitas o zeolitas ácidas, denominadas genéricamente H-zeolita, son activas a elevadas temperaturas para la reducción de NO con hidrocarburos en exceso de O<sub>2</sub>. Utilizando propano y propileno como agentes reductores esos autores reportaron que las H-zeolitas muestran curvas de actividad versus temperaturas que son similares a las observadas para las zeolitas intercambiadas con iones metálicos. De todas las zeolitas analizadas la secuencia de materiales activos decrece desde la H-mordenita hasta la sílica gel, actividad catalítica nula, resultando intermedias las H-ZSM5 y la silicalita.

Los trabajos citados precedentemente hacen referencia a la menor actividad de la zeolita H-ZSM5 respecto a la intercambiada con Co, Zn y Cu, empleando etileno como reductor y en presencia de oxígeno (2%). Sin embargo cuando la zeolita es intercambiada con Fe, Ca, La, Pr y Cr la actividad resulta menor que la que presenta la forma protonada. La temperatura de máxima velocidad de reacción de reducción de NO, depende de los iones metálicos intercambiados, entre 200 y 600°C. Asimismo, la actividad de la H-ZSM5 es menor que la Co-ZSM5 empleando metano como reductor (22).

## 2.2 Catalizadores en base a metales soportados sobre óxidos binarios

Como se puede extraer de la revisión bibliográfica presentada en la sección anterior, los catalizadores zeolíticos probaron ser muy activos y selectivos para la reducción catalítica selectiva de NO a N<sub>2</sub> utilizando hidrocarburos como agentes reductores. Sin embargo estos presentan algunas limitaciones para ser utilizados comercialmente. Existen trabajos (38-39) que muestran materiales zeolíticos activos y estables en condiciones fuertemente hidrotérmicas y en la actualidad se continúa haciendo grandes esfuerzos por lograr catalizadores con la actividad y estabilidad requeridas.

Una alternativa que nuevamente se está investigando se orienta hacia la búsqueda de catalizadores activos para la HC-SCR de NO basados en soportes no-zeolíticos. Durante la década del noventa los materiales no-zeolíticos eran considerados en numerosas publicaciones científicas como materiales de poca actividad e ineficientes (22). Sin embargo, en los últimos años este tipo de materiales ha recibido mayor atención. Por supuesto que con el profundo conocimiento aportado un gran número de publicaciones sobre materiales zeolíticos los nuevos materiales basados en metales de transición soportados en óxidos metálicos son rediseñados y mejorados respecto a aquellos presentados en los primeros años de la década del noventa lo que llevó a descartar, erróneamente, a los materiales oxídicos como posibles catalizadores para la reducción de NO a N<sub>2</sub>. Concretamente, sobre los nuevos materiales oxídicos se soportan sólo los cationes que se sabe que son activos y en concentraciones bajas para lograr una mejor dispersión.

La diversidad de los materiales oxídicos no-zeolíticos estudiados como catalizadores para la remoción de NO es amplia, tal vez los soportes más estudiados son alúmina, tierras raras, sílice, óxido de titanio y óxido de circonio. Dentro de este gran grupo de materiales se pueden distinguir dos grandes líneas de trabajo: Una de ellas es la que utiliza sistemas basados en metales del grupo del platino soportados tales como Pt, Pd, Rh y otra gran línea que estudia otros metales de transición y post transición tales como cobalto, cobre, hierro, zinc, níquel, estaño, plata etc. Estas dos líneas de investigación son muy diferentes porque los materiales presentan distintas características y comportamientos en la reacción. Mientras que los sistemas basados en metales nobles presentan actividad a muy baja temperatura (300 – 400°C), los demás presentan actividad a temperaturas moderadas y altas (400 - 700°C). Los mecanismos de reacción propuestos para ambos tipos de sistemas son también diferentes, para los primeros se postula una adsorción disociativa de las moléculas de NO sobre la superficie y posterior reacción con el hidrocarburo, mientras que para los segundos se proponen mecanismos de reacción donde el NO se oxida a NO<sub>2</sub> y este reacciona posteriormente con el hidrocarburo.



### 2.2.1 Catalizadores de metales del grupo del platino o nobles soportados sobre óxidos

Existe un elevado número de trabajos que reportan a los sistemas catalíticos de metales nobles soportados sobre óxidos no zeolíticos como activos para la HC-SCR. Los metales más utilizados son Pt, Pd y Rh soportados sobre alúmina y zirconia (19-20,40-51).

El estudio de platino soportado en  $\gamma$ -alúmina para la reducción de NO con propano o propileno en exceso de oxígeno fue reportado en 1991 por Hamada y colaboradores (44). El Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un catalizador activo a bajas temperaturas. En el mismo trabajo, catalizadores de platino y rodio soportados sobre alúmina, fueron encontrados significativamente menos activos que los de platino sin promover. La temperatura donde se observa la máxima conversión de NO es función de la carga de platino y decrece de 360°C a 230°C cuando la carga de metal incrementa del 0.1% al 2%.

Los efectos de la carga y dispersión del Pt, de diferentes catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre la actividad, fueron estudiados por Burch y colaboradores (45). Este grupo sucesivamente varió la dispersión de Pt variando el precursor en el método de preparación y sugiere que la reducción de NO con hidrocarburos requiere ensambles metálicos suficientemente grandes para que la reacción proceda a una velocidad significativa. Ellos reportaron que el catalizador más activo también presenta la menor temperatura del máximo de reducción. En realidad, estos datos sugieren que existe una relación estrecha entre el máximo de conversión de NO y la temperatura a la cual esto ocurre. En un intento de explicación de esta interrelación ellos sugieren que la adsorción disociativa de NO, sobre los ensambles metálicos, es la etapa limitante de la velocidad y compite con la adsorción disociativa de oxígeno por los sitios activos de platino reducido. Se podría pensar que si el catalizador es más activo, lo es para las dos adsorciones (de NO y de O<sub>2</sub>) y que el incremento de adsorción de NO aumenta la velocidad de reducción, pero simultáneamente el incremento de la adsorción de oxígeno aumenta la velocidad de la paralela y baja la concentración de hidrocarburo, generando el máximo a menor temperatura.

Hamada y colaboradores reportaron que la naturaleza del soporte juega un rol importante en la actividad de un catalizador de metal noble soportado. Por ejemplo reemplazando la alúmina por sílice decrece significativamente la actividad de los catalizadores de Pt (44). Por su parte Bamwenda y colaboradores realizaron un completo trabajo sobre metales nobles (Rh, Pd, Pt e Ir) soportados sobre TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y hallaron que de los sistemas estudiados el más activo, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, era el que probablemente tenía la mayor habilidad para oxidar al propeno a especies intermedias en la superficie catalítica (47).

### 2.2.2. Catalizadores de metales de transición (excepto los del grupo del Pt) y post transición soportados sobre óxidos

Muchos óxidos metálicos no-zeolíticos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y los catalizadores obtenidos a partir de ellos promovidos con compuestos de metales de transición y post-transición (Co, Ni, Fe, Sn, Ga, In), son catalizadores que presentan actividad para la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) con hidrocarburos (HC-SCR) (6, 52-82). Existen casos donde el soporte no presenta actividad pero cuando se encuentra modificado por la incorporación de un segundo metal resulta un sistema catalítico activo para la mencionada reacción, por ejemplo el  $\text{SiO}_2$  no es activo, pero puede ser utilizado para soportar o modificar otros materiales activos. En condiciones de exceso de oxígeno los metales soportados están casi exclusivamente en sus estados de oxidados, con excepción de la plata (Ag) que puede ser encontrada como  $\text{Ag}^0$ , es decir en su estado reducido, en algunos casos especiales, especialmente cuando la concentración de plata es alta (76).

A continuación se expondrán características generales de los sistemas oxídicos utilizados como catalizadores de la reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  en presencia de oxígeno.

#### - Curvas típicas de conversión vs. temperatura

Aún no existe un mecanismo de reacción universalmente aceptado para la reacción de reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ . Sin embargo existe una similitud que se puede observar en casi todos los sistemas oxídicos estudiados, en las representaciones de conversión de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  versus temperatura la curva típica es del tipo volcano es decir la conversión pasa por un máximo y luego decae. Esta caída de actividad puede generarse por la existencia de una segunda reacción competitiva, la reacción de combustión del hidrocarburo (eq. B), es decir que existe una competencia entre las especies  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$  por el agente reductor, el hidrocarburo. La combustión directa por el oxígeno llega a ser muy rápida a alta temperatura y disminuye el número de moléculas de hidrocarburo disponibles para la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno (eq. A).

#### - Influencia del agente reductor

Como en el caso de los materiales zeolíticos y de los catalizadores de metales nobles soportados en soportes no-zeolíticos, la eficiencia de los catalizadores oxídicos depende marcadamente de la naturaleza del agente reductor (alcano, alqueno, alcohol), su peso molecular y su interacción con el tipo de catalizador utilizado (44,80). Los reductores más utilizados son hidrocarburos saturados e insaturados de 2 y 3 átomos de carbono en su cadena.

El metano también es utilizado como reductor para la reacción de reducción de  $\text{NO}$  sobre los óxidos metálicos, algunos autores lo consideran un hidrocarburo que no presenta selectividad

para la reacción de reducción de NO respecto a la de combustión secundaria (58,77-78) mientras que otros autores muestran catalizadores sobre los cuales la reacción de reducción es selectiva hacia la reducción del NO por ejemplo los catalizadores de  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ .

Los hidrocarburos de alto peso molecular, tales como n-hexano, n-octano o decano, los que normalmente se encuentran en los gases de escape también fueron utilizados en algunos trabajos (52,78). Sobre catalizadores de plata soportada sobre alúmina, los alcanos pesados dan alta conversión de NO a  $\text{N}_2$  a baja temperatura (desde los  $300^\circ\text{C}$ ). Este tipo de hidrocarburos tiende a tener una alta entalpía de adsorción y la fuerza de los enlaces C-H de los grupos metilos es débil, probablemente esto explicaría su buena habilidad de reaccionar a baja temperatura.

También los alcoholes han sido utilizados como reductores, por ejemplo metanol (70,83). Comparando los resultados obtenidos sobre  $\gamma$ -alúmina se observa que la reducción utilizando alcanos ocurre usualmente a alta temperatura, con alquenos ocurre a temperaturas intermedias y los alcoholes reaccionan a baja temperatura. Por ejemplo, sobre el sistema  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$  utilizando metanol como agente reductor la reacción ocurre a temperaturas muy bajas ( $>250^\circ\text{C}$ ), utilizando propano la reacción comienza a los  $450^\circ\text{C}$  mientras que utilizando alquenos la reacción ocurre a temperaturas intermedias ( $350^\circ\text{C}$ ) (69). Además debe ser mencionado que el número de átomos de carbono de los alcanos, alquenos y alcoholes tienen gran influencia en la temperatura de reacción, los hidrocarburos más pesados tienden a reaccionar a menor temperatura.

- Tolerancia al agua y al azufre.

La presencia de alta concentración de agua en la corriente de alimentación induce una importante desactivación cuando el agente reductor utilizado es un alcano o un alqueno y una buena actividad puede ser mantenida cuando se utilizan como reductores moléculas oxigenadas, alcoholes (83,70). Esta desactivación generalmente es reversible, el catalizador recupera su actividad original cuando el agua es removida de la corriente de alimentación. Esta inhibición de la actividad provocada por el agua es probablemente debida a una adsorción competitiva entre el agua y los demás reactantes sobre los sitios activos de la superficie del material catalítico. Los alcoholes mantienen su actividad probablemente porque presentan una alta polaridad, por lo tanto se adsorben más y la competencia es menos marcada.

Existen catalizadores, por ejemplo el sistema  $\text{Sn-Co/Al}_2\text{O}_3$  (62) que muestran mayor tolerancia a la presencia de vapor de agua, los autores sugieren que la adsorción competitiva del agua genera una disminución de la velocidad de la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo (eq. B) manteniendo la velocidad de la principal (eq. A).

El efecto que tiene el dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , en la corriente de alimentación sobre la actividad de los catalizadores, es muy particular, en algunos catalizadores disminuye la velocidad de reducción de NO, mientras que en otros casos la incrementa.

En general se observa una inhibición de la actividad de los catalizadores utilizados en la reducción catalítica selectiva de NO. Pero la extensión de esta desactivación depende de la naturaleza del material, de los reductores utilizados y de la concentración de SO<sub>2</sub> (65). El SO<sub>2</sub> puede reaccionar con el oxígeno y la superficie de los catalizadores para formar especies SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> muy estables. La formación de estas estructuras superficiales puede reducir la cantidad de sitios activos.

Algunos materiales muestran un incremento inicial de la actividad cuando son pre-tratados con SO<sub>2</sub>, esto se puede explicar por un aumento de la acidez Bronsted debida a la presencia de especies SO<sub>4</sub> hidrogenadas, lo cual facilita la activación de los hidrocarburos. Este incremento inicial se pierde cuando la concentración de SO<sub>2</sub> es alta.

#### - Características estructurales y químicas

En el proceso de HC-SCR de NO, la composición del catalizador, principalmente en los sistemas catalíticos multimetálicos soportados, y el método de preparación, tienen una marcada influencia en la actividad y selectividad. Los catalizadores conteniendo cobalto y cobre parecen ser los más ampliamente reportados.

La sílice es un material que no presenta actividad para la HC-SCR de NO con propeno pero cuando la sílice actúa como soporte de iones cobalto muy dispersos se observa actividad catalítica. Esta actividad parece estar relacionada con la existencia de una cupla redox Co(II)/Co(III) en presencia de una corriente de oxígeno. En efecto, la formación de especies intermedias, nitrato monodentado, parecería gobernar el proceso a través de su interacción con el hidrocarburo reductor. Algunos autores atribuyen a los iones cobalto la capacidad de oxidar catalíticamente al NO a NO<sub>2</sub>, como fuera postulado en el sistema Co-ZSM5 (8,72), y luego este NO<sub>2</sub> (adsorbido) es reducido por el hidrocarburo para dar N<sub>2</sub>. La fase oxídica tipo espinela Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, másica o segregada en la superficie del soporte, resulta un catalizador prácticamente inactivo para el proceso de HC-SCR de NO. Sin embargo resulta muy activo para el proceso de oxidación del hidrocarburo. Obviamente, la posibilidad de formación de éste óxido está fuertemente relacionada con la historia del catalizador, es decir su método de preparación, y es altamente dependiente de la interacción de las especies de cobalto con el soporte.

Existen trabajos referidos a los sistemas Co/SiO<sub>2</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co/ZrO<sub>2</sub> con resultados, en gran parte, contradictorios. Para el sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existen grandes discrepancias respecto al efecto del método de preparación. Sin embargo existe una realidad: la relación entre la actividad y las especies de cobalto, con elevada dispersión y adecuada concentración, constituyen un sistema catalítico interesante. La concentración de las fases de cobalto no debe superar un valor denominado umbral, propio de cada sistema. Para que la interacción cobalto-soporte, conduzca a especies de superficie activas, es necesario que la concentración del ion sea limitada y se evite el crecimiento y posterior segregación de fases oxídicas con propiedades similares a las del

compuesto másico. La presencia de fases segregadas, es responsable del incremento de la velocidad de la reacción de combustión del hidrocarburo que compite con la reacción de reducción de NO.

Otra variable a tener en cuenta durante la preparación del material catalítico es la temperatura de calcinación, que afecta las posibilidades de difusión iónica: un aumento de la temperatura favorece la redistribución del cobalto en la matriz oxidica del soporte y afecta la dispersión de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo deben tenerse en cuenta las características estructurales del soporte que pueden influir en la interacción metal-soporte y conducir a la formación de nuevos compuestos por efecto térmico. Este último aspecto es importante en la formación de silicatos y aluminatos por aumento de la temperatura de calcinación, efecto que ha planteado controversias en algunos sistemas catalíticos como por ejemplo Co/alúmina. Yan y colaboradores (65) proponen que el aluminato de cobalto es inactivo porque el cobalto se encuentra en coordinación tetraédrica y resultaría inaccesible para las moléculas gaseosas. Por otra parte Okazaki y colaboradores (72) asignan a la fase aluminato de cobalto,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  la actividad para la reducción selectiva de NO a  $\text{N}_2$ , sin embargo esos autores no consideran la posibilidad de otros tipos de sitios generados por dispersión del cobalto tales como formación de estructuras superficiales incompletas o intermedias.

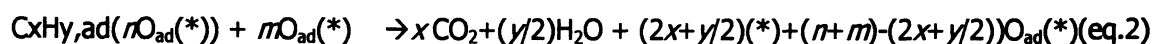
## **2.3 Aspectos relacionados con los mecanismos de reacción**

### **2.3.1 Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores zeolíticos**

En el mecanismo de reacción se han detectado numerosos intermediarios de reacción y se han dilucidado algunos pasos. A continuación se expondrán ejemplos de algunos de los mecanismos propuestos.

*-Mecanismos que involucran la adsorción de NO y un proceso redox de la superficie catalítica.*

Para Inui y colaboradores (85) basados en estudios de reacción sobre metalosilicatos, (especialmente en una zeolita Cu-Na-A), proponen que un catalizador activo para la HC-SCR debe cumplir con dos requisitos fundamentales: acidez y presencia de un catión superficial con propiedades redox. Estos autores propusieron un mecanismo de reacción donde el hidrocarburo reduce la superficie catalítica. Y el NO se descompone simultáneamente. Este ciclo ocurre en la superficie del catalizador parcialmente reducida siempre y cuando la temperatura sea adecuada y la velocidad de descomposición de NO sea más rápida o comparable con la velocidad de oxidación de la superficie reducida. Avalando su postura este grupo encontró pequeñas cantidades de productos de oxidación parcial del hidrocarburo sobre la superficie catalítica, en particular hallaron cetonas, aldehídos y alquifuranos. También sugieren que este mecanismo puede explicar sólo mecanismo donde el agente reductor sea de un alto número de carbonos.

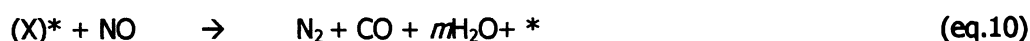


Este tipo de mecanismo de reacción también fue postulado por Burch y Millington (86), los cuales proponen la reducción de un sitio Cu(II) el cual puede generar un  $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$  ads en presencia de NO. Este dinitrosilo se descompondría a  $\text{N}_2\text{O}$  y este posteriormente a  $\text{N}_2$  sobre un sitio iónico.

*- Mecanismo que involucra la formación de  $\text{NO}_2$  y posterior reacción de éste último con el hidrocarburo.*

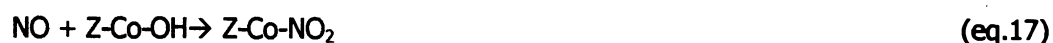
Cuando el agente reductor es metano se propone un mecanismo de reacción que involucra la formación de  $\text{NO}_2$  como intermediario de reacción (87-89). Algunos autores sugieren que la formación de  $\text{NO}_2$  ocurre durante la oxidación homogénea del NO con el  $\text{O}_2$  y otros autores sugieren que el  $\text{NO}_2$  es formado en una reacción heterogénea que involucra la superficie catalítica. Esta última posibilidad es la más apoyada actualmente, porque con el soporte de varias técnicas espectroscópicas se ha detectado la presencia de especies nitro adsorbidas.

Un mecanismo representativo de esta línea es el siguiente:



Sin embargo, la activación de metano (eq. 9) en estos materiales todavía no es muy clara a pesar de que representa una etapa clave en esta reacción. Li y colaboradores (87) y luego

Cowan y colaboradores(18) sugirieron que la etapa más probable es la de formación de un radical metilo ( $\text{CH}_3^\cdot$ ). Li y colaboradores (87) sugieren que el  $\text{NO}_2$  se puede formar sobre los iones  $\text{Co(II)}$  de la zeolita ZSM5, y el  $\text{NO}_2$  no es desorbido y puede activar al metano de la siguiente manera:



Mientras que este tipo de esquema de reacción se propone para la reacción utilizando metano como agente reductor cuando los hidrocarburos utilizados son alquenos o alcanos con más de 1 átomo de carbono estos hidrocarburos se sabe que se adsorben sobre los sitios ácidos (Bronsted y Lewis) de la zeolita. Es decir para hidrocarburos diferentes al metano se sugieren mecanismos bifuncionales, donde los sitios ácidos son necesarios para la activación del hidrocarburo. Okazaki y colaboradores (72) también sugieren un mecanismo de este tipo sobre  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  utilizando propeno como agente reductor.

*- Conversión oxidativa de hidrocarburos que forman un compuesto intermedio de reacción con  $\text{NO}_x$ .*

Obuchi y colaboradores (90) indicaron que las formas radicales presentes en los depósitos carbonosos pueden reducir  $\text{NO}$ , quizás como etapas intermedias en la  $\text{HC-SCR}$ . Estos radicales son diferentes de los radicales primarios generados por hidrocarburos y son producidos mediante oxidación parcial con oxígeno de los depósitos carbonosos que no contienen mucho hidrógeno. El papel del catalizador es promover la formación de depósitos carbonosos provenientes de los compuestos radicales primarios mediante craqueo u oxidación parcial. Ansell y colaboradores (91) sugirieron que los intermedios claves son coque, formado en la zeolita, y especies del tipo  $\text{NO}_2$ , formados en los sitios de cobre. Además, postularon que el oxígeno no es relevante en la activación del hidrocarburo, pero es crucial en la formación de especies  $\text{Cu-NO}_2$ . Sin embargo,

aunque muchos detalles concernientes a la transformación de los depósitos de coque son convincentes, todavía no es claro cómo se forman estos depósitos. Algunos argumentos se han presentado, por ejemplo, si el hidrocarburo es un alcano la primera etapa es la transformación a alqueno en los sitios ácidos. Hayes y colaboradores (92) demostraron que la siguiente etapa es la transformación de alqueno a un alil el cual reacciona con especies NO<sub>x</sub> para generar N<sub>2</sub> o con oxígeno para generar CO<sub>2</sub>. Otro aspecto sobre el mecanismo de la reacción está conectado con la formación de compuestos nitro. Yokohama y Misono (93) reportaron que los compuestos nitro deben ser considerados como los primeros intermedios para la HC-SCR de NO con propeno sobre Ce-ZSM5.

#### **2.4 Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores de metales del grupo del platino o nobles soportados sobre óxidos**

Aunque han sido propuestos distintos mecanismos de reacción para la investigación de la cinética del sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en todos ellos se propone un paso principal de la reacción, la adsorción disociativa del NO.

En la figura 1 se muestra un esquema de reacción propuesto por Burch y colaboradores (40) sobre un sistema Pt/alúmina utilizando propeno como agente reductor.

#### **2.5 Mecanismos de reacción propuestos sobre catalizadores de metales de transición (excepto los del grupo del Pt) y post transición soportados sobre óxidos**

La reacción de reducción de NO con hidrocarburos es una reacción muy compleja los mecanismos de reacción y los pasos limitantes de la velocidad de reacción dependen de la naturaleza del reductor y de las condiciones experimentales.

Los mecanismos de reacción sobre los sistemas catalíticos alúmina y Co/alúmina fueron estudiados por algunos grupos de investigación mas aun no existe un mecanismo generalmente aceptado (59).

Para dar una idea de los mecanismos propuestos se puede hablar de cada reactivo en particular comenzando por el oxígeno, el rol del oxígeno es complicado. Muchos autores concuerdan en que las dos funciones fundamentales del O<sub>2</sub> son la oxidación del NO y del reductor para formar intermediarios de reacción. El otro rol del oxígeno puede ser el de evitar la deposición de coque en la superficie catalítica, especialmente en el caso en que utilizan hidrocarburos que se adsoben fuertemente como los alquenos.



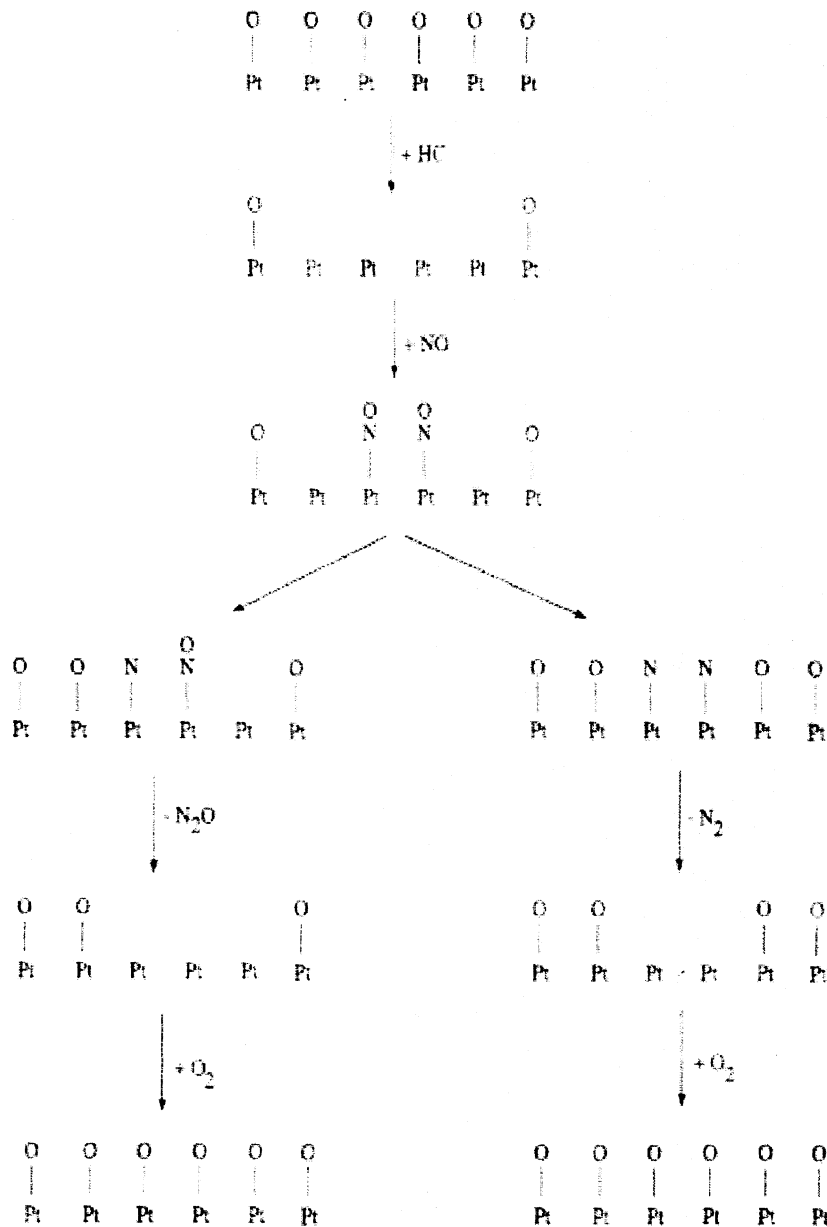


Figura 1. HC-SCR de NO con propeno sobre una superficie completamente reducida de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40).

*Rol de NO:*

En ausencia de O<sub>2</sub>, el NO se adsorbe débilmente en la superficie del catalizador. Por el contrario, cuando la mezcla de reacción consiste en NO/O<sub>2</sub> se forman especies de nitrógeno más oxidado del tipo nitrito y nitrato monodentadas fuertemente adsorbidas en la superficie (53,70,94). Sadykov y colaboradores(94) mostraron que la temperatura de descomposición de estas especies adsorbidas, ad-NO<sub>x</sub>, corresponde con la temperatura donde comienzan a aparecer productos de reacción. Para los sistemas alúmina y Ag/alúmina Shimizu y colaboradores (95) mostraron que especies nitrate son convertidas a N<sub>2</sub> durante la exposición a un reductor. La formación de

especies NO<sub>x</sub> adsorbidas en la superficie catalítica esta propuesta como un paso importante en el mecanismo de reacción del NO



La formación de NO<sub>2</sub>(g) y su rol como intermediario de reacción durante la HC-SCR ha generado mucho interés. Sobre soportes zeolíticos la conversión de NO a NO<sub>2</sub>(g), es decir en fase gaseosa, puede ser el primer paso de la reducción selectiva de NO.



Sin embargo algunos autores como Meunier y colaboradores (96) aseguran que catalizadores con una baja carga metálica de Ag o Co soportados sobre alúmina no son muy activos para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>(g) a las temperaturas a las cuales estos materiales son activos. En cambio, los catalizadores con altas cargas metálicas (10 %p/p) muestran buena actividad para la oxidación homogénea de NO a NO<sub>2</sub>(g) pero resultan materiales poco selectivos para la HC-SCR. Esta buena capacidad para formar NO<sub>2</sub>(g) se condice con la alta actividad que muestran estos materiales, con fases oxídicas segregadas, para la oxidación del hidrocarburo.

La propuesta de NO<sub>2</sub> como un intermediario de reacción surge de medidas experimentales que demuestran que el NO<sub>2</sub> es más reactivo que el NO, en realidad el NO<sub>2</sub> se adsorbe en superficie más rápidamente que el NO para formar especies de nitrógeno adsorbidas del tipo NO<sub>2</sub>\* las cuales han sido propuestas como intermediarios de reacción y observadas por técnicas espectroscópicas (por ejemplo FTIR).

La alta selectividad y actividad de los catalizadores de Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser atribuida a la reactividad de las especies NO<sub>x</sub>\*, tal como fuese propuesto sobre los sistemas zeolíticos.

#### *Rol del hidrocarburo:*

Similarmente al caso del NO, algunos autores proponen la formación de especies orgánicas oxidadas fuertemente asociadas a la superficie catalítica como primer paso en la reacción del hidrocarburo. Estas especies oxigenadas reaccionarían mucho más rápidamente y eficientemente que los hidrocarburos.

Por ejemplo, fueron observadas especies del tipo acetaldehído y acetato formados a partir de propeno sobre SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (97) y sobre Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95). Estas especies acetato u otras especies

orgánicas oxidadas pueden luego reaccionar con las especies nitrato adsorbidas en la superficie, y posiblemente con el  $\text{NO}_2(\text{g})$ , para formar especies orgánicas nitrogenadas (cianidina, isocianatos) donde el nitrógeno se encuentra en un estado más reducido que en el NO.

Se propone que la reducción a  $\text{N}_2$  ocurre mediante la reacción de los compuestos oxidados y reducidos de nitrógeno (adsorbidos).

## Referencias

- 1- M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu and N. Mizuno, *Appl. Catal.* 69 (1991) L15.
- 2- S. Sato, Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, 70 (1991) L1
- 3- G. Centi, S. Peraathoner, *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179-259
- 4- S. Sato, H. Hirabashi,, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 12 (1992) 193-200
- 5- Z-X Gao, Q. Sun, W.M.H.Sachtler, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 9-23
- 6- J.M.Ramallo Lopez, F.G. Requejo, L.B. Gutierrez, E. E. Miro. *Appl. Catal B* 29 (2001) 35-36.
- 7- A. Desai, E.Lombardo, V.I. Kovalchuk, J. d'Ttri, *Catal. Lett.* 72 (2001) 65-69.
- 8- L. Gutierrez, A. Boix, J. Petunchi. *J Catal.* 179 (1998) 179-191
- 9- Y.G. Kim, Y. C.Kim, S. B. Hang, M.H. Kim, Y. P. Kim and Y. S. Uh. *Catal Lett* 57 (1999) 179-185
- 10- J. R. Regalbuto, T. Zheng, J.T. Miller, *Catal. Today* 54 (1999) 495-505.
- 11- L. Ren, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, J. Tang, L. Lin, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 317-321
- 12- Y. Li and Armor, *J Catal.*, 145 (1994) 1.
- 13- K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki and Kikuchi, *Catal. Lett.*, 17 (1993) 303
- 14- K. Kagawa, Y. Ichikawa, S. Iwamoto, T. Inui, *Catal. Lett* 52 (1998) 145-149
- 15- A.Y. Stakheev, C. W. Lee, S. J. Park, P. S. Chong, *Catal. Lett.* 38 (1996) 271-278
- 16- K. Yogo, M. Umeno, H. Watabe, E. Kikuchi. *Catal. Lett.* 19 (1993) 131-135
- 17- Y. Li, P. Battavio, J. Armor. *J. Catal.* 142 (1993) 561-571
- 18- A. P. Cowan, R. Dümpplmann, N. Cant. *J. Catal* 151 (1995) 356-363
- 19- M.C. Demichelli, L.C. Hoang, J.C. Menezes, J. Barbier and Pinabiau-Carlier, *Appl. Catal. A*, 97 (1993) L11-L17.
- 20- W Schieber, H. Vinek, A. Jentys. *Appl. Catal B* 33 (2001) 263-274
- 21- Kikuchi, Yogo, Tanaka and Abe, *Chem Lett*, (1991), 1063.

- 22- Amidiris, Zhang, Farrauto Appl. Catal B 10 (1996) 203-227
- 23- M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 10 (1991) 57.
- 24- K. Yogo, M. Ihara, T. Hishiki, I. Terasaki, E. Kikuchi, Chem. Lett (1993) 229
- 25- Y. Teraoka, H. Ogawa, H. Furukawa, S. Kagawa. Catal. Lett 12 (1992) 361
- 26- G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez, Zeolitas, Ed. Innovación Tecnológica, Cuba (2000)
- 27- H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto. Chem. Lett (1992) 2235
- 28- Y. Li and Armor, Appl. Catal B, 1 (1992) L31
- 29- Y. Li and Armor, Appl. Catal B, 2 (1992) 239
- 30- J. N. Armor, Catal. Today 26 (1995) 147-158
- 31- Y. Li and J.N. Armor Std. Surf Sci Catal 81 (1994) 103
- 32- Y. Li and Armor Appl. Catal B, 3 (1993) L1
- 33- F. Witzel, G.A. Sill., W. K. Hall, J Catal 149 (1994) 229
- 34- Burch, Scire, Appl. Catal B 3 (1994)
- 35- M. E. Canafoglia, I. D. Lick, I. L. Botto, C. I. Cabello, Esther N. Ponzi, Isidoro B. Schalamuk and Giuliano Minelli. Actas del 2do Congreso Mercosur de Catálisis, octubre de 2003, Córdoba, Argentina.
- 36- L.B. Gutierrez, A.v. Boix, E.A. Lombardo y J.L.G. Fierro, J. Catal 1999 (2001) 60.
- 37- S. E. Maisuls, k. Seshan, S. Feast, J.A. Lercher, Appl. Catal. B 29 (2001) 69
- 38- H.Y.Chen, W. M. H. Sachtler, Catal. Today 42(1998) 73
- 39- Z. Chajar, P. Denton, F. Berthet de Bernard, M. Primet, H. Praliaud, Catal. Lett 55 (1998) 217
- 40- R. Burch, J. P. Breen, F.C. Meunier, Appl. Catal B 39 (2002) 283-303.
- 41- H. Ohtsuka, T. Tabata. Appl. Catal. B 29 (2001) 177-183
- 42- H. Ohtsuka Appl. Catal. B 33 (2001) 325-333
- 43- T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Catal. Today 73 (2002) 213-221.
- 44- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito. Appl. Catal., 75 (1991) LI
- 45- Burch, Millington and Walker, Appl. Catal B, 4 (1994) 65.
- 46- R. Mariscal, S. Rojas, a. Gomez-Cortés, G. Díaz, R. Perez, J.L. García Fierro. Catal Today 75 (2002) 385-391

- 47- G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno J. Skrzypek. *Appl. Catal B* 6 (1995) 311-323
- 48- A. Toubeli, E.A. Efthimiadis, I. A. Vasalos. *Catal. Lett* 69 (2000) 157-164
- 49- H.Y. Huang, R.Q. Long, R.T. Yang. *Appl. Catal B* 33 (2001) 127-136.
- 50- G. Corro, R. Montiel. *J. Mol. Catal A* 184 (2002) 443-449.
- 51- M. Konsolakis, I.V. Yentekakis. *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103-113.
- 52- H. Hamada *Catal. Today* 22 (1994) 21-40
- 53- G. Delahay, E. Ensuque, B. Coq, F. Figueras. *J. Catal* 175 (1998) 7-15
- 54- N.A.S. Amin, E.F.Ton, Z.A. Manan, *Appl. Catal B* 43 (2003) 57-69
- 55- M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, Guzzi L. et al (editors) *New Frontiers in Catalysis* (1993)1285-1298
- 56- Y. Toriaki, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett* 9 (1991) 91-96
- 57- P. Carniti, A. Gervasini, V.H. Modica, N. Ravasio. *Appl. Catal B* 28 (2000) 175-185
- 58- F. Meunier, J. R. H. Ross, *Appl. Catal B* 24 (2000) 23-32
- 59- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 173-192
- 60- A. Martinez –Arias, M. Fernandez-García, A. Iglesia-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 29-41
- 61- T.N. Angelidis, N. Kruse. *Appl. Catal B* 34 (2001) 201-212.
- 62- L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori *Catal. Lett* 72 (2001) 71-75
- 63- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal* 75 (1991) L1
- 64- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Tabata, T. Yoshinari, H. Tsuchida, *Catal. Today* 29 (1996) 53-57.
- 65- J. Yan, M.C. Kung, W. M.H. Sachtler, H.H. Kung. *J. Catal* 172 (1997) 178-186
- 66- N. Okazaki, Y. Katoh, Y. Shiina, A. Tada, M. Iwamoto. *Chem. Lett.* (1997) 889-890.
- 67- M.C. Kung, K.A. Bethke, J. Yan, J.-H. Lee, H.H. Kung. *Appl. Surf Sci* 121/122 (1997) 261-266
- 68- K. Kagawa, S. Kon, S. Iwamoto, T. Inui, *Catal. Lett.* 52 (1998) 139-144
- 69- T. Maunula, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Haneda, K. Sato, H. Hamada, *Appl. Catal B* 15 (1998) 291-304.
- 70- R. Burch, E. Halpin, J.A. Sullivan, *Appl. Catal B* 17 (1998) 115-129

- 71- I.I. Novochinsky, P.A. Chernavsky, P.V. Ryabchenko and V.V. Lunin, *Catal. Lett* 51 (1998) 191-194.
- 72- N. Okazaki, Y. Yamamoto, H. Itoh, A. Tada, *Chem Lett.* (1998) 807-808
- 73- K. Skimizu, H. Marshima, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal B* 18 (1998) 163-170
- 74- J.-Y Yan, H.H. Kung, W.M.H. Sachtler, M.C. Kung *J Catal.* 175 (1998) 294-301.
- 75- M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Today* 54 (1999) 391-400
- 76- N. Bogdanchikava, F. C. Meunier, M. Avalos Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Appl. Catal.* 36 (2002) 287
- 77- X. Zhang, A. B. Walters, M.A. Vannice, *J Catal* 155 (1995) 290.
- 78- M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Lett.* 55 (1998) 47
- 79- F. Figueras, B. Coq, E. Ensuque, D. Tachon, G. Delahay, *Catal. Today* 42 (1998) 117-125.
- 80- H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Yoshinari, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Catal. Today* 17 (1993)
- 81- K. Shimizu, A. Satsuma., T.Hattori, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 239
- 82- D. Pietrogiacomi, S. Tuti, M.C. Campa and V. Indovina, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 43
- 83- K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda, T. Kato, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 33-40
- 84- F.C. Meunier, R. V. Kropec, C. Stapleton, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 163
- 85- T. Inui, S. Iwamoto, S. Koja, S. Shimizu and T. Hirabayashi. *Catal. Today* 22 (1994) 41
- 86- R. Burch, R. J. Millington, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 101
- 87- Y. Li, T.L. Slager, J. N. Armor. *J. Catal* 150 (1994) 388
- 88- K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, E. Kikuchi, *Chem Lett.* (1992) 1025
- 89- M. Shelef, C.N. Montreuil, H.W. Jen, *Catal. Lett.* 26 (1994) 277
- 90- A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ohichi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 247.
- 91- G. P. Ansell, A. F. Diwel, S.E. Golunski, J. W. Hayes, R.R. Rajaram, T.J. Truex, A.P. Walker. *Appl. Catal. B* 2 (1993) 81
- 92- N. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shapiro, *Appl. Catal B* 8 (1996) 343
- 93- C. Yokoyama, M. Misono, *J. Catal.* 150 (1994) 9
- 94- V. Sadykov, S.L. Baron, V.A. Matyshak, G.M. Alikina, R.V. Bunina, A.Y. Rozovskii, V.V. Lunin, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, A.S. Ivanova, S.A. Veniaminov, *Catal. Lett.* 37 (1996) 157
- 95- K. Shimizu, J. Shibata, H. Hyosshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 151

96- F. C. Meunier, V. Zuzaniuk, J.P. Breen, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 59 (2000) 287

97- J.H. Lee, A. Yezerets, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Chem Soc. Chem, Commun* 15 (2001) 1404

## CAPITULO 3

### DETALLES EXPERIMENTALES

En este capítulo se hace una descripción general de los materiales y de los métodos utilizados en la preparación de los catalizadores. Además se describen las técnicas utilizadas y los equipos necesarios para realizar distintas experiencias con el objetivo de caracterizar dichos materiales y realizar la evaluación catalítica.

#### 3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL CATALÍTICO

##### 3.1.1 Soportes

Los catalizadores preparados y sobre los que se realizaron las experiencias de actividad catalítica son catalizadores de cobalto soportado sobre óxidos. Los soportes catalíticos utilizados en este estudio fueron alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de circonio hidratado ( $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ).

##### a) Alúmina

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizada como soporte catalítico es una alúmina de transición provista por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) que contiene como fases mayoritarias las formas gamma y chi. Esta alúmina se preparó calcinando lentamente el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (ALCOA) hasta una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  para pasar la Gibbsita (amorfa) a las fases con menor grado de hidratación. Esta alúmina de transición presenta las siguientes características:

forma	partículas finas
área específica	$245 \text{ m}^2/\text{g}$
porcentaje de agua	0.78%
impurezas	Hasta un 0.4% de Sodio.

La alúmina, antes de ser utilizada como soporte, fue calcinada en mufla a  $600^\circ\text{C}$  durante dos horas en atmósfera estacionaria.



## b) Óxido de zirconio

El hidróxido de zirconio fue obtenido por hidrólisis de oxicloruro de zirconio,  $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka), al oxicloruro de zirconio se agregó, la cantidad de hidróxido de amonio necesaria para alcanzar un  $pH=10$ . El producto de la hidrólisis ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ) fue filtrado y lavado hasta la no identificación de ion cloruro en el agua de lavado y finalmente el material fue secado a  $100^\circ C$  por 24 h. Para obtener el óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) el precursor ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ) fue calcinado a  $600^\circ C$  durante 2hs.

### 3.1.2 Catalizadores

Los catalizadores preparados para este estudio consisten en sistemas oxídicos mixtos:  $CoOx$ /alúmina y  $CoOx$ /óxido de zirconio. Estos sistemas oxídicos fueron preparados por impregnación de los soportes con sales de cobalto en solución acuosa. Las sales utilizadas en la preparación de los catalizadores, así como la pureza se detallan a continuación:

1. Nitrato de cobalto hexahidratado,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , reactivo para análisis (Mallinckrodt).
2. Acetato de Cobalto tetrahidratado,  $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ , reactivo para análisis (Mallinckrodt).
3. Hidróxido de amonio,  $NH_4OH$  (Mallinckrodt)

Cada método de preparación en particular será detallado en el capítulo correspondiente.

### 3.1.3 Métodos de síntesis de materiales patrones.

A fin de ser utilizados en las distintas técnicas de caracterización, se prepararon patrones frente a los cuales se comparan los catalizadores obtenidos. Los patrones obtenidos son los siguientes:

- a) Óxido mixto  $Co_3O_4$  (espinela).
- b) Aluminato de cobalto,  $CoAl_2O_4$  (espinela)
- c) Óxido  $CoO$ .

- a)  $Co_3O_4$  (espinela)

El  $Co_3O_4$  (espinela), se obtuvo por calcinación de la sal  $Co(NO_3)_2$  en corriente de aire a  $500^\circ C$  durante 2 hs, como se indica en la bibliografía (1,2) y la formación del óxido fue corroborada por análisis de difracción de rayos X (DRX).

- b)  $CoAl_2O_4$  (espinela)

El  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (espinela), se obtuvo a partir de acetato de cobalto(II) y nitrato de aluminio, en condiciones estequiométricas, mediante tratamientos térmicos progresivos y moliendas sucesivas hasta una temperatura máxima de  $900^\circ\text{C}$ . La formación del compuesto fue corroborada mediante la determinación de la estructura cristalina con DRX. En la muestra se encuentra  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como impureza.

### c) CoO

Se preparó a partir de la calcinación del nitrato de cobalto en corriente de aire a  $700^\circ\text{C}$ , durante 2hs horas (1,2).

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL CATALÍTICO

### 3.2.1 Análisis Químicos: Determinación del contenido de cobalto

El análisis químico por espectroscopía de absorción atómica (AAS) se realizó en los catalizadores utilizando un equipo I L 157. Como la disolución de la muestra de catalizadores calcinados a  $1000^\circ\text{C}$ , es muy dificultosa por la fuerte interacción metal/soporte, el contenido de metal se determinó en todos los catalizadores calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . Para solubilizar la muestra se tratan 100mg de catalizador con exceso de ácido clorhídrico 6M y se agregan 0,15 ml de ácido nítrico concentrado a  $80^\circ\text{C}$ . Se evapora hasta volumen reducido y se lleva a volumen final con agua destilada. Para las medidas se utilizaron soluciones patrones de  $\text{CoCl}_2$  (Mallinckrodt).

### 3.2.2. Determinación del área superficial (BET)

Es conocido que el área superficial de un material catalítico juega un rol importante en la actividad de los materiales. Para conocer las modificaciones de la estructura de los catalizadores utilizados, luego de someterlos a distintas temperaturas de calcinación, se realizaron las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K. A partir de estos datos se calculó el área superficial ( $S_g$ ) por el método BET (3). Para estos catalizadores las medidas se realizaron en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100E.

La técnica BET se basa en la adsorción gas-sólido y consiste en determinar, a partir de isotermas de adsorción experimentales, la capacidad de la monocapa,  $\eta_m$ , es decir el número de moles de adsorbente necesarios para cubrir la superficie de un gramo de adsorbente con una capa de una molécula de espesor. Conocido éste y asignando un valor a la coárea del adsorbato,  $\alpha_m$ , es decir la superficie del sólido cubierta por una molécula del mismo, es posible calcular la superficie específica mediante la ecuación:

$$S_g = \eta_m N \alpha_m$$

donde  $N$  es el número de Avogadro.

Las isothermas se expresan como volúmenes de gas adsorbido, en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), por gramo de adsorbente, en función de la presión de equilibrio, entonces resulta más práctico utilizar el volumen de monocapa,  $V_m$ , es decir el volumen que en CNPT ocupan  $\eta_m$  moles de adsorbato, en lugar de  $\eta_m$ . De esta forma la ecuación anterior queda expresada de esta forma:

$$S_g = V_m N \alpha_m / 22400$$

En la mayoría de los casos no es posible obtener el  $V_m$  por observación directa de la isoterma experimental por lo que se hace necesario recurrir a un modelo que describa matemáticamente la isoterma y permita calcularlo. Para estos existen diversos modelos y en nuestro caso particular se utiliza el modelo BET.

### 3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para analizar la cristalinidad de las muestras y como método de identificación de componentes cristalinos.

Los diagramas de difracción de Rayos X fueron registrados con un equipo Philips usando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  (longitud de onda: 1.5378nm; voltaje 40KV; intensidad de corriente, 30 mA). Los valores  $2\theta$  fueron variados en el rango de 10-70°, usando una velocidad de barrido de 60°/h.

### 3.2.4 Espectroscopia UV-Visible

Para obtener información de la estructura electrónica de los catalizadores preparados se utilizó la Espectroscopia UV-Vis.

En materiales denominados opacos la luz es reflectada y no transmitida. De la radiación reflectada por una superficie tenemos dos componentes, la componente especular y la componente difusa, llamando difusa a la porción de flujo incidente que se reflectó. Los espectrómetros comerciales intentan minimizar las medidas de la componente especular y determinan la componente difusa, dando lugar a la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (4-5).

Los espectros UV-vis de los materiales fueron realizados con un espectrómetro Varian Super Scan 3 utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como sustancia de referencia cuando los catalizadores tienen alúmina como soporte y  $\text{BaSO}_4$  para los catalizadores soportados sobre óxido de circonio.

Los análisis por espectroscopia de reflectancia difusa se realizaron sobre las muestras molidas, las que se compactaron dentro de un porta muestra y posteriormente se procedió al análisis. El rango de longitudes de onda estudiado fue de 200 a 800 nm, abarcando de esta manera longitudes de onda pertenecientes al espectro visible y al espectro ultra violeta cercano (UV-vis).

### 3.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se basa en la reducción de las especies presentes en el sólido con un gas reductor ( $\text{H}_2:\text{N}_2$ ) al mismo tiempo que la temperatura del sistema esta aumentando en forma lineal con el tiempo. El gas reductor utilizado es una mezcla de hidrógeno y nitrógeno y la información se consigue midiendo la cantidad de hidrogeno consumido en el reactor. El consumo de hidrógeno se mide mediante el uso de un detector de conductividad térmica.

Un diagrama típico de TPR consiste en una serie de señales, del detector de conductividad en función del tiempo y los picos representan distintos procesos de reducción que involucran a los componentes químicos de la muestra. Además la temperatura del pico está determinada por la naturaleza y el entorno de la fase que se reduce, y el área del pico refleja la concentración de esa fase (6).

Los TPR se realizaron en el equipo construido en el laboratorio. Una mezcla de alta pureza de 10%  $\text{H}_2 / \text{N}_2$  (20 ml/min), previamente purificada para eliminar restos de agua, pasa sobre la muestra que se encuentra en un tubo reactor de cuarzo. La temperatura de la muestra se incrementa hasta 1000°C siguiendo un programa lineal de temperatura (10°C/min). La masa de catalizador que se carga varía de acuerdo con la carga de óxido metálico presente en la muestra.

La diferencia de composición de la mezcla a la entrada y a la salida del reactor fue analizada continuamente con un detector de conductividad térmica. Por una de las ramas de la celda de conductividad pasa la mezcla  $\text{H}_2 / \text{N}_2$ , por la otra rama pasa la corriente gaseosa de salida del reactor previamente secada con filtros de tamiz molecular.

Los datos son recogidos con un adquisidor, lo que permite analizarlos con distintos programas de computación ( Microsoft Excel, Microsoft Origin).

### 3.2.6. Análisis térmico:

### 3.2.6.1 Análisis térmico diferencial (DTA)

Frecuentemente los cambios de los estados fisicoquímicos de un material están asociados con cambios de energía (exo o endotérmicos) que se manifiestan con intercambio de calor y pueden ser medidos cuantitativamente con un equipo de análisis térmico diferencial (DTA). En el DTA la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (material inerte) se mide en función de la temperatura, y esta aumenta linealmente con el tiempo. La técnica de DTA da información acerca de los cambios energéticos que ocurren en la muestra durante el calentamiento. Con este método se puede obtener información de cambios energéticos asociados a transformaciones estructurales internas.

En el DTA la muestra y la referencia, en nuestro caso alúmina, son calentadas en un horno con un programa lineal de temperatura. A su vez un sistema de termocuplas internas mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. En ausencia de reacciones o transformaciones no hay diferencia de temperatura, en cambio cuando ocurre una transformación, que involucra un cambio energético, se observa una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

Para realizar los diagramas de DTA se utilizó un equipo Shimadzu DTA - 50.

### 3.2.6.2 Termogravimetría (TGA)

Esta técnica puede ser utilizada para la caracterización de fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos que involucren variación en la masa cuando la muestra es sometida a incremento programado de temperatura. Se registra el cambio de peso de la muestra en forma continua y de este modo se pueden seguir los cambios ocurridos en función de la temperatura.

El análisis se realiza en una termobalanza que consiste en una balanza que se ubica dentro de un horno que puede ser calentado con un programa de temperatura. A la muestra se le puede hacer llegar flujos de distintos gases controlando de esta manera el ambiente gaseoso.

En dicho ambiente la muestra puede ganar o perder peso. Los casos más usuales de pérdida de peso en función de la temperatura en distintas atmósferas donde se controla la composición y la presión son:

- Evaporación, sublimación, descomposición.
- Cambios estructurales o químicos con o sin pérdida estequiométrica de uno o más de los elementos constituyentes.
- Corrosión con formación de compuestos volátiles.

Los casos más comunes donde la muestra gana peso son los siguientes;

- Oxidación, adsorción de distintas especies en la superficie del material, formación de compuestos. Como se puede apreciar para este tipo de técnica no solamente es importante la temperatura sino también la atmósfera en la cual esta inmersa la muestra.

Los diagramas de termogravimetría fueron realizados con una termobalanza Shimadzu TGA - 50. Específicamente la técnica de TGA se utilizó para observar cambios de peso ocurridos en transformaciones del precursor del catalizador, pérdida de agua y oxidación. Generalmente se utilizan conjuntamente las técnicas de DTA y TGA a fin de poder observar la ganancia o pérdida de peso de la muestra y asociarla con un cambio de energía.

### **3.2.7 Microscopía electrónica de barrido con analizador EDAX**

Con el fin de analizar las características morfológicas de los catalizadores, las muestras se analizaron con un microscopio electrónico Philips modelo SEM 505 provisto con analizador de espectroscopia de emisión de rayos X (EDAX). Los análisis de EDAX se utilizaron como un método de análisis semicuantitativo del contenido de cobalto en las capas superficiales del catalizador. La sonda del analizador EDAX analiza las capas más cercanas a la superficie hasta una profundidad de aproximadamente 10 capas. Además, con dicha técnica es posible realizar un mapeo que da un indicio de la homogeneidad o inhomogeneidad de la muestra analizada.

### **3.2.8 Espectroscopia XPS**

La determinación experimental de la composición superficial de sistemas no ideales es muy problemática. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización con la cual es posible obtener información acerca de la composición y estructura electrónica de las primeras capas de la superficie del material. En XPS la profundidad del análisis es de aproximadamente 2 a 4nm.

La técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra rayos X de una determinada energía produciéndose la emisión de fotoelectrones de energía característica para cada especie (9).

En la presente tesis esta técnica fue utilizada para estimar el estado de oxidación y la coordinación de los átomos de cobalto, alúmina y oxígeno en el catalizador.

Los espectros fueron obtenidos con un fotoespectrómetro electrónico Kratos XSAM 800, con radiación de  $MgK\alpha$  de 1253.6 eV. Las muestras fueron sometidas solamente a una desgasificación hasta alcanzar una presión de  $10^{-9}$  torr. Los valores de energía de enlace fueron corregidos respecto a la señal de  $C_{1s}$ .

### 3.2.9 Espectroscopía infrarroja

Las muestras sólidas, en forma de pastillas de KBr, se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 580B, de doble haz, con registro continuo de transmisión de la muestra en función del número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ). La radiación es difractada por un sistema de cuatro redes que operan en distintos intervalos del rango total de medida ( $4000\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ ). El equipo está conectado a una computadora que permite el almacenamiento de espectros para su posterior procesamiento (10).

## 3.3 Medición de la actividad catalítica de los materiales

### 3.3.1 Ensayos de actividad catalítica

Con el fin de estudiar el comportamiento de los materiales en la reducción de NO a  $\text{N}_2$  utilizando como reductores metano y propano, en presencia y en ausencia de oxígeno se realizaron las correspondientes medidas de actividad catalítica.

Al reactor, que consiste en un tubo de cuarzo, se le hace llegar una corriente de gases en la que se distinguen 4 líneas de alimentación: NO + He; HC + He,  $\text{O}_2$  + He y He, lo que permite variar la concentración de los reactivos ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  o  $\text{C}_3\text{H}_8$  y NO). Para realizar las medidas de actividad se utiliza una mezcla de la siguiente composición: 2000 ppm de HC y de 1500 ppm de NO diluidos en helio, oxígeno en concentración variable (0 – 10%). Se opera con un caudal de 50 ml/min y el rango de masas utilizado varía entre 200 y 500 mg. Este sistema puede ser operado en presencia o en ausencia de vapor de agua. Cuando el sistema opera en presencia de vapor de agua una parte de la corriente de entrada (HC + He,  $\text{O}_2$  + He y He) burbujea por un saturador y luego se une a la alimentación de NO. La corriente de entrada en este caso contiene 8% de vapor de agua.

El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico vertical controlado por un programador - controlador de temperatura, que utiliza para medir la temperatura una termocupla tipo K en el interior del reactor, en contacto con el lecho catalítico. El rango de temperaturas estudiadas es desde 200 a  $700^\circ\text{C}$ .

Para la medida de la concentración de los reactivos y los productos se utiliza un cromatográfico marca Shimadzu GC-8A provisto con un detector TCD al que se le ha colocado una columna concéntrica que permite el uso de dos diferentes rellenos para el análisis de las muestras. La columna externa es de 6 ft x 1/4" rellena con Activated Molecular Sieve y la columna interna es de 6 ft x 1/8" rellena con Porapak Mixture. Ambas operan a  $30^\circ\text{C}$  con Helio como gas portador

siendo el caudal total de 20 ml/min, la temperatura de inyección fue fijada en 80°C. Este sistema permite identificar y cuantificar O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, N<sub>2</sub>O y NO.

Las conversiones calculadas fueron las de reducción de NO a N<sub>2</sub> y las conversiones de oxidación de los hidrocarburos a CO<sub>2</sub> y CO. Las ecuaciones utilizadas en el cálculo para dichas conversiones se encuentran en los capítulos correspondientes.

A continuación se expondrán las distintas reacciones que se realizaron y se describirá el sistema utilizado para cada una de ellas.

### 2.3.1.1 Descomposición directa de NO

Como ya fue mencionado en la introducción y revisión bibliográfica la remoción catalítica de monóxido de nitrógeno (NO) de fuentes de emisión puede llevarse a cabo mediante la reducción con distintos agentes reductores como el amoníaco o los hidrocarburos. Además, existen diversos materiales como zeolitas intercambiadas con cobre, óxidos del tipo de las perovskitas sobre los cuales se observa descomposición directa de NO (11-15):



Por lo tanto es interesante analizar si los catalizadores estudiados presentan actividad para la reacción de descomposición directa de NO. Para esto se diseñaron experiencias alimentando al reactor, una mezcla de 1500 ppm de NO diluido en helio. La masa de catalizador utilizada es la misma que la masa que se usa en los respectivos ensayos de actividad para la HC-RCS.

### 3.3.1.2 Reducción de los catalizadores mediante hidrocarburos

La experiencia de reducción de los catalizadores con el hidrocarburo, es una reacción que se debe dar entre el hidrocarburo reductor y la fase reducible del catalizador.

La reacción entre el hidrocarburo y la fase oxídica del catalizador se puede plantear de la siguiente manera:





Si la reacción ocurre se debe notar en la corriente de salida del reactor pequeñas cantidades, del orden de los mmoles, de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Experimentalmente este test se realizó alimentando sobre el lecho catalítico metano (2000ppm) o propano (2000ppm) e inerte, con un caudal total de 50 ml/min, elevando la temperatura con una programación lineal hasta 650°C, con una rampa de 1,5°C/min.

### 3.3.1.3 Reducción de NO con hidrocarburos en ausencia de oxígeno.

El NO puede ser reducido por los hidrocarburos de acuerdo a la siguiente reacción genérica:



En esta tesis se presentan resultados de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando como gases reductores los hidrocarburos metano y propano.

Esta reacción se llevó a cabo haciendo llegar sobre un lecho catalítico una corriente gaseosa con 2000 ppm de hidrocarburo 1500 ppm de NO y helio. La masa usualmente usada varió entre 200 y 400mg y el caudal total empleado fue de 50 ml/min, aunque hubo casos aislados donde le caudal utilizado fue de 100 ml/min.

### 3.3.1.4. Reducción de NO con hidrocarburos en presencia de oxígeno

La reducción de NO a N<sub>2</sub> con hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno (HC-SCR) es una de las reacciones que recientemente ha recibido mucha atención por su potencial uso en tecnologías de limpieza y es la reacción elegida como reacción principal para la elaboración de la presente tesis doctoral. Como ya se expuso en la introducción, el objetivo del presente trabajo es diseñar materiales activos para la Reducción selectiva de óxido nítrico (NO) en presencia de oxígeno utilizando metano y propano como agentes reductores. Las demás reacciones, son experiencias que se diseñaron a modo de comprender mejor el sistema catalítico sin llegar a realizar un estudio cinético sobre ellas. Cabe destacar que el material catalítico debe ser activo en presencia de oxígeno porque es en estas condiciones en las cuales operan las fuentes emisoras de NO<sub>x</sub>.

El NO es reducido por el hidrocarburo de acuerdo a la ecuación 4 (eq.4). Además, como este proceso de reducción se efectúa a alta temperatura, en el reactor también se da la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo



Esta es una reacción secundaria competitiva que debe ser suprimida o por lo menos minimizada con respecto a la reacción principal (eq. 4), haciendo de esta manera el sistema selectivo a la reacción de reducción del óxido de nitrógeno con respecto a la combustión del hidrocarburo.

Esta reacción se llevó a cabo haciendo llegar al reactor una alimentación consistente en: 2000 ppm de hidrocarburo (los utilizados fueron metano y propano), 750 o 1500 ppm de NO, concentración variable de O<sub>2</sub> (0-8%), utilizando helio para cerrar balance a 1 atmósfera.

### **Bibliografía**

- 1- Cotton-Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, pag 926
- 2- Eric van Steen, G. S. Sewell, R.A.Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, C.T. O'Connor, J. Catal. 162, (1996) 220
- 3- Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E; J Am. Chem. Soc. 60, (1938) 309
- 4- Catalyst Characterization, Physical techniques for solid materials, Ed by Boris Imelik and Yacques C. Vedrine , Cap. 4
- 5- Catal. Today 49 (1999)441-45135, 36
- 6- Temperature-Programmed reduction for solid materials characterization, A. Jones and B. McNicol Capítulo 1.
- 7- R.F. Schwenker and P.D. Garn, Thermal Analysis, Academic Press, New York, 1969
- 8- C. Duval, Inorganic thermogravimetric analysis, Elsevier Pub. Co, Amsterdam (1963).
- 9- Characterization of catalytic materials, Israel E. Wachs, Materials characterization series, Butteeworth-Heinemann, pag 10).
- 10- K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 5th edition, Wiley- Interscience Publication (1997).
- 11- M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa. Chem. Lett. Jap.,(1989) 213.
- 12- Y. Teraoka, H. Fukuda and S. Kagawa. Chem Lett. Jap, (1990) 1.
- 13- S. Kagawa, H. Ogawa, H. Furukawa and Y. Teraoka. Chem. Lett. (1991) 407.

14- Y. Teraoka, T. Harada, H. Furukawa and S. Kagawa. *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary (1993)* 2649

15- J. Valyon and W. H. Hall. *Catal. Lett.* 19 ( 1993) 109.

## **CAPITULO 4**

### **CATALIZADORES DE COBALTO SOPORTADO SOBRE ALUMINA.**

#### **INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE COBALTO.**

#### **4.1 Preparación de catalizadores**

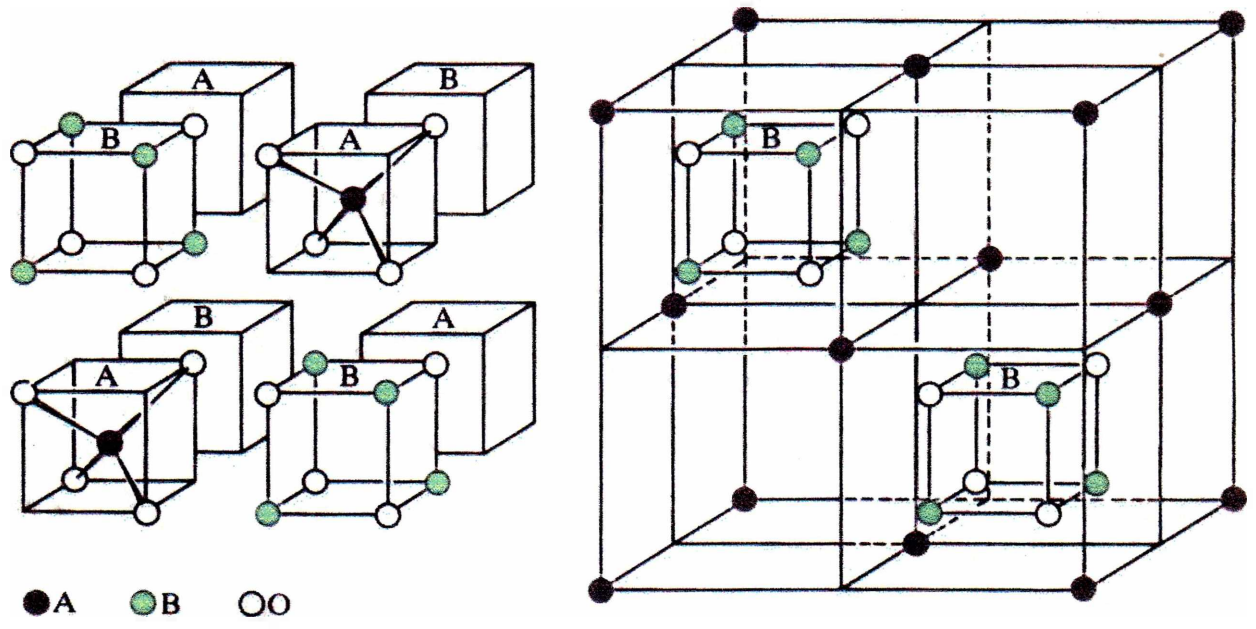
##### **4.1.1 Aspectos generales**

La cristalografía de la alúmina es extensa y complicada debido a la existencia de un elevado número de fases, fuertemente dependientes de los métodos de preparación. Los precursores son usualmente hidrogeles que se transforman, por incremento de la temperatura, en distintas variedades estructurales o alúminas de transición, que se conocen colectivamente como  $\gamma$ -alúmina. Estas fases representan diferentes grados de ordenamientos de átomos de aluminio en un empaquetamiento esencialmente cúbico de alta compacidad de átomos de oxígeno. Se describe básicamente como una estructura tipo espinela con defectos, ya que hay solamente  $21 \frac{1}{3}$  átomos metálicos dispuestos al azar en las 16 posiciones octaédricas y 8 tetraédricas de la estructura base. (1-2). En la lámina 1 se puede observar la celda unitaria de este tipo de ordenamiento atómico (3).

Las formas naturales en las que se encuentra el aluminio como precursor del óxido son especies oxídicas hidratadas y oxohidróxidos tales como bayerita, diásporo, gibbsita, bohemita, hidrargilita, etc. La temperatura y el pH condicionan la formación de las fases previas a la alfa-alúmina o corindón, que es la forma más estable y de alta temperatura (a partir de  $\sim 1000$ - $1100^\circ\text{C}$ ). El corindón presenta un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones en el que los poliedros  $\text{AlO}_6$  se encuentran altamente condensados, lo que le confiere una muy baja reactividad (4).

Considerando que la naturaleza de los productos intermedios en la formación del corindón dependen de la calcinación y del material de partida, el esquema de descomposición de las especies minerales precursoras (gibbsita, bohemita) llevan a la formación de los distintos empaquetamientos según las condiciones de tratamiento (5).

Las propiedades fisicoquímicas de la alúmina y particularmente las características de superficie determinan su aplicación e importancia en el campo de la catálisis. Sobre la superficie de la alúmina se encuentran especies con coordinaciones inferiores a los existentes en el "bulk". Estos sitios superficiales vacantes se encuentran ocupados a temperatura ambiente tanto por iones oxidrilos como por moléculas de agua coordinadas. Esta situación conduce a una coordinación octaédrica o tetraédrica de los iones aluminio (según las características estructurales de la fase espinela  $\text{AB}_2\text{O}_4$  que, por la presencia de defectos, puede expresarse como  $\square\text{B}_2\text{O}_3\square$ , donde  $\square$  representa la ausencia de catión o anión respectivamente). Los procesos de deshidratación y de



Estructura de la espinela,  $AB_2O_4$ .

deshidroxilación de la superficie conducen a la generación de oxígenos coordinativamente no-saturados (sitios básicos de Lewis) así como iones Al(III) sitios ácidos de Lewis (5).

La amplia superficie específica conjuntamente con las propiedades ácido-base llevan a que la alúmina pueda utilizarse como soporte catalítico y contribuya a la dispersión de metales activos. El rol de este soporte consiste así en la estabilización y distribución adecuada de especies activas sobre la superficie evitando la formación de "clusters" y el sinterizado. Por otra parte, la porosidad del material facilita los procesos de difusión, de importancia en reacciones que se producen a alta velocidad, tales como la reducción selectiva de NOx con amoníaco sobre catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).

En general, la impregnación de la alúmina con soluciones de sales solubles de metales de transición y post-transición conduce a la obtención de catalizadores activos y selectivos de utilización en numerosos procesos catalíticos de importancia industrial.

En el contexto mencionado, el sistema catalítico CoO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta de particular importancia en la reacción de reducción de NOx a N<sub>2</sub> (6-10).

En lo que respecta a la química del cobalto, se observa que la estabilidad de los estados de oxidación elevados disminuye sensiblemente en la primera serie de transición. Si bien, los estados de oxidación dos y tres son los más representativos, el estado de oxidación III es relativamente inestable en los compuestos simples. Sin embargo, son numerosos y estables los complejos de bajo espín, en especial cuando los átomos son dadores de electrones (generalmente N) los que contribuyen fuertemente al campo de los ligantes. Las sales de Co(II) presentan el ion [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> en solución acuosa, siendo muy desfavorable la oxidación a Co(III) en esas condiciones. Sin embargo, en presencia de agentes complejantes como el NH<sub>3</sub> se mejora la estabilidad de las especies complejas de Co(III), de modo que [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup> + 1 e → [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> E° = 0,1 v. Una situación similar se observa en medios alcalinos fuertes donde CoO(OH) + H<sub>2</sub>O → Co(OH)<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> E° = 0,17 v. El agua a la temperatura ambiente reduce rápidamente al Co(III) si no está complejado, mientras que el Co(II) es muy estable. Según lo analizado, la existencia y estabilidad de los estado de oxidación, dependen fuertemente de las condiciones experimentales (2, 11).

En lo que respecta a las fases oxídicas simples, el óxido de cobalto (II), una sustancia de color verde olivo, se prepara fácilmente por la reacción del metal con el oxígeno a temperaturas elevadas o por pirólisis del carbonato o del nitrato a temperaturas próximas a los 500°C. Posee estructura de sal de roca y a temperatura ambiente es antiferromagnético. Por calentamiento al aire a 400- 500° en atmósfera de oxígeno se obtiene el óxido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este óxido constituye una espinela normal que contiene iones Co(II) en intersticios tetraédricos y los iones Co(III) en coordinación octaédrica. Se conocen pocas sales simples de Co(III) (2).

En general, los catalizadores en base al sistema  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  han sido obtenidos mediante diferentes procesos químicos y físicos (6-7,9). Los pasos seguidos en la preparación condiciona la estructura y composición del catalizador a obtener. Entre las variables operativas que se pueden mencionar se encuentran el origen y características estructurales del soporte a utilizar, los distintos métodos a seguir para la deposición del metal sobre el soporte, los post-tratamientos térmicos de los precursores de los catalizadores, etc.

En el presente trabajo se ha procedido a impregnar un soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de área superficial elevada ( $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio amoniacal completando la preparación con un tratamiento térmico en medio oxidante de aire.

Se ha analizado el efecto de la concentración de la sal de cobalto sobre la performance del catalizador, comparando su actividad catalítica en la reacción de reducción de NO con  $\text{CH}_4$  como reductor en presencia de oxígeno.

#### 4.1.2 Obtención de Precursores

El soporte utilizado para la preparación de catalizadores que se detallan en este capítulo, es una alúmina de transición preparada en la Comisión Nacional de Energía Atómica que se designará como:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Básicamente, los catalizadores se obtienen por impregnación del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de área superficial=  $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con soluciones de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  p.a. (Mallinckrodt), en medio amoniacal.

El contenido de cobalto en los catalizadores varía entre 0.4 y 15 % en peso de cobalto por 100 g de catalizador.

En todos los casos se procedió a impregnar 3 gramos de soporte con exceso de solución acuosa de la sal de cobalto en medio amoniacal. La concentración de sal de cobalto se modificó entre  $0.685 \times 10^{-3}$  y  $13.7 \times 10^{-3}$  y se adicionó la cantidad de solución amoniacal necesaria para obtener una relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  constante del orden de 0,1. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. Seguidamente se filtró y lavó el sólido por lo menos 3 veces consecutivas con agua destilada. El precipitado se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 18 h y se colocó en un desecador para evitar la adsorción de agua. El producto así obtenido denominado precursor se activa luego por calcinación a diferentes temperaturas para obtener la serie de catalizadores.

En todos los casos, el agregado de la solución amoniacal a la solución que contiene la sal de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  produce inmediatamente un cambio de color de la solución. El color que inicialmente es rosado y atribuido a la especie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  pasa a color azul debido a la presencia de un hidroxocomplejo tetraédrico (pH=10). Durante el proceso de agitación con el soporte el color de la solución se va modificando y se torna verdoso. Dicha coloración es característica de los

hidróxidos y óxidos de cobalto (II y III). En algunos casos, dependiendo de la concentración de cobalto, se llega a la formación de flóculos de color pardo (2). El agregado de amoníaco cumple el rol de estabilizar a los iones cobalto en solución evitando la formación prematura de óxidos cobalto que conduciría a la segregación de fases oxídicas en la superficie catalítica.

En la Tabla 1 se indica la concentración de la solución de cobalto utilizada en la impregnación para la obtención de los precursores de los catalizadores.

Tabla 1. Concentración de solución impregante utilizada en la preparación de los precursores

Concentración nominal de cobalto, % g cobalto/100g.	Concentración molar inicial de la solución de cobalto.	Cantidad agregada de NH <sub>4</sub> (OH) concentrado, ml.
0.75	$0.685 \times 10^{-3}$	0.4
1.5	$1.37 \times 10^{-3}$	0.8
4	$4.23 \times 10^{-3}$	2.1
15	$13.7 \times 10^{-3}$	8

#### 4.1.3 Calcinación de los precursores.

Los precursores obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico para modificar las características del sistema. Se seleccionaron dos temperaturas de calcinación 600 y 1000°C. El precursor se colocó en una mufla a temperatura ambiente, en atmósfera de aire estacionaria y luego se calcinó elevando la temperatura hasta el valor final seleccionado, ya sea 600 o 1000°C, permaneciendo a esa temperatura durante 2h.

A fin de simplificar la identificación de los materiales estudiados de aquí en adelante se los identificará con nombre genérico CoXAlY, donde X es la carga nominal de Cobalto expresada en porcentaje de masa de cobalto por 100 g de catalizador e Y es la temperatura a la cual fue calcinado el material, ej. Co4Al1000 es el catalizador con un contenido del 4% de cobalto calcinado a 1000°C.

#### 4.2 Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores que fueron preparados empleando Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en medio amoniacal (variando la concentración de la solución para obtener un amplio rango de contenido de metal de transición en el catalizador entre 0,75 y 15%) y calcinados a dos temperaturas (600 y 1000°C) han sido debidamente caracterizados con el propósito de correlacionar la información obtenida, respecto a la actividad en la reacción ensayada, con las propiedades fisicoquímicas de las especies de cobalto soportadas.



Se hizo uso de diferentes técnicas de estudio: espectroscopías de absorción atómica (AAS), de reflectancia difusa (DRS) y fotoelectrónica de rayos X (XPS), estudios térmicos en atmósfera reductora ( $H_2/N_2$ ) (TPR), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX) y medidas de área superficial (BET).

De las técnicas ensayadas pareció interesante el empleo de la espectroscopía de XPS para determinar el estado de oxidación del Co cotejando con los resultados aportados por las restantes técnicas, permitiendo así el análisis de los diferentes tipos de especies de Co en el sistema Co/ $\gamma$   $Al_2O_3$  en superficie.

#### 4.2.1 Análisis químicos (AAS y SEM-EDAX)

En la tabla 2 se indican algunas características generales de los catalizadores tales como el color y la distribución superficial de cobalto (SEM-EDAX). En la tabla 3 se pueden observar los resultados de los análisis químicos efectuados (AAS).

Las observaciones según SEM muestran que mientras los catalizadores con bajo contenido de cobalto muestran homogeneidad en la distribución de cobalto (según los correspondientes mapeos) las muestras con alto contenido de cobalto muestran zonas con mayor densidad metálica. Asimismo, el aumento de la temperatura produce un aumento de la homogeneidad en las muestras de bajo contenido metálico. La lámina 2 muestra la distribución de cobalto según SEM-EDAX del catalizador Co1.5Al1000.

Tabla 2 Color y homogeneidad de los catalizadores

Co nominal (%Co/100g catalizador)	Catalizadores CoXAlY	Color de la muestra calcinada a 1000 °C	Observaciones utilizando SEM ( Mapeo de Co)
0.75	Co0.75Al1000	Celeste	Homogéneo
1.5	Co1.5Al600	Gris azulado	Inhomogéneo
1.50	Co1.5Al1000	Azul intenso	Homogéneo
4.00	Co4Al600	Negro-verdoso	Inhomogéneo
4.00	Co4Al1000	Negro-azul	Inhomogéneo
15.00	Co15Al600	Negro	Inhomogéneo
15.00	Co15Al1000	Negro Azulado	Inhomogéneo

Los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica dados en la tabla 3 muestran que existe una concordancia apreciable entre los valores de cobalto nominales y los contenidos experimentales.

Las discrepancias entre los resultados del análisis cuantitativo de cobalto obtenidos por espectroscopía de absorción atómica y los resultados según la técnica de EDAX pueden ser atribuidas al hecho que esta última no reporta medidas másicas.

Tabla 3. Contenido de cobalto determinado por espectrometría de absorción atómica

Catalizadores	Co nominal (%Co/100g catalizador)	Co %p/p (EAA)	% de Co obtenido por EDAX
Co0.75Al 600	0.75	0.70	-
Co1.5Al600	1.5	1.45	1.58
Co4Al600	4.0	3.6	3.2
Co15Al600	15.0	10.5	8.4

#### 4.2.2 Determinación del área superficial (BET)

Tanto sobre el soporte como sobre los catalizadores se realizaron las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C para calcular la superficie por el método de BET en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 E.

En la Tabla 4 se muestran los resultados del área superficial de los catalizadores calcinados a las dos temperaturas seleccionadas: 600 y 1000°C. La calcinación a altas temperaturas propicia la transformación de la alúmina original, que inicialmente se presentara en forma de pequeñas partículas y alta superficie (245m<sup>2</sup>/g), generando un material con menor área (145 y 46 m<sup>2</sup>/g según las temperaturas indicadas). Como se observa, tanto la superficie del soporte como la de los catalizadores disminuye drásticamente al aumentar la temperatura de calcinación de 600 a 1000°C. Cuando se modifica la concentración de cobalto, sólo el catalizador 15% de cobalto modifica sustancialmente el área superficial con respecto a sus pares (45m<sup>2</sup>/g respecto a 60 m<sup>2</sup>/g).

Observando las áreas de los materiales calcinados a 1000°C se puede notar que el soporte sin impregnar presenta menor área (46 m<sup>2</sup>/g) que la mayoría de los catalizadores calcinados cuyas áreas, salvo la del catalizador Co15Al1000, son del orden de los 60 m<sup>2</sup>/g. Estos resultados sugieren

que la presencia de iones cobalto en la estructura de la alúmina induce un retardo de su sinterizado.

Tabla 4. Área superficial de los catalizadores, determinado por el método de BET

Catalizador	Temperatura de calcinación del precursor(°C)	Tiempo de calcinación del precursor (hs)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Original	-	245
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	2	152
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	2	46
Co1.5Al600	600	2	145
Co4Al600	600	2	143
Co15Al600	600	2	121
Co0.75Al1000	1000	2	60
Co1.5Al1000	1000	2	64
Co4Al1000	1000	2	58
Co15Al1000	1000	2	45

#### 4.2.3 Difracción por Rayos X

El soporte original sin calcinar presenta un diagrama de difracción por rayos X caracterizado por la ausencia de líneas de difracción de buena resolución. Sin embargo al calcinar a alta temperatura se observa la presencia de líneas de difracción pertenecientes a las alúminas de transición. En efecto, fases del tipo  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$  y  $\eta$  presentan la línea de mayor en la zona de  $2\theta = 66-67^\circ$ . Asimismo líneas de intensidad intermedia se pueden observar en las regiones de  $2\theta$  entre  $42-46^\circ$  y  $36-38^\circ$ .

Las fases de transición, que guardan una muy estrecha relación estructural, cristalizan en los sistemas cúbicos ( grupo espacial = Fd3-m), hexagonal ( grupo espacial = PG<sub>3</sub>mc), tetragonal (P) y ortorómbico (P222) ( Por ejemplo PDF = 73-1199,47-1170, 77-0403, 46-1215, etc.).

La forma estable de mayor temperatura, la  $\alpha$ -alúmina (corindón) presenta sus líneas de difracción principales en las regiones ( en orden decreciente de intensidad),  $2\theta = 35-37$  y  $2\theta = 52-57$ ,  $2\theta = 66-68^\circ$ . Esta forma cristaliza en el sistema ortorómbico ( Grupo espacial = R3-c).

En la Figura 1 se muestran los diagramas de difracción por rayos X del soporte calcinado a 1000°C y del catalizador Co1.5Al1000. Las diferencias presentadas se relacionan a: a) con una menor cristalinidad del catalizador y b) la presencia de  $\alpha$ -alúmina en el soporte, que no alcanza a observarse en el diagrama del catalizador. Se puede inferir entonces, que la adición de un metal en la matriz oxídica retarda la transformación de la alúmina a su forma más estable (alfa), la cual tiene, además, menor área. Los resultados obtenidos en los análisis texturales se condicen con los resultados de DRX: mientras que el soporte calcinado tiene un área de 46 m<sup>2</sup>/g el catalizador Co1.5Al1000 presenta un área superior de 64 m<sup>2</sup>/g.

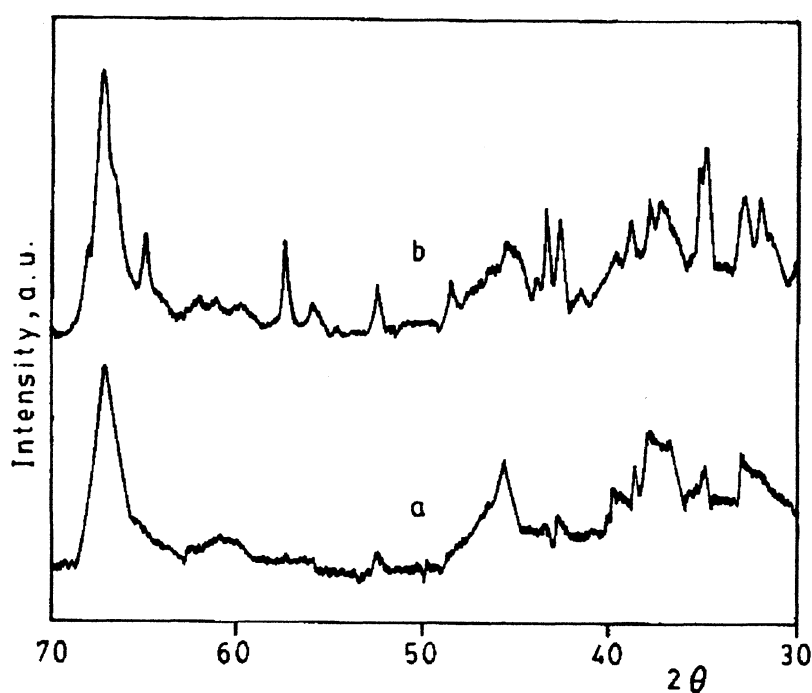


Figura 1. Influencia de la presencia de cobalto en la estructura cristalina del soporte. a) Co1.5Al1000 y b) soporte calcinado a 1000°C.

#### 4.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de Reducción a Temperatura Programada resulta muy útil para analizar la naturaleza de las especies de cobalto que se encuentran en los catalizadores de metal soportado sobre alúmina.

Existe abundante información bibliográfica respecto a la reducibilidad de las especies de cobalto. En general, los iones de cobalto interaccionados con el soporte resultan más difíciles de reducir mediante el empleo de H<sub>2</sub> como gas reductor que los óxidos básicos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y

CoO (12-19). El perfil de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  muestra dos señales a 350 y 450°C, debidas a la reducción de Co(III) a Co(II) y la posterior reducción de este último a  $\text{Co}^0$ , mientras que el perfil de reducción del CoO muestra una única señal a los 450°C debida a la reducción de Co(II) a  $\text{Co}^0$ .

De acuerdo al grado de interacción de los iones cobalto con la alúmina, en los diagramas de TPR se pueden visualizar cuatro regiones de reducción bien definidas:

#### *Región I (300-450°)*

Es la región donde se da la reducción de estructuras cristalinas simples de CoO y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En caso de observarse señales de TPR en la región I, este diagrama pertenece a materiales que contienen fases oxídicas cristalinas segregadas. Estas estructuras son típicas de materiales catalíticos con altas cargas metálicas.

Las señales en esta región involucran las transiciones  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  y  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co}^0$ . Si bien en los materiales mássicos pueden observarse separadamente, en los materiales de cobalto soportado sobre alúmina suelen observarse como señal única.

#### *Región II (450-600°C)*

Corresponde a la zona donde se reducen las fases oxídicas de los iones Co(III) que se encuentran formando estructuras del tipo Co-Al-óxido. Existen evidencias de que la mencionada distribución estructural puede relacionarse con la observada en una espinela aunque no corresponde exactamente al bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sobre la base de la existencia de una estructura compacta se ha hecho referencia a la fase  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$  donde los iones (III) se ubican en sitios octaédricos y los iones Al(III) en sitios tetraédricos (12).

Existe en esta zona una subfase oxídica que se asigna a iones Co(III) superficialmente unidos a la matriz del soporte que se reducirían a Co(II) de interacción (12).

#### *Región III (aproximadamente 650°C)*

Según la bibliografía esta región estaría relacionada a la reducción de iones Co(II) superficialmente unidos a la alúmina.

#### *Región IV (temperaturas mayores de 650°C)*

Se postula a esta región como la zona de reducción de los iones Co(II) formando parte de estructuras del tipo espinela "aluminato de cobalto". Las señales de esta zona aparecen en catalizadores de Co soportado sobre alúmina que fueron calcinados entre 750 y 900°C, en ellos existen ordenamientos que tienden a la fase espinela pero con un grado considerable de distorsión de la simetría local de las especies catiónicas. El aumento de la temperatura de calcinación aumenta la posibilidad de la difusión de los iones Co(II) en la matriz oxídica, aumentando su interacción con el soporte y disminuyendo su reducibilidad.

En conclusión puede decirse que en los diagramas de reducción a temperatura programada del sistema  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden diferenciarse cuatro zonas. En cada una de las regiones el cobalto se encuentra en diferentes estados de oxidación y simetría. Dado que la técnica de TPR resulta valiosa para la caracterización del cobalto cuando se encuentra soportado sobre alúmina, a continuación se analizará el efecto de la concentración de cobalto y la temperatura de calcinación sobre la reducibilidad de las especies de cobalto observadas en el presente estudio.

Los diagramas de TPR se realizaron en un equipo de laboratorio, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y utilizando una mezcla de  $\text{H}_2/\text{N}_2=10:90$  como reductor como se mencionara en el capítulo 3. El rango de temperatura utilizado para las experiencias está comprendido entre 50 y  $1000^\circ\text{C}$ .

A fin de obtener señales intensas y comparables, se operó en todas las experiencias con un contenido de cobalto constante de 1.5 mg. Para lograrlo se emplearon cantidades variables de catalizadores que oscilaron entre los 10 mg para el catalizador que contiene 15% de cobalto y 200 mg para el catalizador con 0,75% de cobalto. Con fines comparativos se realizaron los TPR de los siguientes patrones :  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ,  $\text{CoO}$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

La Figura 2 muestra los diagramas de TPR de los catalizadores obtenidos por calcinación de los precursores calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  (a:  $\text{Co}_0.75\text{Al}1000$ , b:  $\text{Co}_1.5\text{Al}1000$ , c:  $\text{Co}_4\text{Al}1000$ ), en la misma figura (eje secundario) se incluyen los diagramas correspondientes de las sustancias patrones (d:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e:  $\text{CoO}$ ).

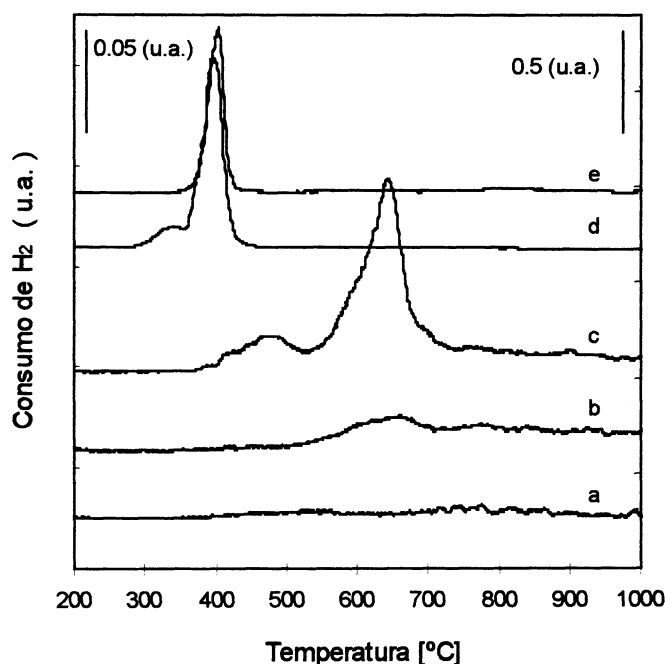


Figura 2. Diagramas de TPR de los catalizadores calcinados a  $1000^\circ\text{C}$ . a)  $\text{Co}_1.5\text{Al}1000$ , b)  $\text{Co}_0.75\text{Al}1000$ , c)  $\text{Co}_4\text{Al}1000$ , d)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y e)  $\text{CoO}$ .

La figura 3 muestra los diagramas de los catalizadores que contienen mayor carga de cobalto y por consiguiente un número mayor de especies de cobalto.

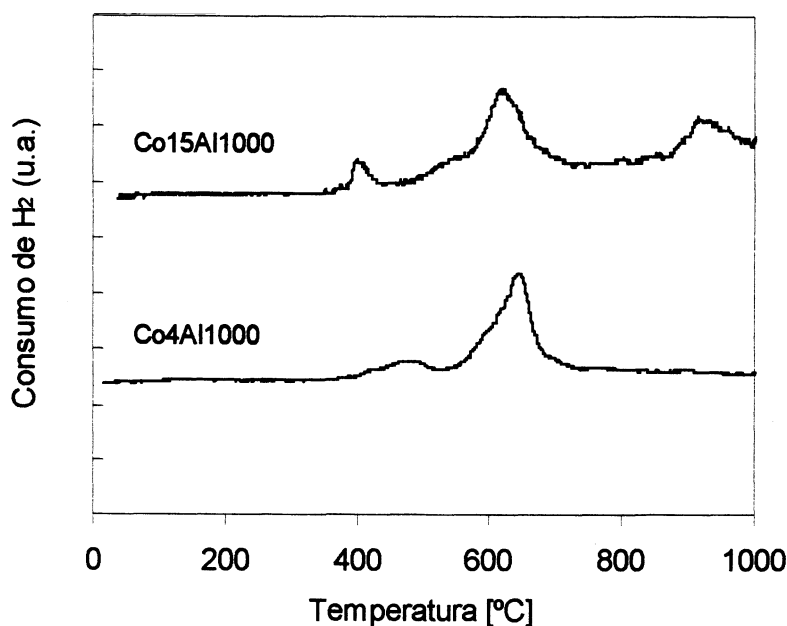


Figura 3. Diagramas de TPR de los catalizadores Co4Al1000 y Co15Al1000.

El diagrama de TPR del aluminato de cobalto,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , no mostrado en las figuras, presenta un pronunciado aumento en el consumo de  $\text{H}_2$  a partir de los 900°C cuyo máximo no pudo ser detectado por razones técnicas (dado que todas las medidas de TPR fueron registradas hasta una temperatura máxima de 1000°C).

El catalizador Co1.5Al1000 no presenta señal de consumo de hidrógeno en todo el rango de temperatura estudiado, (50-1000°C), a diferencia de los catalizadores restantes que muestran una variada serie de señales de consumo de hidrógeno.

El diagrama de TPR del catalizador Co0.75Al1000 muestra señales de consumo de hidrógeno muy débiles a partir de los 600°C, siendo esta región donde reducen los iones  $\text{Co(II)}$  con interacción superficial.

El catalizador Co4Al1000 presenta una serie de señales de reducción. Las mismas, cuyos máximos se encuentran a 430, 470, 609 y 644°C (según deconvolución con Microsoft Origin), se encuentran solapadas y son de diferente intensidad. Esto indica la coexistencia de distintas especies de cobalto de diferente reducibilidad. Las señales de baja temperatura pueden asociarse a la presencia de especies de cobalto de estado de oxidación (III) en tanto que la última indica la presencia de iones  $\text{Co(II)}$  de superficie.

El diagrama de TPR del catalizador Co15Al1000 muestra un continuo consumo de hidrógeno y una variada gama de señales, en cierto modo similares a las que se observan en el catalizador Co4Al1000, con algunas diferencias. Por ejemplo, la señal ubicada a baja temperatura

(410°C) es mayor en el catalizador que contiene más cobalto (Co15Al1000). Esta señal es la que se asocia con la presencia de especies cristalinas segregadas del tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Otra importante diferencia puede observarse en la región de alta temperatura (>850°C), mientras que el catalizador Co4Al1000 no muestra señales en esta zona sí lo hace el catalizador Co15Al1000 evidenciando la presencia de una estructura del tipo aluminato de cobalto diferente a aquellas presentes tanto en el catalizador Co4Al1000 como en el catalizador Co1.5Al1000 las cuales no son reducibles.

Las áreas integradas indicadas en la tabla 5, asignadas a las señales de reducción de los catalizadores allí mencionados, corroboran que con el aumento de la carga metálica se incrementa la cantidad de fases reducibles

Tabla 5. Temperatura y área correspondientes a las señales de TPR de tres catalizadores (bajo, medio y alto contenido de cobalto.).

Catalizador	Area de la señal (u.a.)	Temperatura de la señal [°C]
Co1.5Al1000	-	-
Co4Al1000	0.5	429
	1.6	474
	4.9	609
	8.7	644
Co15Al1000	2.1	406
	1.9	511
	8.8	623
	15.5	952

La relación de áreas Co15Al1000/Co4Al1000 es aproximadamente 1.8, valor significativamente inferior al observado para la relación entre los % de Cobalto para ambos catalizadores (tabla 3). Este último valor es 2.9. La diferencia observada puede asociarse a la existencia de una fase Co-Al-O de fuerte anclaje del cobalto en el soporte, de naturaleza no-reducible (o reducible a temperaturas mayores a 1000°C), similar a la observada en el catalizador Co1.5Al1000.



Resulta importante relacionar el proceso de deposición de las especies de Cobalto en solución acuosa sobre la alúmina con otras reacciones que puedan ocurrir en superficie, como por ejemplo la disolución de la alúmina, proceso que fuera recientemente reportado (20). En efecto, adicionalmente a la adsorción en superficie, no deben descartarse otro tipo de procesos como la posibilidad de intercambio catiónico a nivel de la matriz oxidica del soporte. Los iones Co(II) pueden oxidarse a Co(III) en la superficie de la alúmina facilitando su incorporación en la red cúbica con vacancias de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para generar la fase  $\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (denominada en literatura  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$  (12)). Esta posibilidad sugiere la presencia de especies Co(III) octaédricas de naturaleza diferente a las especies generadas a partir de un exceso de cobalto como "Cluster de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ " (espinela sin vacancias), que, de acuerdo a los TPR de la figura 1, presenta dos zonas de reducibilidad del Co:  $\sim 300^\circ\text{C}$  para la etapa  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  y  $\sim 400^\circ\text{C}$  para la etapa  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co}^0$ .

Por otra parte el Co(II) también puede incorporarse a la red no estequiométrica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  alúmina formando la fase estequiométrica de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Es conocida la existencia de dos especies espinela de composición  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  que pueden denominarse "de superficie" y "másica", que difieren en el ordenamiento catiónico (de corto y largo alcance) (12). La estabilidad estructural, que en este caso puede medirse como la disponibilidad de los átomos de O hacia el gas reductor estaría relacionada con la interacción de las especies de cobalto en superficie. La diferencia entre la espinela de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  generada en las capas más cercanas a la superficie y la espinela másica podría asociarse con la distorsión de los poliedros y un acortamiento de los enlaces Co-O en la primera. El  $\text{Co}_{(\text{I})}\text{Al}_{2(\text{O})}\text{O}_4$  en superficie no presenta señal de TPR en las condiciones de trabajo en tanto que para la espinela másica es posible la reducción del Co(II) a temperaturas muy elevadas ( $T > 900^\circ\text{C}$ ).

La posible formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  sobre el catalizador  $\text{Co}0.75\text{Al}1000$  resultaría insuficiente para cubrir la totalidad de la superficie dando lugar a la formación de ensambles de iones de Co (II) aislados que integrados en la matriz de la alúmina generarían microdominios de poliedros de cobalto accesibles para el gas reductor. De ahí la presencia de señales de baja intensidad a temperaturas menores que las correspondientes a una espinela másica de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

La situación de mayor complejidad parece observarse en los catalizadores con mayor contenido de cobalto. En efecto, en el catalizador  $\text{Co}4\text{Al}1000$  se observan varias señales de reducción a baja temperatura (aprox.  $450^\circ\text{C}$ ), presumiblemente relacionadas a Co(II) y Co(III) ya sea en forma de  $\text{Co}_{(\text{octaédrico})}$  aislado sobre la superficie, como procedente de la fase  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$ .

Por otra parte, el catalizador  $\text{Co}15\text{Al}1000$  presenta un comportamiento ligeramente diferente, que revela una variación en los contenidos de las especies. Se puede observar un incremento en el contenido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y por otra parte, el exceso de Co(II) generaría, no sólo la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  sobre la superficie sino también el crecimiento de ensambles que presentarían una estructura del tipo másica que comienza a reducir a la misma temperatura que el aluminato patrón (señal TPR  $\sim 950^\circ\text{C}$ ).

La reducción de las especies de cobalto muestra una variación que depende de la concentración de cobalto en el soporte y consecuentemente de la interacción metal soporte que conduce a la presencia simultánea de diferentes especies de cobalto asociadas a la formación de fases oxídicas segregadas o integradas (por sustitución) a la matriz oxídica del soporte.

#### 4.2.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La figura 4 muestra los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores calcinados a 1000°C.

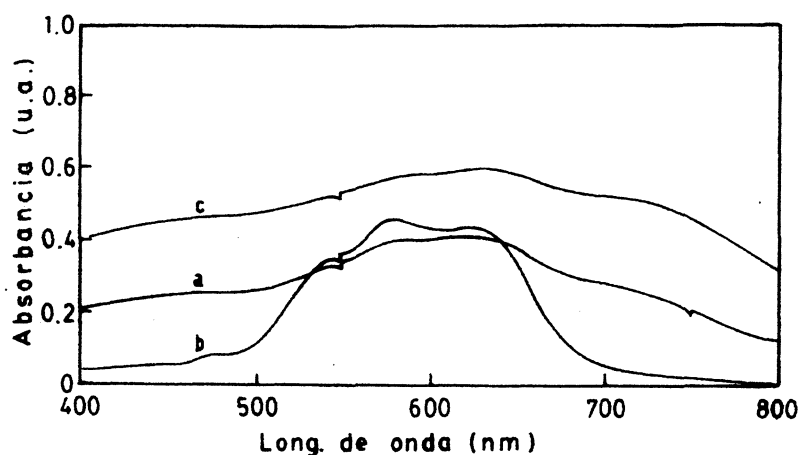


Figura 4. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores calcinados a 1000°C. a) Co<sub>0.75</sub>Al1000, b) Co<sub>1.5</sub>Al1000 y c) Co<sub>4</sub>Al1000.

Estudios de literatura del sistema Co-alúmina muestran que los espectros de reflectancia son esencialmente dominados por las bandas debidas al Co (II) en simetría tetraédrica. Las transiciones típicas de este sistema constan de un triplete ubicado en el espectro de IR cercano, a los 1250- 1350 y 1560 nm, correspondiente a la transición electrónica  $A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , y otro triplete a los 634, 583 y el hombro en 547 nm ocasionado por la transición electrónica  $A_2(F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ , de acuerdo a lo publicado por Lo Jacono y colaboradores (21). Las muestras que contienen fases segregadas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentan absorción de energía en la zona de los 700 nm debida a las transiciones electrónicas  $4A^2 \rightarrow {}^2E$  y/o  $4T_{1g} \rightarrow {}^2T_1, {}^2T_2$  (21). Esta última transición puede estar acompañada por una absorción de energía en longitudes de onda menores a los 450nm debidas a la transferencias de carga entre el Co(II) y el Co(III) de la estructura Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La señal observada a 480 nm puede ser asignada a iones Co II en posiciones octaédricas como fue sugerido por Kung y colaboradores (6). Esta señal de  $\text{Co(II)}_o$  (octaédrico) corresponde a la transición  $4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$  siendo casi 2 órdenes de magnitud menor que la  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  del  $\text{Co(II)}_t$  (tetraédrico), por lo cual sólo se puede observar en estructuras bien definidas. Si esta señal aparece en un catalizador  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  puede asociarse a la posibilidad de un cierto grado de inversión en la estructura de espinela normal, donde los iones Co (II) ocuparían posiciones octaédricas.

La serie de bandas atribuidas a la transferencia de carga del  $\text{Co(III)}$  en una red oxídica ordenada ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ubicadas en la región del UV no deben observarse en el catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$ , dado que el mismo supone la formación superficial de aluminato de cobalto, donde los iones cobalto son divalentes ocupan preferentemente posiciones tetraédricas.

El espectro del catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$  muestra, en principio, una muy buena resolución de las bandas típicas del  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ : el triplete característico ubicado en el espectro visible a los 634, 583 y 547 nm, así como una muy pequeña banda a los 480 nm que, tal como se expuso en los párrafos anteriores, se asigna a la presencia de iones  $\text{Co(II)}$  en coordinación octaédrica.

Por otra parte, el espectro del catalizador  $\text{Co4Al1000}$  resulta menos definido, mostrando una fuerte absorción en la zona analizada anteriormente. Las bandas adicionales de muy baja resolución ubicadas en aproximadamente 420 nm y en el rango 700-800nm, se encuentran relacionadas a la existencia de una mayor proporción de especies  $\text{Co(III)}$  ( particularmente del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). El ancho de las bandas y la alteración de la línea base no descarta la existencia de otras especies de  $\text{Co(III)}$  como fuera sugerido por TPR.

La complejidad del sistema presente en el catalizador  $\text{Co15Al1000}$ , de color negro, se ve reflejada en su espectro de reflectancia difusa (no mostrado en la figura). El mismo se caracteriza por una falta total de resolución, mostrando una muy fuerte absorción de energía en todo el rango analizado. Este hecho permite concluir la existencia de una gran variedad de especies de cobalto, tanto en lo referente a su estado de oxidación como a su entorno cristalino.

Finalmente puede destacarse que las diferencias observadas en la línea base, en la zona de mayor energía, para los catalizadores  $\text{Co0.75Al1000}$  y  $\text{Co4Al1000}$  indicarían una considerable dispersión de las especies de cobalto presentes; en el primer caso relativas a la formación incipiente de la fase espinela con la consiguiente asimetría del entorno de la especie metálica y en el segundo caso tanto a la presencia de  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$  como de clusters  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### 4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica XPS es a menudo empleada para estudiar la estructura electrónica y composición, a nivel superficial, de sistemas oxídicos conteniendo metales de transición (17,22). En lo que respecta al cobalto en un entorno oxídico, el sistema es interesante debido a la posibilidad

de existencia de más de un estado de oxidación estable y de un tipo de coordinación, que se visualizan por la presencia de multipletes y bandas satélites prominentes y características.

Un trabajo base para el estudio del Co-O superficial lo constituye el publicado por Chuang y colaboradores (22) quienes han estudiado en detalle los espectros de CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (bulk) asignando las posiciones de las bandas de energía de enlace (BE) del Co 2p<sub>3/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub> y 2s y del O1s coordinado en las respectivas redes cristalinas (ambas de empaquetamiento compacto). La posición de la banda de BE del oxígeno resulta ser similar en ambos óxidos estequiométricos (valor reportado ~529 ev) observándose corrimientos hacia valores ligeramente superiores ( 530-532 ev) en el caso de no-estequiometría superficial.

Las estructuras geométricas y electrónicas del CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> difieren estando relacionadas a la presencia de Co(II) octaédrico para el CoO, con una longitud de enlace de 2,13 Å. La configuración electrónica del Co(II) resulta ser t<sub>2g</sub><sup>5</sup> e<sub>g</sub><sup>2</sup> y el valor de S=3/2. En el caso de la espinela normal de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) los dos tipos de especies cobalto presentes corresponden a Co(II) tetraédrico ( configuración electrónica e<sub>g</sub><sup>4</sup> t<sub>2g</sub><sup>3</sup>, S=3/2) y Co(III) octaédrico (configuración electrónica t<sub>2g</sub><sup>6</sup>, S=0), guardando una relación Co(II)/Co(III)=1/2. Todos los átomos de oxígeno se encuentran en sitios equivalentes, con longitudes de enlace Co(III)-O = 1,89 Å y Co(II)-O = 1,99 Å.

Debido a las diferencias mencionadas es esperable la presencia de corrimientos, desdoblamientos y bandas satélites características, que permitan identificar las especies. Dado que la existencia e intensidad de las bandas satélites están asociadas al paramagnetismo de las especies, el Co(II) puede presentar sus líneas espectrales principales acompañadas de bandas satélites en tanto que el Co(III) no tiene esa posibilidad.

En lo que respecta a las posiciones de las bandas, la tabla 6 recopila algunos valores reportados (17,22,23), si bien la precisión de los mismos depende de las condiciones experimentales así como del uso de patrones y la posibilidad de efectuar las correcciones adecuadas.

De los datos reportados, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta débiles bandas satélites, a diferencia del CoO, las cuales se encuentran centradas en ~789 y 804 ev, guardando una separación de aprox. 10 ev con la posición de la banda principal (~780-782 ev). El CoO (Co(II) oct) presenta bandas más anchas y corridas hacia valores de BE más altos, con una estructura satélite intensa, la que se localiza aprox. 6 ev de la banda principal. Resulta importante que, a diferencia del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la relación de intensidad banda satélite/banda principal es ~0,9 en el óxido de Co(II).

Por otra parte, la posibilidad de reducción parcial en superficie (Co(II)-Co<sup>0</sup>) lleva a la aparición de una banda de Co 2p<sub>3/2</sub> en la zona de 778 ev, en tanto que el efecto opuesto de oxidación conduce a la formación superficial de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el consiguiente incremento de la banda BE del Co 2p<sub>3/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub> y la reducción y ensanchamiento de las bandas satélites.

Considerando que es bastante usual la contaminación superficial del Co(II)-O, éste efecto se traduce en una disminución de la resolución de los espectros. Este hecho es uno de los causales del entorpecimiento en la asignación.

Tabla 6. Energías de enlaces reportadas en bibliografía (17,22).

	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		CoO		CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
<b>O 1s</b>	529.5	Oxido estequiométrico	529.6	óxido estequiométrico		
	530.8	Óxido no-estequiométrico	531.2	óxido no-estequiométrico		
<b>Co 2p<sub>3/2</sub></b>	779.6	Co(III) octaédrico	780.5	Co(II) octa	781.5	Co(II) tetraédrico
	780.7	Co(II) tetraédrico	786.4	satélite	787.6	satélite
	789.5	satélite				
<b>Co 2p<sub>1/2</sub></b>	794.5	Co(III) octaédrico	796.3	Co(II) octa	797.2	Co(II) tetraédrico
	796.0	Co(II) tetraédrico	803.0	satélite	n-res.	satélite
	804.5	satélite				

n-res= no resuelto

En definitiva, los estudios realizados sobre las fases "bulk" CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultan de utilidad a la hora de asignar los espectros de sistemas más complejos. En ese aspecto, de los datos reportados en literatura puede concluirse que si bien la posición de las bandas BE del O1s es similar en ambos óxidos binarios (bulk), puede llegar a observarse un ligero desplazamiento en superficies que no responden a la estequiometría. Por otra parte, en la región del Co 2p<sub>3/2,1/2</sub>, los desdoblamientos, el ancho e intensidad de las bandas principal y satélite deben considerarse con especial cuidado. El Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta características de acuerdo al efecto relativo de las especies de cobalto presentes: la banda Co 2p<sub>3/2</sub> del Co(III) oct está localizada aprox a 0,9 ev menos que la del Co(II) oct (~ 779 ev), pudiendo sugerirse que los valores para el Co(II) tet. resultan similares a los del Co(II) oct. Sin embargo, resulta interesante que la ubicación entre las bandas principal y satélite mantengan las diferencias mencionadas en párrafos anteriores, así como el hecho de que las señales principales en el doblete Co2p<sub>3/2-1/2</sub> se encuentren separadas por aprox 16 ev (17).

Las figuras presentadas en las láminas II-III (figura 5a y figura 5b) muestran los espectros XPS del Co 2p (sin corrección respecto al C1s) para los diferentes catalizadores preparados. La Figura 5.a corresponde a los espectros fotoelectrónicos del nivel 2p del cobalto (Co<sub>2p</sub>) presente en los catalizadores Co0.75Al1000, Co1.5Al1000, Co4Al1000 y Co15Al1000, en

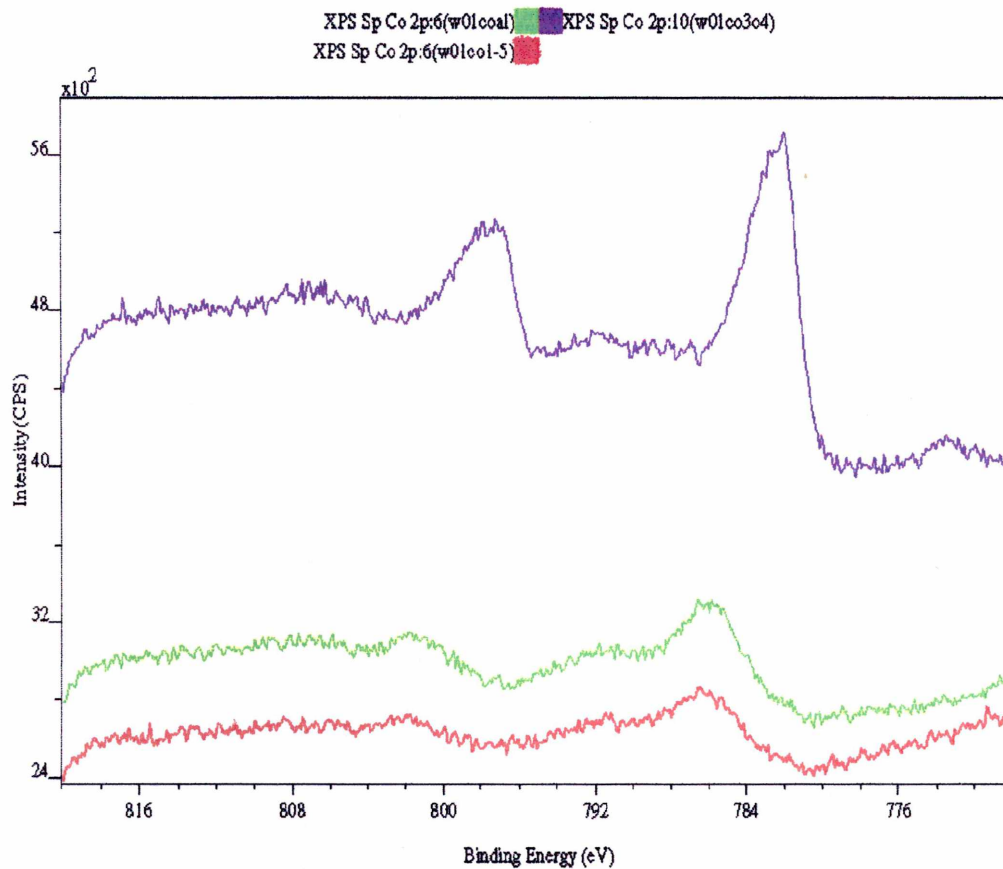


Figura 5 a. Espectros XPS de Co2p: ( w01coal)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , ( w01co3o4)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y (w01co1-5)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1000}$ .

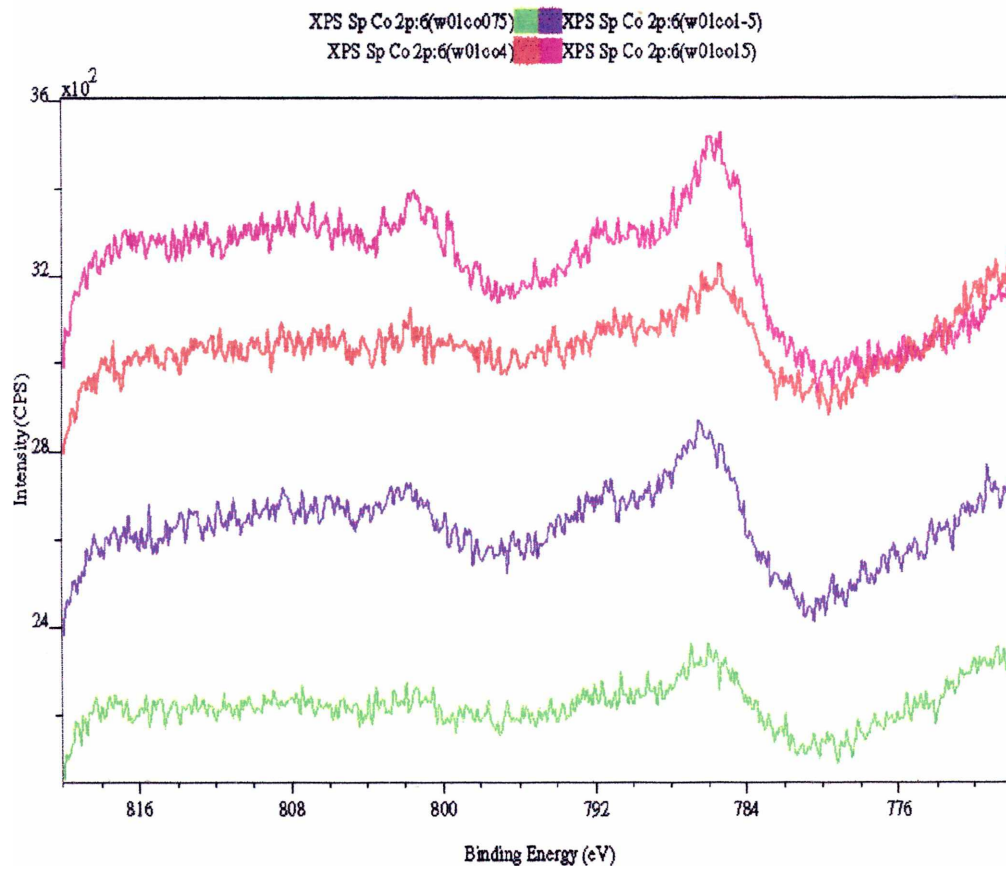


Figura 5b. Espectros XPS de Co 2p: (w01co075) Co<sub>0.75</sub>Al<sub>1000</sub>, (w01co1-5) Co<sub>1.5</sub>Al<sub>1000</sub>, (w01co4) Co<sub>4</sub>Al<sub>1000</sub> y (w01co15) Co<sub>15</sub>Al<sub>1000</sub>.

tanto que la Figura 5.b muestra comparativamente el espectro de  $\text{Co}_{2p}$  del catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$  con los patrones de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

La comparación entre los patrones y los catalizadores cuyos datos (corregidos) se muestran en la tabla 7, nos permiten estimar algunas conclusiones.

Tabla 7 Energías de enlaces para el  $\text{Co}_{2p}$  y el  $\text{O}_{1s}$  de los patrones y catalizadores, resultados por XPS.

Material	$\text{Co}_{2p_{3/2}}$	$\text{Co}_{2p_{3/2}}$	satélite	$\Delta S$	$\text{Co}_{2p_{1/2}}$	Satélite	$\Delta E_{3/2-1/2}$	$\text{O}_{1s}$	$\text{O}_{1s}$
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$		783.4	788.4	5	798.9	805.3	15.5		533.1
$\text{Co}_3\text{O}_4$	778.7	779.9	789.5	9.6	794.8	br	14.9	532.17	533.6
$\text{Co0.75Al1000}$		783.3	788.3	5	Br	br			533.1
$\text{Co1.5Al1000}$		783.8	788.6	4.9	799.2	br	15.4		533.5
$\text{Co4Al1000}$	782.0	783.0	788.3	5.3	br	br		531.7	534.5
$\text{Co15Al1000}$	781.5	783.0	789.5	6.5	798.9	804.0	15.9	531.8	533.1

br=baja resolución ( no integrado por el equipo)

El espectro del catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$  presupone la formación de una fase oxídica de superficie en la que el cobalto, como especie divalente, se encuentra fuertemente interaccionada con el soporte. Si bien otras técnicas de análisis permiten revelar la presencia de una fase tipo espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , los ligeros corrimientos observados a partir de la observación comparativa con el espectro de la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  bulk, denotan una marcada similitud entre ambas fases pero no una identidad total, indicando una fuerte interacción con el soporte.

La interacción Co-soporte, mencionada en el párrafo anterior, se pone en evidencia desde concentraciones de cobalto aún menores. En efecto, el catalizador  $\text{Co0.75Al1000}$  indica una posición intermedia entre el bulk y el catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$  indicando la presencia de especies de  $\text{Co(II)}$  aisladas y dispersas, en una disposición geométrica que no coincide plenamente con la formación de la espinela de aluminio. Los datos, coincidentes con los obtenidos por espectroscopía de reflectancia difusa y TPR, permiten establecer fehacientemente la ausencia de  $\text{Co(III)}$ .

En lo que respecta a los catalizadores con contenidos de cobalto mayores, los datos XPS no son muy concluyentes respecto a la diferenciación entre las fases presentes. Así, el espectro del catalizador  $\text{Co4Al1000}$  sugiere la coexistencia de especies  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$  en entornos tetra y octaédricos, sin corresponderse con los patrones de óxidos de cobalto (bulk). Por consiguiente, puede sugerirse una interacción de ambas especies de cobalto en la superficie del soporte.



Finalmente, a elevadas concentraciones de cobalto (15%) el catalizador presenta bandas a valores que tienden a los observados en las especies bulk (sin ajustarse exactamente a las mismas). Eso implica la presencia de óxidos de interacción Co-soporte y óxidos de crecimiento tipo bulk. Resulta ser el único catalizador donde la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tipo bulk) se manifiesta más claramente. La complejidad del espectro estaría asociada a la presencia de una elevada cantidad de especies de Co, con distintos estados de oxidación y entornos cristalinos (tanto tetra como octaédricos), diferentes, a su vez, de los observados en los patrones (también observados en la formación de las especies  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  tipo bulk).

La figura 6a (lámina 4) muestra los espectros (sin corregir respecto al C1s) XPS para el O 1s de los patrones ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) y del catalizador Co1.5Al1000, mientras que la figura 6b (lámina 5) muestra los espectros (sin corregir) XPS para el O1s de los catalizadores. La comparación con los datos de los patrones, en particular del  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , indica un leve corrimiento a mayores valores en el caso del cat. Co1.5Al1000, que puede atribuirse a una serie de factores, entre los que deben destacarse la fuerte interacción con el soporte, como fuese sugerido en el estudio de las fases binarias de cobalto sin soportar. De todos modos, ambas posibilidades conducen a una baja simetría local que en la práctica se aprecia como una mayor inercia a la reducción con hidrógeno. Resulta interesante señalar que los espectros de los restantes catalizadores presentan un comportamiento diferente; en general se observa un desplazamiento de los valores hacia menores energías, concomitante con una mayor disponibilidad de los átomos de oxígeno. Asimismo, los catalizadores con un alto porcentaje de cobalto presentan dos señales de para el O1s, sugiriendo la presencia de enlaces que involucran dos tipos de oxígenos, tales como los que se encuentran en el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  patrón (tabla 7) y en los datos bibliográficos (tabla 6) (17).

Los resultados pueden resumirse de la siguiente forma:

- a) Para concentraciones de cobalto menores a 1.5% existe una sola forma de distribución del Co(II) en forma de poliedros de baja simetría altamente dispersos. Sin embargo se sugiere la presencia de al menos dos tipos de aluminio: libre de interacción e interaccionado con el Co, Estos aspectos estarían relacionados a la presencia de una distribución atómica que se perfila como una incipiente estructura de espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que se resuelve más claramente para una mayor concentración de Co, en el catalizador Co1.5Al1000. Sin embargo, aún en éste, la estructura de la espinela difiere de la fase bulk, indicando los efectos de interacción superficial Co/soporte y la posibilidad de no-estequiometría.
- b) Para concentraciones de cobalto mayores a 1,5 % se observa un mayor número de señales. La resolución de los espectros tiende, con el incremento de cobalto, hacia el típico de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , si bien en ningún caso puede observarse una coincidencia plena, lo que sugiere, en todos los casos (excepto el del catalizador Co15Al1000) un cierto grado de interacción.

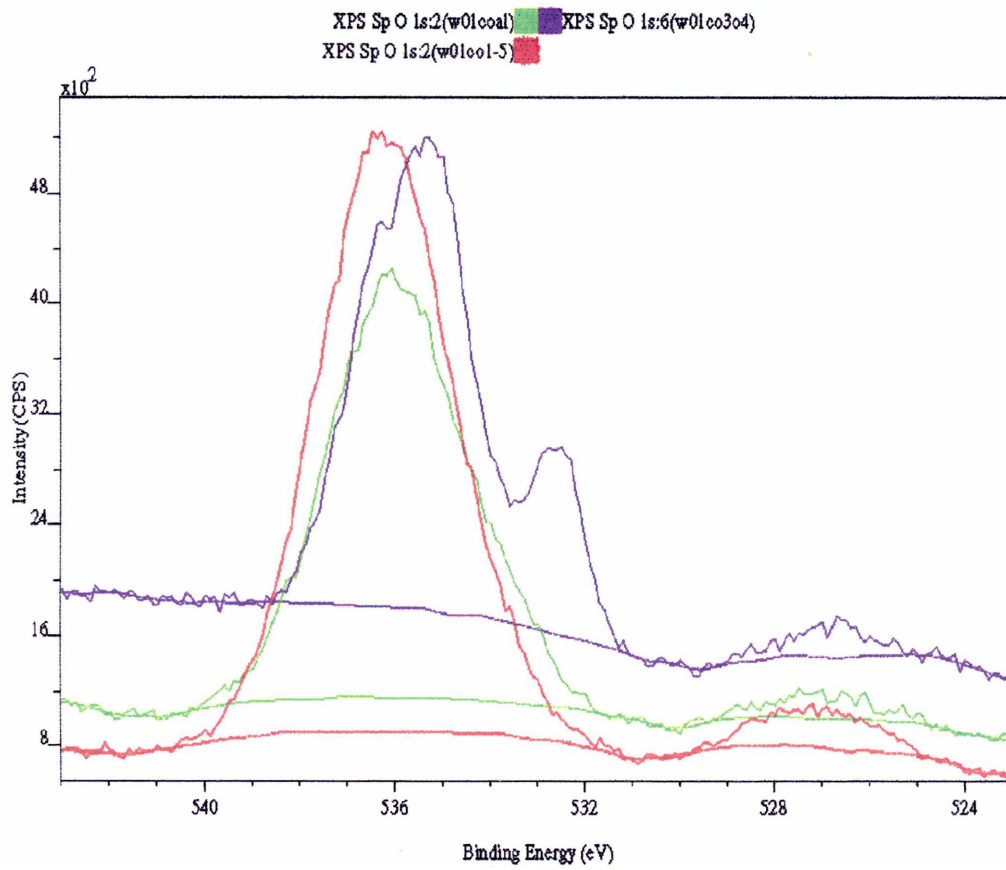


Figura 6a. Espectros XPS de O1s. (w01coal )  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , (w01co3o4)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y (w01co1-5)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1000}$ .

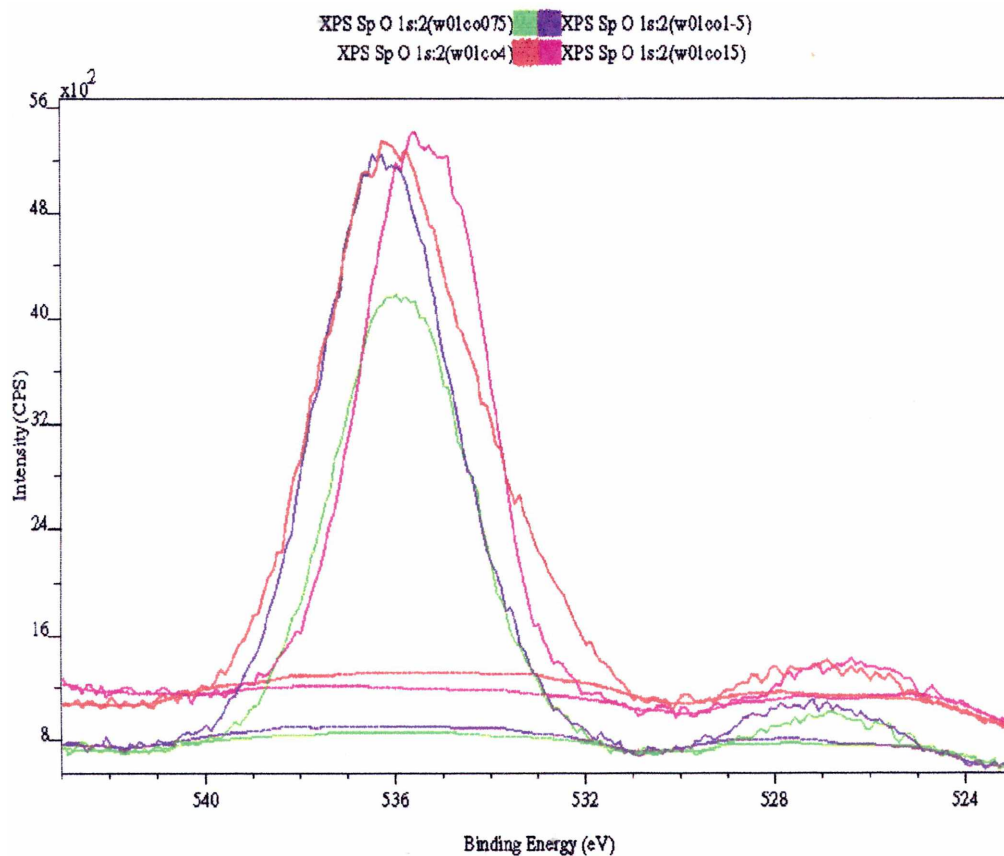


Figura 6b . Espectros XPS de O1s: (w01co075) Co<sub>0.75</sub>Al<sub>1000</sub>, (w01co1-5) Co<sub>1.5</sub>Al<sub>1000</sub>, ( w01co4) Co<sub>4</sub>Al<sub>1000</sub> y ( w01co15) Co<sub>15</sub>Al<sub>1000</sub>.

## 4.3 Medidas de actividad de catalizadores

### 4.3.1 Reducción de NO con metano como agente reductor

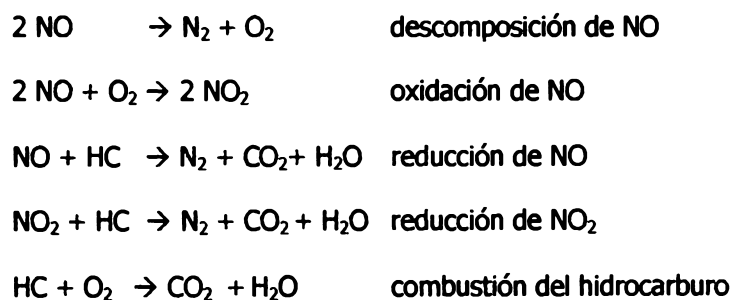
#### *Consideraciones generales acerca del uso de metano como agente reductor*

La utilización de hidrocarburos como agentes reductores de los óxidos de nitrógeno así como los materiales catalíticos utilizados en esa reacción han sido extensamente analizados en el capítulo 2. Existe una enorme cantidad de trabajos en los que se utilizan hidrocarburos, saturados e insaturados que contienen más de un átomo de carbono y una menor cantidad de trabajos utilizando metano. Los hidrocarburos que contienen más de un átomo de carbono se activan más fácilmente. El metano es el hidrocarburo que presenta mayor dificultad para su activación, aun para la reacción de combustión. Sin embargo, el gas natural, compuesto principalmente por metano, es muy accesible tanto en lo que se refiere en abundancia cantidad como en costo. Siendo además el hidrocarburo comúnmente utilizado como combustible en las plantas de energía y en cualquier otro proceso de combustión tanto de fuentes estacionarias como de fuentes móviles. Por lo tanto, resulta interesante la idea de utilizar al gas natural como agente reductor para la eliminación catalítica de NO en presencia de oxígeno.

En esta sección se estudiará la reducción selectiva de NO a N<sub>2</sub> en presencia de oxígeno utilizando metano como agente reductor, analizando el efecto que tienen distintos factores sobre la actividad catalítica.

#### *Reacciones que ocurren durante la reducción de óxidos de nitrógeno*

Cuando la alimentación que contiene óxido de nitrógeno (NO), oxígeno (O<sub>2</sub>) e hidrocarburo (HC), se pone en contacto con el catalizador, son varias las reacciones que pueden ocurrir, entre ellas se pueden mencionar: la descomposición de NO generando nitrógeno y oxígeno, la oxidación de NO con oxígeno para generar dióxido de nitrógeno, la reducción de NO o NO<sub>2</sub> con el hidrocarburo y la combustión del hidrocarburo con el oxígeno



### 4.3.1.1 Influencia de la Concentración de Cobalto en catalizadores calcinados a 1000°C.

#### Consideraciones generales

A continuación se analiza la influencia de la concentración de cobalto sobre las fases que se originan durante la activación de los catalizadores estudiados en el presente capítulo, particularmente el efecto de la estructura oxidica del metal activo sobre la actividad y selectividad del sistema catalítico Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como fuera mencionado precedentemente, en el proceso de reducción de NO con metano, ocurren varias reacciones en serie y en paralelo. Para comprender mejor el papel que juegan las diferentes fases de cobalto formadas durante la calcinación, se realizaron experiencias con la alimentación conteniendo todos los reactivos: óxido de nitrógeno, oxígeno y metano y una serie de experiencias alimentando solo un par de ellos: NO-CH<sub>4</sub> o CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>. Los valores de concentración que se utilizaron para realizar las medidas de actividad se detallan a continuación.

#### Reducción de NO con el hidrocarburo

- 1500 ppm de NO, 2000 ppm de CH<sub>4</sub>

#### Reducción de NO con hidrocarburo en presencia de oxígeno

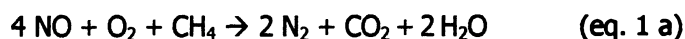
- 1500 ppm de NO, 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 0.8% de O<sub>2</sub>.

#### Combustión del hidrocarburo

- 2000 ppm de CH<sub>4</sub> y 0.8% de oxígeno.

En esta serie de experiencias se utilizaron los catalizadores con concentración variable de cobalto entre 0.75 y 15%, calcinados a 1000°C durante 2 horas. Para las experiencias se utilizó una masa de 400mg de catalizador, un flujo volumétrico total de 50 ml/min y la temperatura se programó con una velocidad de calentamiento de 2°C /min entre 250 y 700°C.

En la figura 7 se presentan los resultados de las experiencias de reducción de NO con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> expresados como conversión de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, mientras que en la figura 8 se muestran los resultados de la reacción secundaria de combustión del CH<sub>4</sub> expresado como conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>.



La conversión de NO se calculó en términos de nitrógeno generado según:

$$X_{\text{N}_2} = 2 \times \text{mmoles de N}_2 \text{ generado} / \text{mmoles de NO inicial}$$

y la conversión de metano para la reacción de combustión:

$X_{CO_2 \text{ comb}} = [\text{mmoles de } CO_2 \text{ totales} - 1/2 \text{ de mmoles de } N_2 \text{ generado}] / \text{mmoles de } CH_4 \text{ inicial}$ .

En la Figura 7 se observa que la conversión a  $N_2$  aumenta al principio con el contenido de cobalto y luego disminuye.

La actividad del catalizador Co1.5Al1000 es mayor que la presentada por los restantes catalizadores: aquel de menor contenido de cobalto (0.75%) y de los de alta concentración de cobalto (4 y 15%). Tal como se detallara en este mismo capítulo (sección 4.2.4.) la experiencia de TPR con el catalizador de 1,5% de cobalto, no mostró señal de reducción hasta 1000°C, indicando que todo el cobalto interaccionó fuertemente con el soporte. Además las experiencias de Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, muestran el triplete típico del aluminato de cobalto, que se presenta poco definido en el catalizador Co0.75Al1000. La mayor actividad observada en el catalizador Co1.5Al1000 respecto a este último puede ser asociada con una mayor concentración, e interacción de la fase oxídica de cobalto en la superficie catalítica.

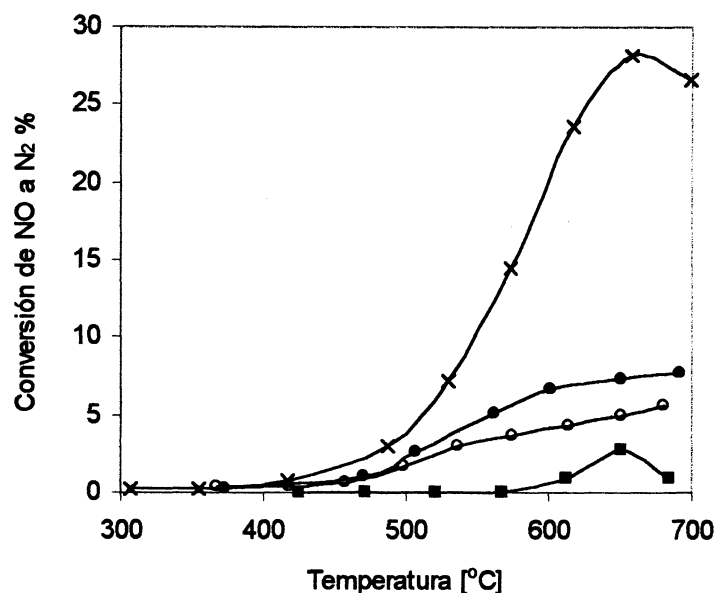


Figura 7 Influencia de la concentración de cobalto en la conversión de NO a  $N_2$ .

(x) Co1.5Al1000; (●) Co0.75Al1000; (○) Co4Al1000; (■) Co15Al1000

Los catalizadores que contienen mayor contenido de cobalto, Co4Al1000 y Co15Al1000, son los que presentan la menor conversión de NO a  $N_2$ . Los diagramas de TPR de estos catalizadores muestran la presencia de especies de cobalto de baja interacción con la alúmina incluso fases oxídicas de cobalto segregadas. Una posible causa de la pérdida de la actividad con el incremento de la carga de cobalto podría estar asociada a la presencia de estas fases oxídicas segregadas, las que pueden cubrir los sitios activos. Otra causa de la baja actividad puede estar

asociada con un incremento de la velocidad de reacción de combustión de  $\text{CH}_4$  con  $\text{O}_2$  que es catalizada por las fases segregadas (6,24). El incremento de la velocidad de reacción de la combustión de  $\text{CH}_4$  con  $\text{O}_2$  genera una disminución de la concentración del agente reductor ( $\text{CH}_4$ ) y conduce a una disminución de la velocidad de la reacción principal.

Del análisis de los resultados de la actividad en función de la concentración de cobalto se observa que el catalizador que presenta mayor actividad para la reacción de reducción de óxido de nitrógeno con metano en presencia de oxígeno es el que contiene 1.5% de cobalto. Además, el metal se encuentra fuertemente interaccionado con el soporte de alúmina generando una fase tipo espinela estequiométrica (en superficie) de alta estabilidad.

En la figura 8 se muestra la conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  formado solamente por la reacción de combustión secundaria o paralela (eq. 2).

El catalizador  $\text{Co1.5Al1000}$  presenta una baja conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ , mientras que los catalizadores  $\text{Co0.7Al1000}$ ,  $\text{Co4Al1000}$  y  $\text{Co15Al1000}$  presentan mayor actividad y la misma aumenta con el contenido de cobalto.

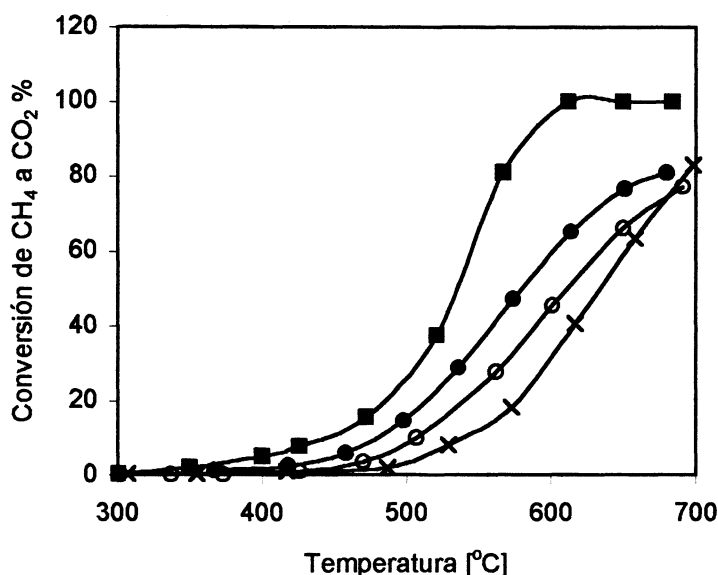


Figura 8 Influencia de la concentración de cobalto en la conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ .

(x)  $\text{Co1.5Al1000}$ ; (O)  $\text{Co0.7Al1000}$ ; (●)  $\text{Co4Al1000}$ ; (■)  $\text{Co15Al1000}$

Al comparar los resultados de conversión de  $\text{NO}$  con los resultados de la conversión del hidrocarburo para la reacción secundaria se puede concluir que existe una relación inversa entre ellos. Aquel catalizador que presenta la mayor conversión para la reducción de  $\text{NO}$  es el que presenta también la menor conversión para la combustión paralela.

Los catalizadores con 0.7 y 1.5% de cobalto se caracterizan por la presencia de especies de cobalto muy interaccionadas con la alúmina mientras que los dos catalizadores restantes (de carga metálica superior) se caracterizan por la presencia de abundante cantidad especies oxídicas de cobalto fácilmente reducibles. Es evidente que la velocidad de la reacción de combustión secundaria está asociada a la presencia de estas últimas fases de cobalto (24).

En la Figura 9 se muestra la selectividad del metano que presentan los diferentes catalizadores en función de la temperatura. La misma está definida como la razón entre la cantidad de metano que reacciona con el óxido nítrico respecto al total de metano consumido. El catalizador Co1.5Al 1000 es el más selectivo, mostrando una pronunciada caída en la selectividad a medida que aumenta la temperatura. Los catalizadores que presentan menor selectividad son los de alta carga (Co4Al1000 y Co15Al1000).

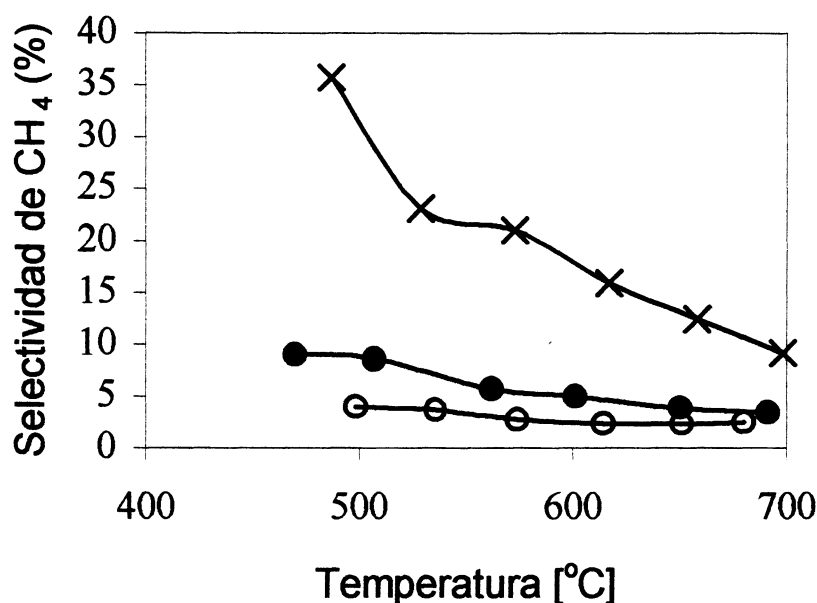


Figura 9 Influencia de la selectividad de metano en función de la temperatura.

(x) Co1.5Al1000; (●) Co0.75Al1000; (○)Co4Al1000.

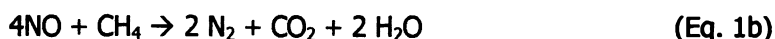
Se pueden ordenar los materiales de acuerdo a un orden decreciente de selectividad de la siguiente manera:

Co1.5Al1000 > Co0.75Al1000 > Co4Al1000 > Co15Al1000

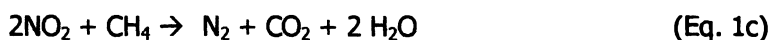
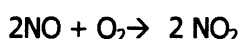


Por ejemplo, el catalizador Co1.5Al1000 exhibe una selectividad del 17% cuando presenta una conversión del 6% mientras que el catalizador Co4Al1000 exhibe una selectividad de 2.5% al mismo valor de conversión de NO a N<sub>2</sub>

La Tabla 8 muestra comparativamente los resultados correspondientes a la reducción de NO con metano en presencia y ausencia de oxígeno para los catalizadores obtenidos sobre los catalizadores con un contenido de cobalto de 1.5 y 4%, siendo la siguiente ecuación la que representa la reducción:



Para el catalizador Co1.5Al1000 (en el cual el aluminato de cobalto es la fase activa predominante) la reacción de reducción de NO crece con el contenido de oxígeno en la corriente de alimentación. Este tipo de comportamiento también fue observado cuando las zeolitas ZSM5 intercambiadas con diversos cationes fueron utilizadas como catalizadores para la SCR con hidrocarburos (25-27). El fenómeno puede ser atribuido a la formación de especies más oxidadas de nitrógeno, tal como el NO<sub>2</sub>, las cuales reaccionan posteriormente con el hidrocarburo según la ecuación (eq 1c). En la bibliografía, el NO<sub>2</sub> está reportado como un oxidante más fuerte que el NO (25-27) y consecuentemente, en su presencia la velocidad de la oxidación selectiva del metano aumenta.



Según la bibliografía las especies de Co(II) representan los sitios activos capaces de oxidar al NO a NO<sub>2</sub> (6, 9-10,24). Particularmente, Yan y colaboradores (6) postulan que esta oxidación es producida específicamente por iones Co(II) octaédricos. Si bien tanto el CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentan estructuras de espinela normal, la posibilidad de un pequeño grado de inversión en la Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es nula debido a que el balance energético es favorable cuando el Co(II) ocupa las posiciones octaédricas (bajo espín) y el Co(II) (catión d<sup>7</sup>) las posiciones tetraédricas. Por lo tanto el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estabiliza de la siguiente manera Co(II)<sub>tetra</sub>Co(III)<sub>octa</sub> O<sub>4</sub>.

Sin embargo, los efectos de polarización y covalencia inducidos por la presencia de un catión trivalente de bajo radio como el Al(III) hace posible un pequeño grado de inversión, definido por un parámetro de distorsión (u) del orden de 0.39 ( u= 0.379 para una espinela normal sin inversión) (28).

Tabla 8. Influencia de la presencia de oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> para los catalizadores Co1.5Al1000 y Co4Al1000.

Catalizadores	T [°C]	Conversion de NO a N <sub>2</sub> (%)	
		0 % O <sub>2</sub>	0.8 % O <sub>2</sub>
Co1.5Al1000	500	2	4
	550	4	9.5
	600	7	20
	650	10	28
	700	20	26
Co4Al1000	500	2	2
	550	4	3.5
	600	7	4.2
	650	10	5
	700	20	6

La presencia de Co(II) octaédrico se observa claramente en el catalizador Co1.5Al1000 (débil banda en los 480 nm del espectro de reflectancia difusa). En catalizadores con mayores contenidos de cobalto, en los que coexisten diferentes especies de Co(II) y Co(III) resulta muy poco probable la determinación del Co(II) octaédrico ( el que podría ser determinado por RMN de <sup>59</sup>Co).

Por consiguiente, a medida que se incrementa el contenido de cobalto, la conversión de NO a N<sub>2</sub> decrece con la presencia de oxígeno, como puede observarse en la tabla 8. Probablemente este hecho está asociado con una menor disponibilidad de Co(II) octaédrico, por estar éste parcialmente cubierto por Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este último puede, sin embargo, afectar la velocidad de la reacción secundaria.

En la tabla 9 se puede observar la influencia de la presencia de NO en la conversión de metano a CO<sub>2</sub> para los catalizadores Co1.5Al1000 y Co4Al1000. En ambos catalizadores, la presencia de NO incrementa la velocidad de la reacción de combustión paralela. Sin embargo, la velocidad de la reacción secundaria sobre el catalizador Co1.5Al1000 está más afectada. Aún así, la conversión obtenida sobre el catalizador Co4Al1000 siempre es mayor que la correspondiente al catalizador Co1.5Al1000, en presencia y ausencia de NO.

Tabla 9. Influencia de la presencia de NO en la conversión de metano a CO<sub>2</sub> para los catalizadores Co1.5Al1000 y Co4Al1000.

Catalizador	T°C	Conversion (%) CH <sub>4</sub>	
		0 ppm NO	1500 ppm de NO
Co1.5Al1000	500	3	4
	550	5	14
	600	9	34
	650	21	62
	700	45	87
Co4Al1000	500	7	30
	550	10	55
	600	25	74
	650	45	83
	700	70	86

### Conclusiones Parciales respecto a la actividad de los catalizadores CoXAl1000

Todos los catalizadores presentados en esta sección muestran actividad para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> con metano en presencia de oxígeno.

El catalizador que presenta mejor preformance es el que contiene 1.5% de cobalto. Esto puede correlacionarse con la presencia del metal fuertemente interaccionado con el soporte de alúmina generando CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como especie de cobalto predominante.

Existe una relación inversa entre conversión de NO a N<sub>2</sub> y combustión del hidrocarburo. Aquel catalizador que presenta la mayor conversión para la reducción de NO es el que presenta también la menor conversión para la combustión paralela.

La incorporación de oxígeno en la corriente de alimentación genera un aumento de la conversión para la reacción principal de reducción, hecho que se puede explicar aceptando la oxidación catalítica de NO a NO<sub>2</sub> como un paso importante en el mecanismo de reacción. La formación de NO<sub>2</sub> podría estar asociada a la interacción Co(II)-NO-Ox que reaccionará posteriormente con el hidrocarburo.

Una concentración de cobalto inferior a 1.5 lleva a la formación incipiente e insuficiente de fase aluminato de cobalto superficial, en tanto que concentraciones superiores a 1.5 llevan a la

formación de fases oxídicas segregadas o sobrepuestas a la fase de cobalto activa, las las fases oxídicas segregadas resultan activas para la oxidación del hidrocarburo, afectando el proceso primario de reducción de NO.

#### 4.3.1.2. Actividad de catalizadores preparados por calcinación a 600°C, CoXAl600

##### 4.3.1.2.1 Influencia de la concentración de cobalto.

Con el fin de estudiar el efecto de la presencia de las distintas fases de cobalto generadas por el tratamiento térmico de los precursores catalíticos, los diferentes sistemas, con carga de cobalto variable entre 1.5 y 15 %, fueron calcinados a una temperatura menor a 1000°C. La temperatura seleccionada, de 600°C, es del orden de la utilizada en los ensayos catalíticos, permitiendo asimismo que ocurran las transformaciones y reacciones sólido-sólido para generar una fase activa. Sobre los catalizadores obtenidos, CoXAl600, fueron realizadas las correspondientes medidas catalíticas: la reducción de NO a N<sub>2</sub> con metano en presencia y ausencia de oxígeno, la combustión de metano en ausencia de NO y la reducción del catalizador con metano.

Para el estudio de la reducción de NO sobre los catalizadores con carga variable de cobalto calcinados a 600°C el reactor fue alimentado con una mezcla de 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 1500 ppm de NO, concentración de oxígeno variable (0 ó 0.8%) y helio para cerrar balance a 1 atmósfera. Para estudiar la combustión de metano se alimentó el reactor con 2000 ppm de CH<sub>4</sub> y 0.8% de oxígeno. La masa utilizada en todos los casos fue de 400 mg y el caudal total de 50 ml/min.

En la Figura 10 se muestra la conversión de NO a N<sub>2</sub> que presentan los catalizadores con concentración de cobalto comprendida entre 1.5 y 15% obtenidos por calcinación de los precursores a 600°C.

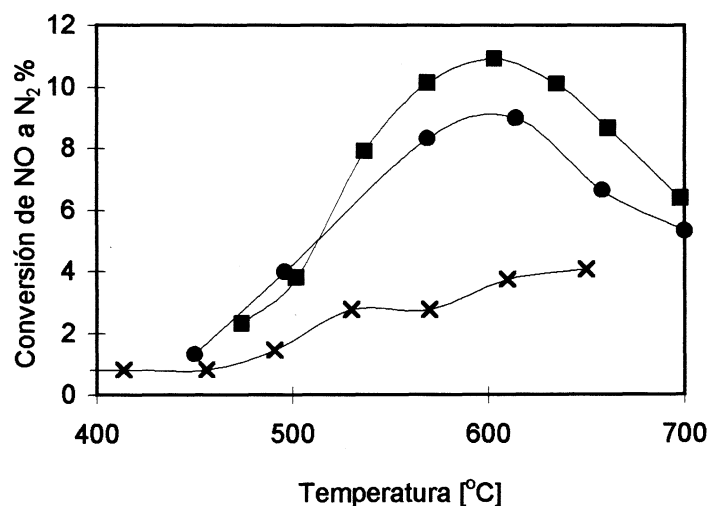


Figura 10 Catalizadores calcinados a 600 °C. Influencia de la concentración de cobalto en la conversión de NO a N<sub>2</sub>. (■) Co1.5Al600, (●) Co4Al600 y (x) Co15Al600.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador que presenta mayor actividad catalítica es nuevamente el Co1.5Al1600. Un comportamiento similar fue observado al analizar la influencia de la concentración de cobalto en los catalizadores calcinados a 1000°C, tal como en este mismo capítulo.

En la Tabla 10 se muestra la influencia de la temperatura de calcinación de los catalizadores con 1.5% y 4 % de cobalto en la conversión porcentual de NO a N<sub>2</sub>.

Tabla 10

Catalizador	T [°C]	Conversión de NO a N <sub>2</sub> (%)		Conversión de NO a N <sub>2</sub> (%)/área	
		Tcal = 600°C	Tcal = 1000°C	Tcal = 600°C	Tcal = 1000°C
		Co1.5Al	500	4	4
	550	9	9.5	0.0621	0.1485
	600	11	20	0.0758	0.3125
	650	9	28	0.0621	0.4375
	700	6	26	0.0413	0.4062
Co4Al	500	4	2	--	--
	550	7.5	3.5	--	--
	600	9	4.2	--	--
	650	6.5	5	--	--
	700	5	6	--	--

M=400 mg, 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 1500 ppm de NO , 0.8% de O<sub>2</sub>

El aumento de la temperatura de calcinación en el precursor de 1,5% de cobalto de 600 a 1000°C favorece la actividad de la reacción de reducción de NO. En cambio, para el precursor de mayor contenido de cobalto el incremento de temperatura de calcinación es desfavorable para la actividad catalítica de la reacción de reducción de NO. El efecto de la temperatura de calcinación para los catalizadores con un 1.5% de cobalto (Co1.5Al600 y Co1.5Al1000) es opuesto al observado en los catalizadores con un 4 % de cobalto (Co4Al600 y Co4Al1000). El aumento de la temperatura de calcinación además de tener un importante rol en la re-dispersión de las fases de cobalto por efecto de difusión en la alúmina también produce un importante sinterizado del material. El área superficial del catalizador Co1.5Al600 es mayor que la del catalizador Co1.5Al1000 (145 y 64 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). Teniendo en cuenta este aspecto, la diferencia de conversión es aún más marcada si los resultados se expresaran por unidad de área. En efecto, se observa que la

conversión por unidad de área en el catalizador de baja concentración de cobalto y calcinado a 1000°C (Co1.5Al1000) es siempre superior que para el catalizador calcinado a 600°C llegando a incrementarse 10 veces.

Resulta interesante comparar el comportamiento térmico en ambiente reductor (TPR) con la actividad catalítica. En la Figura 11 se muestran los diagramas de reducción de los catalizadores obtenidos por calcinación de los precursores con contenidos de cobalto de 4 y 15% tratados a 600 y 1000°C.

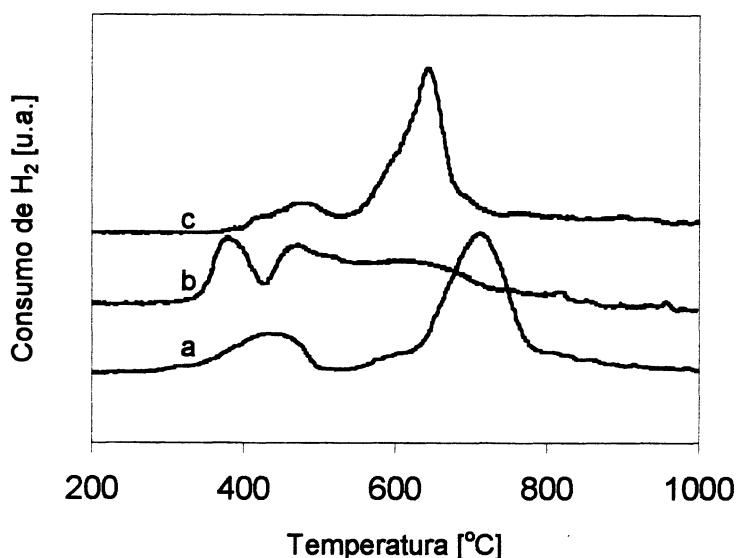


Figura 11: Diagrama de TPR de los catalizadores calcinados a 600 y 1000°C. a) Co1.5Al600, b) Co4Al600 y c) Co4Al1000.

Los diagramas de reducción de los catalizadores calcinados a 600°C muestran señales de reducción en el rango de temperatura donde reducen los óxidos másicos de cobalto (300–400°C). Además presentan las señales correspondientes a las especies de cobalto de mediana interacción con el soporte en la zona de reducción comprendida entre 400 y 800°C. El aumento de la temperatura de calcinación produce un importante aumento en la interacción metal–soporte en ambos precursores, el diagrama de TPR del catalizador Co1.5Al1000 no muestra señales de reducción por eso no fue incluido en la Figura. En cambio, el catalizador con mayor carga metálica supera la concentración umbral, por encima de la cual es inevitable la presencia de clusters de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como fase oxídica segregada. En el catalizador con un 1.5% de cobalto la calcinación a alta temperatura redistribuye las especies de cobalto de mediana interacción y estabiliza a los iones  $\text{Co}^{+2}$  en la red con una avanzada difusión en estado sólido formando estructuras del tipo aluminato de cobalto irreducibles. En el catalizador con mayor contenido de cobalto (4%) se puede observar la coexistencia de distintas especies de cobalto, tal como fue analizado anteriormente, Figura 2 de este capítulo.

En el catalizador Co4AlY el aumento de la temperatura de calcinación logra una pequeña redistribución de las especies de cobalto aumentando la interacción. Si se forman estructuras del tipo aluminato de cobalto, del cual se tiene evidencia por el color azulado de la muestra, esta fase coexiste con las distintas fases oxídicas de baja y mediana interacción con el soporte, entre las que se encuentran las fases activas para la combustión. Esto unido a una importante caída del área superficial explicaría por que el aumento de la temperatura de calcinación no tiene un efecto promotor en la actividad para la reducción de NO a N<sub>2</sub> (Tabla 10).

**4.3.1.2.2. Influencia de la concentración de oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> Catalizadores calcinados a 600°C**

La actividad para la reducción de NO con metano sobre el catalizador Co1.5Al600 se muestra en la figura 12. La actividad catalítica para la reacción de NO en ausencia de oxígeno (curva x) crece con la temperatura hasta los 550°C, luego se mantiene constante en un rango de temperatura para volver a crecer con una pendiente muy grande alcanzando una conversión del 40% a los 700°C.

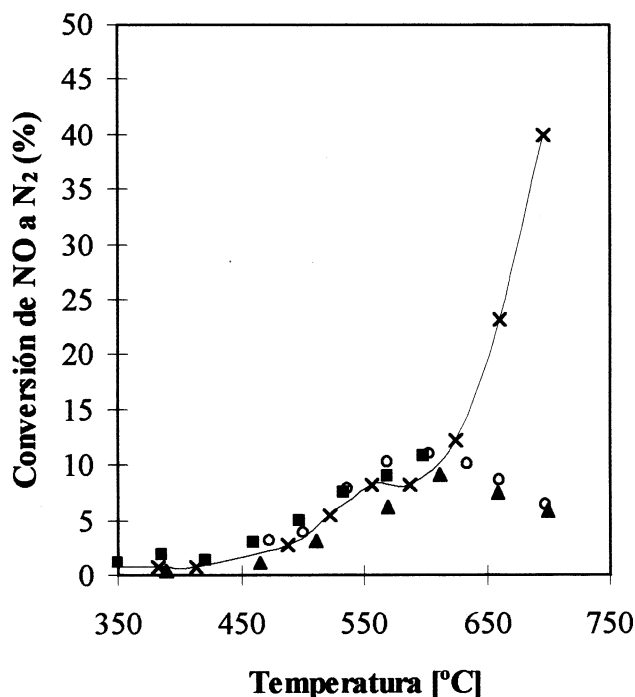


Figura 12: Reducción de NO a N<sub>2</sub> sobre Co1.5Al600. Influencia de la concentración de O<sub>2</sub>.

2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 1500 ppm de NO, Oxígeno variable: (x) 0%, (■) 0,4%, (▲) 0,6% y (o) 0.8%.

Al realizar un estudio de reducción a temperatura programada utilizando metano como agente reductor utilizando una mezcla de metano/He y siguiendo cromatográficamente los reactivos y productos ( $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) se observa que la señal de reducción sobre el catalizador Co1.5Al600 presenta un máximo a los  $550^\circ\text{C}$  (tabla 11). Puede ser propuesto entonces un cambio en la superficie catalítica que involucra a las fases de cobalto las cuales pueden ser reducidas, de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$  metálico. Este cambio de fase puede ser responsable del pronunciado aumento de actividad observado a alta temperatura, siguiendo un mecanismo del tipo adsorción disociativa de las moléculas de NO.

Tabla 11 Reacción de metano a temperatura programada. (MTPR)

Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	mmoles $\text{CO}_2 \times 10^6$
279	0.16
337	0.27
400	0.29
487	1.2
552	2.6
610	1.6
650	0.70

$m = 100 \text{ mg}$ ;  $\text{CH}_4$ : 2000 ppm; caudal:  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; rampa de temperatura:  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Tal como se observa en la Figura 12, para el catalizador Co1.5Al600, las experiencias llevadas a cabo modificando la concentración de oxígeno entre 0 y 0,8%, no muestran influencia marcada de la concentración de oxígeno en la conversión de NO a  $\text{N}_2$  hasta los  $600^\circ\text{C}$ , por encima de esta temperatura el comportamiento es diferente. Mientras la actividad para la reducción de NO con metano, sin oxígeno, crece con la temperatura, en presencia de oxígeno disminuye. Esta caída de la actividad puede ser atribuida a numerosas causas una de ellas puede ser la adsorción competitiva de agua, otra un aumento de la velocidad de la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo y una tercera posibilidad es que la concentración de equilibrio del  $\text{NO}_2$  disminuye con la temperatura. Respecto a la segunda posibilidad, trabajando con una alimentación que contiene oxígeno la posibilidad de tener sitios de cobalto reducidos es poco probable porque el oxígeno los oxida y estos sitios oxidados son los responsables de un aumento en la velocidad de reacción de combustión del metano que puede disminuir la velocidad de la reducción de NO.



Para analizar la influencia del oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> también fue evaluada la reacción secundaria de combustión de metano. Con este propósito fue calculada la conversión de metano a CO<sub>2</sub> generado solo por la reacción de combustión secundaria.



La combustión de metano es levemente afectada por la concentración de oxígeno en presencia de NO (Figura 13). Al comparar la cantidad de CO<sub>2</sub> generado por la combustión en presencia de NO con la cantidad de CO<sub>2</sub> obtenida en ausencia de NO surge claramente que la presencia de NO acelera la actividad de la reacción de combustión. Sobre el catalizador el NO puede reaccionar con el O<sub>2</sub> para generar especies de nitrógeno con un mayor estado de oxidación y por lo tanto con mayor poder oxidante, si estas especies no son rápidamente reducidas a N<sub>2</sub>, estas pueden acelerar la reacción secundaria de oxidación y una caída en la selectividad del metano hacia la reacción principal.

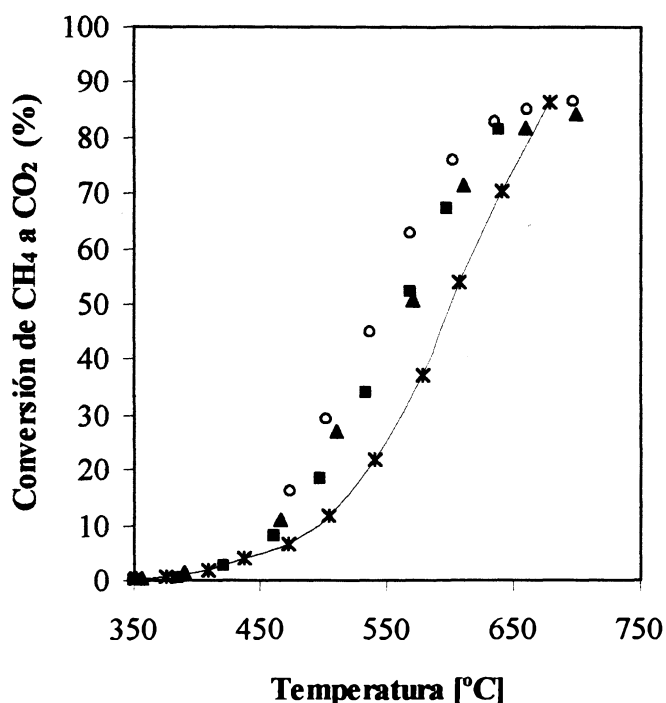


Figura 13: Conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> sobre Co1.5Al600. Influencia de la concentración de O<sub>2</sub>. 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 1500 ppm de NO, Oxígeno variable: (■) 0,4%, (▲) 0,6%, (○) 0,8% y combustión en ausencia de NO (x)

Del estudio comparativo del comportamiento de los catalizadores Co1.5Al600 y Co1.5Al1000 surge que el metano no es capaz de reducir especies superficiales del catalizador

Co1.5Al1000 y sí a especies presentes en el material Co1.5Al600. Al realizar las experiencias de MTPR no se observó CO<sub>2</sub> como producto de reacción sobre el catalizador Co1.5Al1000. Este catalizador calcinado a 1000°C alcanza una conversión de NO a N<sub>2</sub> del orden del 20% en ausencia de oxígeno mientras que el catalizador Co1.5Al600, que se reduce por el metano, alcanza una conversión del orden del 40% a esa misma temperatura.

Otra diferencia sustancial que surge del estudio comparativo de ambos materiales esta relacionada con la actividad que muestran tanto para la reacción principal de reducción del NO a N<sub>2</sub> como para la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo (Figura 14). El catalizador Co1.5Al1000 es tres veces más activo para la reducción de NO a N<sub>2</sub> que el catalizador Co1.5Al600 en presencia de oxígeno. Con respecto a la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo se puede decir que el catalizador Co1.5Al600 es más activo que el catalizador Co1.5Al1000 en todo el rango de temperatura estudiado. De este manera se llega a la misma conclusión que en los catalizadores calcinados a 1000°C: el aumento de la dispersión del cobalto, en este caso provocado por el aumento de la temperatura de calcinación facilitando la difusión, genera un material más activo y selectivo para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando metano como agente reductor.

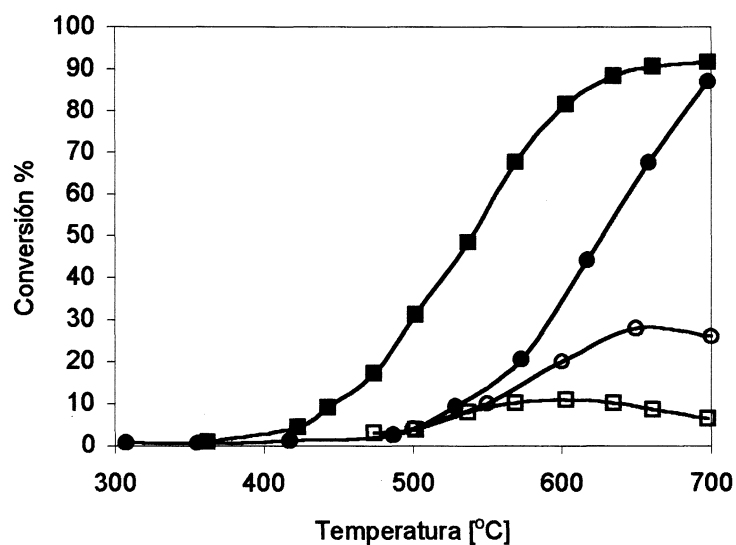


Figura 14 Influencia de la temperatura de calcinación en la conversión de las reacciones de reducción de NO y combustión de metano. Conversión de NO a N<sub>2</sub>: (□) Co1.5Al600, (●) Co1.5Al1000. Los respectivos símbolos cubiertos simbolizan los datos obtenidos para la combustión secundaria.

#### 4.3.2. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos, el catalizador que presenta mayor actividad catalítica es el Co1.5Al1600. Los catalizadores con mayor carga metálica presentan una conversión

menor. Un comportamiento similar fue observado al analizar la influencia de la concentración de cobalto en los catalizadores calcinados a 1000°C.

Concluyendo este análisis de la influencia de la temperatura de calcinación sobre dos catalizadores de baja y elevada concentración de cobalto se observa que, un aumento en la temperatura de calcinación del precursor con un 1.5% conduce a un importante aumento en la conversión de NO a N<sub>2</sub>, que expresado por unidad de área llega a un incremento de 10 veces. Por otro lado, aumentando la temperatura de calcinación del precursor que contiene un 4% de cobalto se obtiene un catalizador con una actividad levemente menor.

### Referencias

- 1- A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press. N.Y. (1986) 542
- 2- F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, (1997) Ed. LIMUSA
- 3- L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido*, (1995) Ed. Addison-Wesley Iberoamericana
- 4- J.R. Anderson, *Structure of metallic catalysts*, (1975) Academic Press.
- 5- Alvin. B. Stiles, *Catalyst Supports and supported catalysts* (1987) Butterworths Ed.
- 6- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, *J. of Catal* 172 (1997) 178-186
- 7- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl.Catal B : Environmental* 26 (2000) 173
- 8- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, *J. of Catal* 175 (1998) 294
- 9- N. Okazaki, Y. Katoh, Y. Shiina, A. Tada and M. Iwamoto, *Chem. Lett.* (1997) 889.
- 10.- N. Okazaki, Y. Yamamoto, H. Itoh and A. Tada, *Chem. Lett.* (1998) 807
- 11- A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy (second edition)*, (1994) Ed. Elsevier
- 12- P. Arnoldy and J. A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985) 38.
- 13- R. Riva, H. Miessner, R. Vitali, G. Del Piero, *Appl. Catal. A* 196 (2000) 111
- 14- R. Brown, M.E. Cooper, D.A. Whan, *Appl. Catal.*, 3 (1982) 177.
- 15- D. Potoczna-Petru and L. Kepinski, *Catal. Lett.* 73 (2001) 41
- 16- K.S. Chung and F.E.Masso, *J.Catal* 64 (1980) 320.
- 17- M. VoB, D. Borgmann and G. Wedler, *J. Catal.* 212 (2002) 10
- 18- Van Steen, E., Sewell, G.S., Makhothe, R.A., Micklethwaite, C., Manstein, H., Lange, M., O'Connor, C.T., *J. Catal.* 162 (1996) 220-229.
- 19- A. Jones, B.D. Mc Nicol, *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, (1986) Marcel Dekker, Inc

- 20- C.I. Cabello, I.L. Botto, H. Thomas, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 79.
- 21- M. Lo Jacono, A. Cimino, G. C.A. Schuit, *Gazz. Chim Ital.* 103 (1973) 1281
- 22- T.J.Chuang, C.R.Brundle and D.W. Rice, *Surface Science* 59(1976) 413.
- 23- C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (editor), *Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer corporation, (1978).
- 24- T Maunula, J. Ahola and H. Hamada, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 173-192
- 25- Y. Li, T.L. Slager, J. N. Armor. *J. Catal* 150 (1994) 388
- 26- K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, E. Kikuchi, *Chem Lett.* (1992) 1025
- 27- M. Shelef, C.N. Montreuil, H.W. Jen, *Catal. Lett.* 26 (1994) 277
- 28- N.N. Greenwood, "Cristales iónicos, defectosretrioculares y no estequiometría" Ed. Alhambra, España 1970.

## **CAPITULO 5**

### **INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL ION COBALTO EN LA SOLUCION IMPREGNANTE**

En el Capítulo 4 se analizó en forma exhaustiva la influencia de la concentración de cobalto en la actividad de los catalizadores soportados sobre alúmina. Es evidente que la actividad para la reacción de reducción de NO está asociada con las especies de cobalto dispersas y fuertemente interaccionadas con la alúmina. La presencia de especies oxídicas de cobalto, formando fases segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aceleran la reacción secundaria de combustión que consume gran parte del hidrocarburo que se necesita como agente reductor del óxido de nitrógeno, haciendo disminuir la selectividad del catalizador.

Tal como fuese mencionado en el capítulo 4 cuando la sal de cobalto se impregna sobre el soporte una pequeña cantidad de cobalto puede interaccionar con el soporte y otra parte puede depositarse sobre el mismo. La concentración de la sal de cobalto en la solución impregnante juega un rol muy importante en esta etapa: una mayor concentración de sal conduce a una mayor cantidad de flóculos de hidróxidos de cobalto en la solución originados por la acción del medio alcalino. Estos flóculos decantan sobre la superficie de la alúmina formando posteriormente fases oxídicas segregadas, tal como fueron observadas en los catalizadores Co4Al1000 y Co15Al1000, obtenidos a partir de una solución de nitrato de cobalto en medio amoniacal utilizando soluciones de concentraciones  $4.23 \cdot 10^{-3}$  y  $13.7 \cdot 10^{-3}$  M respectivamente.

Al analizar la influencia de la concentración de cobalto sobre la actividad de la reacción de reducción de NO a  $\text{N}_2$  con hidrocarburo, se observó que el catalizador Co1.5Al1000 es el más activo. Este catalizador se caracteriza por tener en superficie una fase tipo aluminato de cobalto, por lo que se puede establecer una relación entre actividad y presencia de iones Co(II) integrados a la matriz oxídica de la alúmina.

En la preparación de catalizadores con concentración variable de cobalto (Capítulo 4) se observó que cuando la concentración de la solución es diluída, se retarda la formación de flóculos durante el proceso de obtención de los precursores, en cambio cuando la concentración es elevada se observa la presencia de flóculos muy prematuramente al comenzar el proceso de agitación.

El interrogante que surge es, si es posible incrementar la concentración de fases interaccionadas con el soporte, utilizando un mayor volumen de la solución diluída empleada para preparar el catalizador de 1,5% de cobalto ( $1.37 \times 10^{-3}$  M), para que no se forme una cantidad importante de precipitados de naturaleza oxídica durante el proceso de obtención de precursor.

El objetivo de este capítulo es analizar la influencia del método de preparación sobre la actividad de los catalizadores para la reacción de reducción de NO. Particularmente se estudia el

efecto de la concentración de la sal  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la solución impregnante así como la eliminación de los flóculos ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) sobrenadantes.

Para ello se investigan las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de cinco catalizadores, tres catalizadores con concentración de 4% y otros dos con concentración de 1.5%, preparados en ambos casos con soluciones diluídas y concentradas en ion cobalto, y un caso particular en el que se eliminan los flóculos sobrenadantes de la solución.

### 5.1 Preparación de catalizadores

El soporte utilizado para la preparación de catalizadores que se detallan en este capítulo, es el mismo que se describe en los Capítulos 3 y 4. Se trata de una alúmina de transición preparada en la CNEA. Los catalizadores fueron obtenidos por impregnación del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , superficie específica  $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con una solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. (Mallinckrodt) en medio amoniacal.

Se obtuvieron dos series de catalizadores con un contenido nominal de cobalto de 1,5 y 4 g cada 100 gramos de catalizador. La serie de catalizadores con concentración 1,5% de cobalto se preparó utilizando en un caso una solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  diluída ( $1.37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) y en el otro con una solución concentrada ( $4.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Estas dos soluciones también fueron utilizadas para preparar la serie de catalizadores con contenido de cobalto de 4%. En esta última serie se preparó además un catalizador eliminando los flóculos que se forman en la solución durante la preparación. a continuación se detallan los métodos de preparación utilizados.

En todos los casos se impregnó el soporte con exceso de solución acuosa de la sal de cobalto en medio amoniacal, y se adicionó la cantidad de solución amoniacal necesaria para obtener una relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  del orden de 0,1. La impregnación se realizó a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs y con el pH de la solución próximo a 10. Seguidamente se filtró y lavó el sólido por lo menos 3 veces consecutivas con agua destilada. El soporte impregnado se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 18 h y se calcinó en una mufla, en atmósfera de aire estacionaria, a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , durante 2h.

En la serie de catalizadores con concentración de 4% de cobalto, el catalizador preparado con mayor volumen de solución diluída ( $1.37 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) se designa como Co4Al1000D (D = diluída). De esta manera se lo distingue del catalizador con 4% de cobalto cuya preparación se detalló en el capítulo 4, en el que se utilizó una solución concentrada de cobalto de  $4.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , y que se designa como: Co4Al1000C (C=concentrada). Para completar esta serie también se preparó un catalizador con la misma solución diluída ( $1.37 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y mayor volumen, eliminando los flóculos de la solución impregnante, con el objeto de disminuir la proporción de fase segregada  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El sólido obtenido luego de la eliminación de la solución madre por filtración se centrifugó. El

centrifugado constaba de dos fases, la del soporte impregnado y otra más liviana constituida por los flóculos, de naturaleza gelatinosa. La fase que contenía los flóculos se separó con espátula y se reservó para posteriores análisis de caracterización. El soporte impregnado se lavó con agua destilada. Al catalizador resultante de esta preparación se denomina Co4Al1000Ds/f (Ds/f = diluída sin flóculos).

Para la serie de menor concentración de cobalto, el catalizador Co1.5Al100D fue preparado tal como fue expuesto en el capítulo 4, utilizando una solución diluída ( $1.37 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), mientras que el catalizador Co1.5Al100C se preparó a partir de solución de concentración  $4.23 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Generalmente el agregado de la solución amoniacal a la solución que contiene la sal de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  produce inmediatamente un cambio de color de la solución, inicialmente rosado, que se va transformando en una coloración azul debido a la presencia de un complejo amoniacal tetraédrico distorsionado (1). Durante el proceso de impregnación el color de la solución se va modificando, tornándose verdoso y llega hasta la aparición de flóculos de color pardo. La cantidad de flóculos pardos depende de la concentración inicial de cobalto.

## 5.2 Caracterización de catalizadores.

Para caracterizar los materiales obtenidos se utilizaron las técnicas de Espectroscopías de absorción atómica y de reflectancia difusa, análisis texturales y reducción a temperatura programada

### 5.2.1 Análisis químicos y áreas superficiales

En la Tabla 1 se pueden observar el color, los resultados de los análisis químicos elementales (AAS y SEM-EDAX) y el área superficial de los catalizadores estudiados en este capítulo.

La serie de catalizadores con concentración nominal de 4%, obtenido con solución concentrada, tiene una concentración de cobalto similar al valor nominal (4.4%), en cambio cuando se preparó utilizando mayor volumen de una solución diluída, la concentración de cobalto es inferior al valor nominal (2.47%), esto puede estar originado en la menor cantidad de flóculos en la solución y en consecuencia una menor cantidad de flóculos sobre el soporte. Por último, el catalizador preparado eliminando los flóculos tiene una concentración de cobalto aun menor (1.46%). El mismo fenómeno se observa para la serie de menor concentración de cobalto.

Al analizar los resultados de los análisis químicos de los materiales es interesante notar como al eliminar los flóculos de la solución impregnante la concentración de cobalto en el catalizador resultante tiende a ser del orden de 1.5 g de cobalto cada 100 g de catalizador. Existe,

por lo tanto una capacidad limitada de la superficie de la alúmina para dispersar sólo una cantidad dada de cobalto.

Los resultados del mapeo realizado por microscopía electrónica de barrido (con analizador EDAX) demostraron que la utilización de la solución diluída conduce a materiales con distribución homogénea de cobalto.

La homogeneidad de las muestras obtenidas con solución diluída es evidente simplemente de la observación del color de los catalizadores. Las especies de cobalto tienen colores muy diferentes y característicos, mientras que el óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es color negro, el aluminato de cobalto de color azul intenso (2). La utilización de soluciones diluídas conduce a la formación de estructuras del tipo aluminato de cobalto.

**Tabla 1.** Características según AAS, EDAX Y BET de los catalizadores

Catalizador	Concentración solución impregnante $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Análisis Químicos (AAS)	Color y Observaciones por SEM	Area superficial (BET)
Co4Al1000C	$4,23 \times 10^{-3}$ M	4.4	Negro-azul Inhomogéneo	58
Co4Al1000D	$1.37 \times 10^{-3}$ M	2.47	Azul Homogéneo	59
Co4Al1000Ds/f	$1.37 \times 10^{-3}$ M	1.46	Azul intenso Homogéneo	62
Co1.5Al1000C	$4.70 \times 10^{-3}$ M	1.80	Negro-Azul Inhomogéneo	58
Co1.5Al1000D	$1.37 \times 10^{-3}$ M	1.64	Azul Intenso Homogéneo	64

Los resultados del área superficial muestran que todos los materiales calcinados a alta temperatura presentan áreas del orden de los  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 5.2.2 Reducción a Temperatura Programada

En la figura 1 se pueden observar los diagramas de reducción a temperatura programada de las dos series de catalizadores.



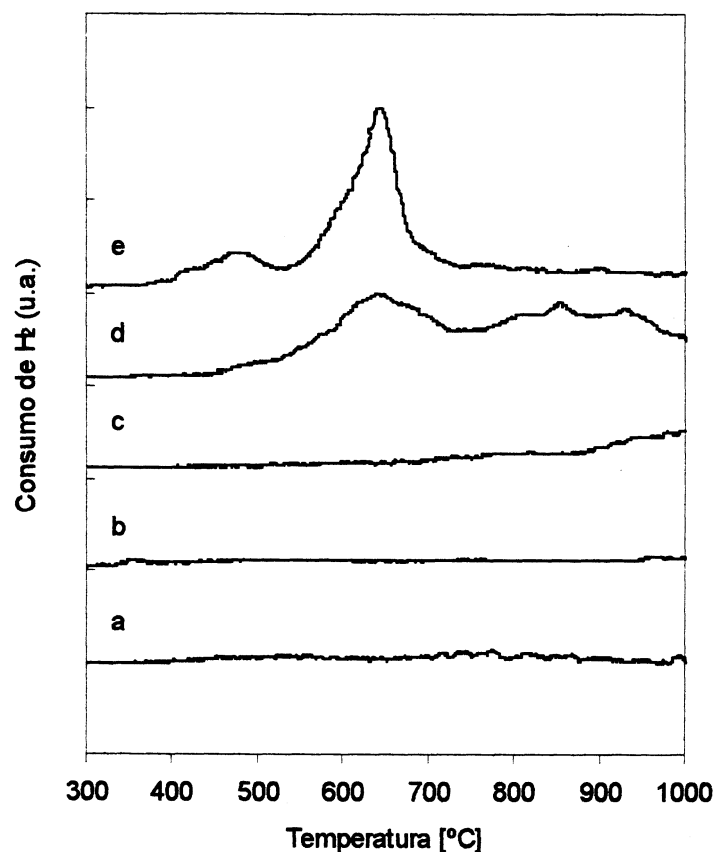


Figura 1 Diagramas de TPR de los catalizadores: a) Co1.5Al1000D, b) Co4Al1000Ds/f, c)Co4Al1000D, d) Co1.5Al1000C, e) Co4Al1000C.

Los catalizadores Co1.5Al1000D, Co4Al1000Ds/f y Co4Al1000D no muestran zonas de reducción pronunciadas, excepto el catalizador Co4Al1000D que comienza a reducir a muy alta temperatura, a partir de los 900°C. Este hecho evidencia que estos tres catalizadores presentan una alta interacción cobalto-alúmina. La diferencia encontrada a alta temperatura para el catalizador Co4Al1000D puede ser atribuida a la formación de estructuras de aluminato de cobalto másico, el mismo comienza a reducir a los 900°C. Los catalizadores restantes (Co1.5Al1000C y Co4Al1000C) muestran la coexistencia de distintas especies de cobalto: especies de Co(III) en forma de fases oxídicas mixtas ( $\text{Co}_3\text{AlO}_6$ ) e iones Co(III) superficialmente unidos a la superficie las que reducen entre 450 y 600°C; iones Co(II) superficialmente unidos los cuales reducen a 640°C y estructuras del tipo espinela de aluminato de cobalto las cuales reducen a temperaturas superiores a los 700°C. Solamente el catalizador Co4Al1000C presenta la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Asimismo, en el catalizador Co1.5Al1000C se puede evidenciar una mayor interacción que en el catalizador Co4Al1000C (3-4).

La utilización de soluciones de cobalto diluídas conduce a la formación de estructuras superficiales de cobalto de alta interacción, mientras que la utilización de soluciones concentradas conduce a materiales con menor dispersión del cobalto en la matriz óxídica.

### 5.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa.

En el capítulo 4 se realizó un análisis en detallado de los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores Co1.5Al1000D y 4Al1000C que en ese capítulo se denominaron Co1.5Al1000 y Co4Al1000. Mientras que el primero presenta el típico triplete característico del aluminato de cobalto y absorción en la zona de los 480 nm atribuida a la presencia de los iones Co(II) en posiciones octaédricas (2, 5), el catalizador Co4Al1000 presenta absorción en la zona del aluminato de cobalto y en la zona donde absorben compuestos de cobalto de naturaleza óxídica,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

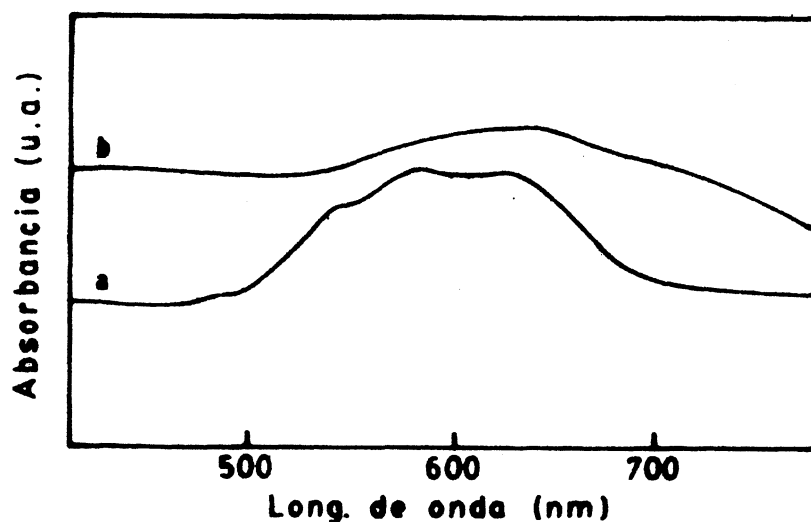


Figura 2. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores con 1.5% de cobalto preparados a partir de solución impregnante diluída y concentrada de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . a) Co1.5Al1000D y b) Co1.5Al1000C.

La figura 2 muestra los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores Co1.5Al1000D (D=diluída) y Co1.5Al1000C (C=Concentrada). Al realizar un estudio comparativo de las absorciones que presentan ambos catalizadores con un contenido nominal de 1.5% de cobalto surge una importante diferencia entre ellos: el catalizador preparado a partir de una alta concentración de cobalto presenta fases de naturaleza óxídica, mostrando un espectro de

reflectancia difusa similar al que presenta el catalizador Co4Al1000C. El espectro de este último catalizador fue precedentemente presentado en la figura 4 del capítulo 4.

Los catalizadores Co4Al1000D y Co4Al1000Ds/f muestran espectros de reflectancia difusa similares al del catalizador Co1.5Al1000D, lo que demuestra la presencia de aluminato de cobalto en superficie (2).

#### 5.2.4. Caracterización de flóculos

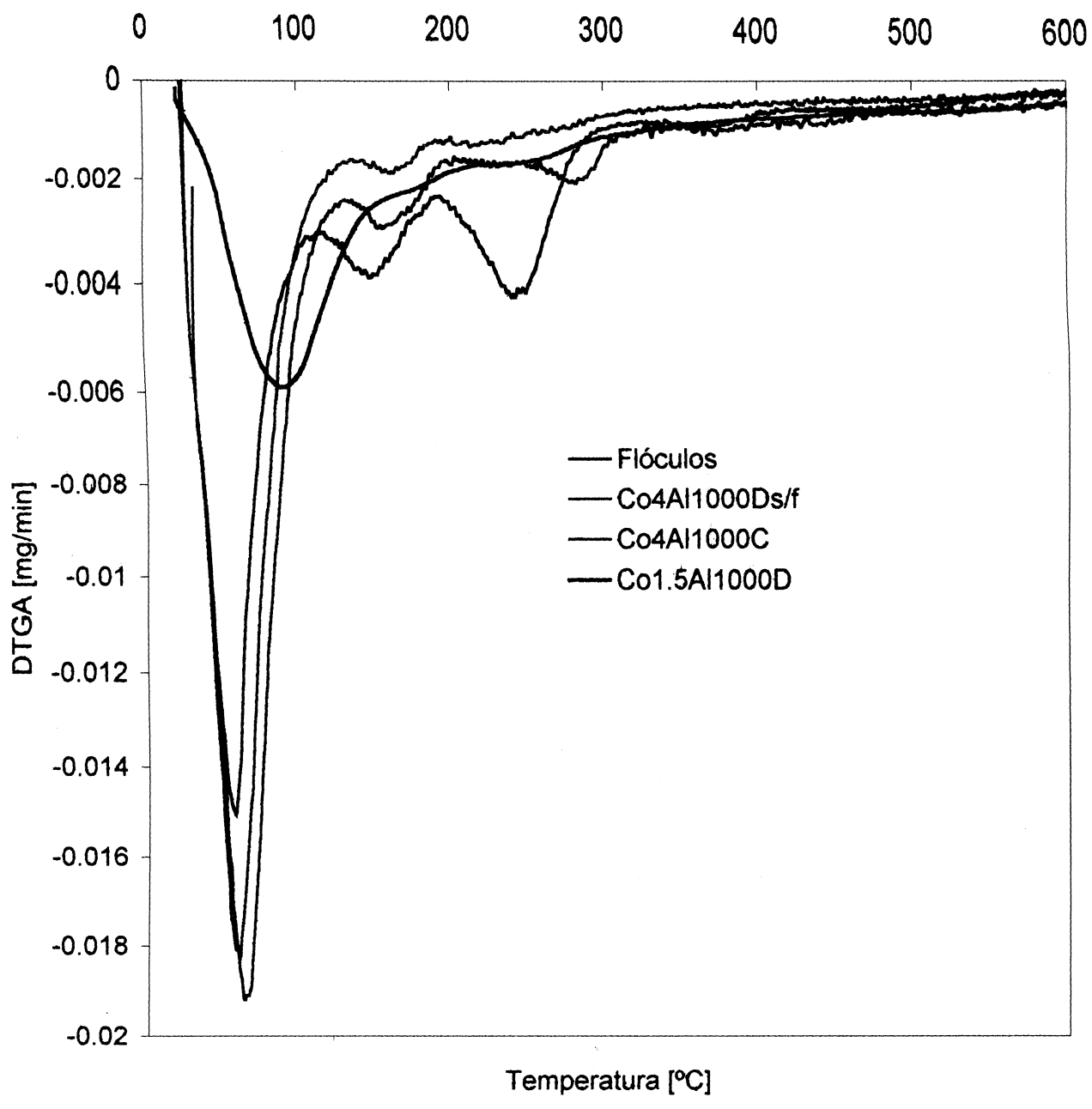
Una contribución al entendimiento del comportamiento de las fases oxídicas conteniendo cobalto es el estudio de los flóculos separados luego de la centrifugación. Estos flóculos son generados durante la impregnación del tratamiento del soporte con solución de cobalto en medio amoniacal. Los flóculos se obtuvieron por centrifugación del sólido filtrado, luego de impregnar el soporte con una solución diluída ( $1.37 \cdot 10^{-3}$  M). Tal como se indico anteriormente, los flóculos se separaron del soporte y fueron secados a 105°C. La calcinación de los flóculos hasta 1000°C revelan la presencia de un sólido azul oscuro ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) mezclado con cierta proporción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (negro).

La presencia de aluminato de cobalto es un indicio de la disolución de la alúmina lo que también fue corroborado por un análisis químico convencional, utilizando la técnica de la laca de alizarina el cual permite identificar iones  $\text{Al}^{+3}$  en solución. El proceso de disolución coexiste con los de deposición, interacción y difusión del cobalto en la matriz (6).

Es interesante la información que brinda el análisis termogravimétrico de los precursores de los catalizadores y de los flóculos extraídos en la centrifugación. En la Lámina 1 se pueden observar las curvas que representan las derivadas de los termogramas. Existe una zona de los termogramas, entre 200 y 300°C, que puede ser asociada a la oxidación de especies de cobalto formadas en el medio alcalino. Esta señal es muy evidente en las curvas correspondientes a los flóculos aislados y al precursor del catalizador Co4Al1000C y es menos evidente en los precursores de los catalizadores Co1.5Al1000D y Co4Al1000Ds/f. Además se puede observar que esta señal se corre a mayor temperatura cuando los flóculos están depositados en la superficie del catalizador, lo cual es coherente con un mayor requerimiento energético necesario para la formación de especies oxídicas con alguna interacción con el soporte.

### 5. 3. Medidas de actividad catalítica.

Sobre todos los materiales catalíticos se realizaron las medidas de actividad para las reacciones de reducción de NO a  $\text{N}_2$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ) y secundaria de combustión, y para la reacción de combustión de metano independiente ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ). Las medidas de actividad se realizaron con una



rampa de temperatura de 1.5°C/min desde 250 a 700°C, usando 0.40 g de catalizador. El caudal de alimentación fue de 50 ml/min, con las siguientes mezclas reactantes:

Reacción de reducción de NO y reacción secundaria de combustión: 1500 ppm de NO, 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 0.8% de O<sub>2</sub> y helio para cerrar el balance.

Reacción de combustión independiente de metano (en ausencia de NO): 2000 ppm de CH<sub>4</sub>, 0.8% de O<sub>2</sub> y helio para cerrar el balance.

En la Tabla 2 se muestra la influencia de la concentración de la solución impregnante en los valores máximos de conversión de NO a N<sub>2</sub>.

Tabla 2 Influencia de la concentración de sal impregnante en la conversión de NO a N<sub>2</sub>.

Catalizador	Concentración solución impregnante Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Análisis Químicos (AAS)	Conversión máxima de NO a N <sub>2</sub>
Co1.5Al1000D	1.37 x 10 <sup>-3</sup> M	1.64	28.6 %
Co1.5Al1000C	4.70 x 10 <sup>-3</sup> M	1.80	14.7 %
Co4Al1000D	1.37 x 10 <sup>-3</sup> M	2.47	12.7 %
Co4Al1000Ds/f	1.37 x 10 <sup>-3</sup> M	1.46	22.0 %
Co4Al1000C	4.23 x 10 <sup>-3</sup> M	4.4	5.7 %

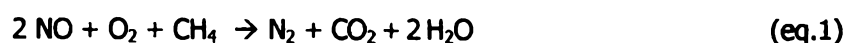
Como puede observarse, la actividad depende de la concentración de cobalto soportado, pero también depende fuertemente del método de preparación. Los materiales preparados a partir de soluciones concentradas muestran menor actividad que sus pares preparados a partir de soluciones diluidas.

El catalizador para el cual se ha encontrado mayor actividad es Co1.5Al1000D preparado a partir de una solución diluída. El material que menor actividad presenta es el Co4Al1000C preparado a partir de una solución concentrada.

### 5.3.1. Catalizadores con 4% de cobalto

#### 5.3.1.1. Reducción de NO a N<sub>2</sub>

En las Figuras 3 y 4 se presentan los resultados de las experiencias de reducción de NO con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (eq.1) así como los resultados de la reacción secundaria de combustión (eq.2)



Las conversiones a N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> fueron calculadas como se mencionara en el capítulo 4:

$$X_{\text{N}_2} = [2 \times \text{mmoles de N}_2 \text{ generados} / \text{mmoles de NO iniciales}] \times 100$$

$$X_{\text{CO}_2} = [\text{mmoles de CO}_2 \text{ generados en la reacción secundaria de combustión} / \text{mmoles de CH}_4 \text{ iniciales}] \times 100$$

$$X_{\text{CO}_2} = [\text{mmoles de CO}_2 \text{ generados en la reacción de combustión independiente} / \text{mmoles de CH}_4 \text{ iniciales}] \times 100$$

En la Figura 3 se muestran las curvas de conversión de NO a N<sub>2</sub> versus temperatura, utilizando la serie de catalizadores con un contenido nominal de cobalto del 4%. De los tres catalizadores con concentración nominal de 4% de cobalto, el que mayor actividad presenta es el catalizador preparado a partir de una solución diluída, de la cual fueron separados los floculos, Co4Al1000Ds/f, caracterizándose este material por tener estructura del tipo aluminato de cobalto como fase predominante. El catalizador que menor actividad presenta es el catalizador Co4Al1000C, caracterizándose este material por tener gran cantidad de fases oxídicas soportadas y especies de cobalto de poca interacción con la alúmina

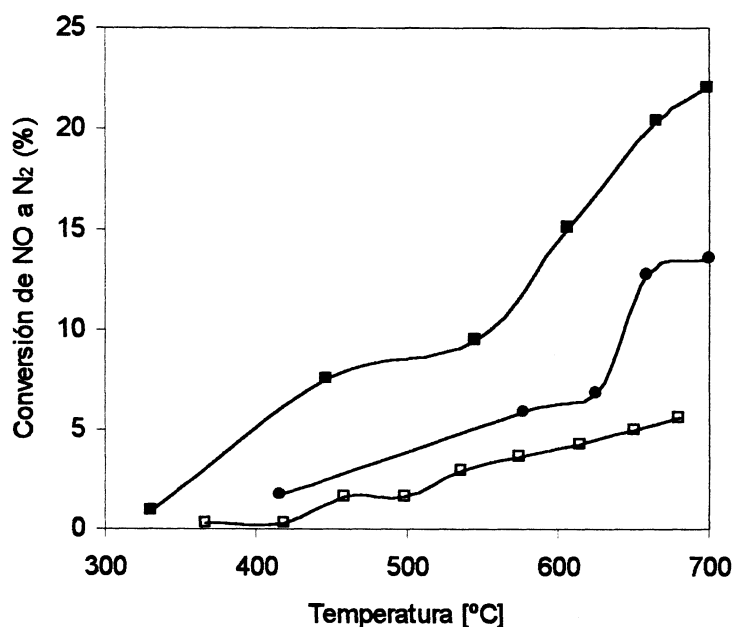


Figura 3 Influencia del método de preparación en catalizadores con un contenido nominal del 4% de cobalto. (□) Co4Al1000C, (●) Co4Al1000D, (■) Co4Al1000Ds/f

### 5.3.1.2. Combustión de metano, reacción secundaria

En la Figura 4 se muestran las curvas de conversión de metano a  $\text{CO}_2$  para la reacción secundaria de combustión (eq. 2). El catalizador Co4Al1000C es el que presenta mayor actividad para la reacción secundaria estando su actividad asociada con la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La conversión para la reacción secundaria de combustión de  $\text{CH}_4$ , para los dos catalizadores preparados a partir de una solución diluida, con y sin flóculos (Co4Al1000D y Co4Al1000Ds/f), es similar y se alcanza el valor de conversión observado en el catalizador Co4Al1000C solo a alta temperatura. Este hecho se sustenta en la formación de estructuras oxídicas segregadas del tipo espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durante la preparación del catalizador Co4Al1000C. Mientras que los catalizadores Co4Al1000D y Co4Al1000Ds/f no muestran este tipo de fases segregadas.

En general se ha observado una correlación entre el incremento de la actividad para la reducción de NO (eq.1) con la disminución de la velocidad de combustión (eq.2), pero en esta serie de catalizadores, se observa que si bien la actividad para la combustión es similar para ambos catalizadores Co4Al1000Ds/f y Co4Al1000D, la reducción es mayor para el primero. Estos resultados indican que la eliminación de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene un efecto positivo sobre la reacción principal, no solo el de disminuir la combustión de metano. El catalizador Co4Al1000Ds/f que no contiene fases segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es el que presenta la mayor actividad para la conversión de

NO a N<sub>2</sub>. En este catalizador la interacción del cobalto con la matriz oxidica es muy alta no existiendo gran cantidad de sitios redox Co(III)/Co(II) necesarios para la combustión (6)

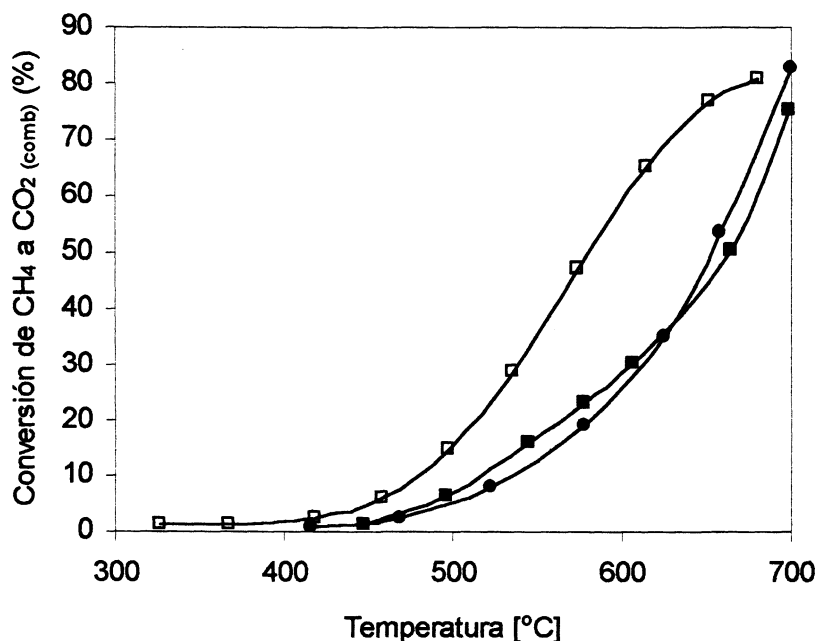


Figura 4 Influencia del método de preparación de los catalizadores con un 4% de cobalto sobre la reacción secundaria de combustión. (□) Co4Al1000C, (○) Co4Al1000D, (■) Co4Al1000Ds/f

### 5.3.1.3 Combustión de metano en ausencia de NO (independiente).

Para analizar el efecto de la presencia de NO en la reacción secundaria de combustión se realizaron experiencias de combustión alimentando únicamente metano y oxígeno. Las curvas de conversión versus temperatura se pueden observar en la Figura 5. Los tres catalizadores presentan la misma tendencia que la observada para la combustión de metano en presencia de NO. El catalizador que mayor combustión muestra es el Co4Al1000C, mientras que los otros dos, preparados con solución diluída, tienen aproximadamente la misma actividad.

La presencia de NO acelera la oxidación del hidrocarburo en toda la serie de catalizadores. Sobre el catalizador Co4Al1000C se alcanza una conversión del 82% a los 700°C en presencia de NO y una conversión del 70 % a esa misma temperatura cuando la alimentación no contiene NO. Esta diferencia es aún mas marcada en los catalizadores preparados a partir de solución diluída.



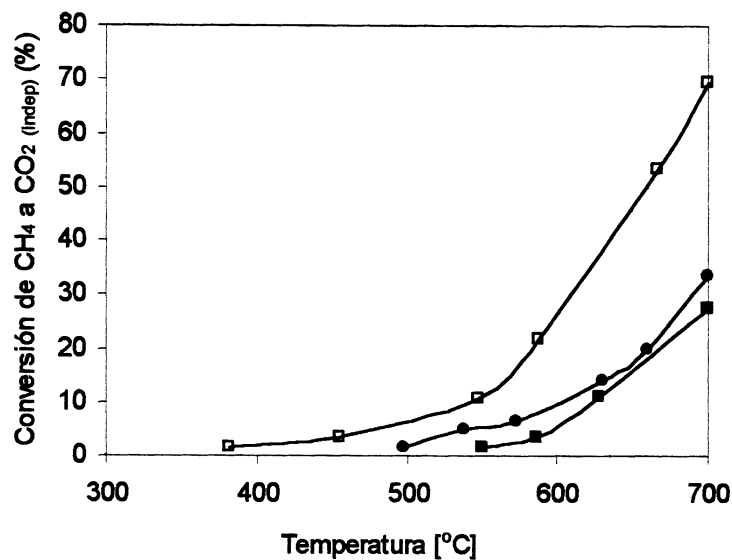


Figura 5 Influencia de la concentración de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  en la solución impregnante. Catalizadores con un contenido de 4%. (□) Co4Al1000C, (●) Co4Al1000D, (■) Co4Al1000Ds/f

### 5.3.2. Catalizadores con 1.5% de cobalto

En la Figura 6 se muestran los resultados de la conversión de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  (eq.1), de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  (eq.2) así como los resultados de las experiencias de combustión independiente realizadas alimentando solo  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ . Estos presentan un comportamiento similar al mostrado por los catalizadores con un 4% de cobalto. La combustión sobre ambos materiales, Co1.5Al1000C y CoAl1000D, es similar tanto cuando se trata de la reacción secundaria de combustión (eq.2) como cuando se realiza la combustión independiente utilizando solo  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ .

Tal como fuese observado con los catalizadores de 4% la presencia de  $\text{NO}$  acelera la oxidación del hidrocarburo duplicando la conversión de metano a  $\text{CO}_2$ .

El catalizador preparado a partir de una solución diluída, Co1.5Al1000D, presenta mayor actividad para la reacción de reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  que el catalizador Co4Al1000C, si bien la velocidad de la reacción de combustión de metano secundaria es similar para ambos materiales catalíticos.

Probablemente la similitud encontrada en estos dos catalizadores respecto a la conversión de metano a  $\text{CO}_2$ , se debe a que si bien se forman fases oxídicas segregadas estas no están presentes en elevada concentración. Dichas fases oxídicas se encontrarían dispersas en la superficie, sin formar ensambles de fases segregadas, tal como se indica en los estudios de TPR.

Es evidente que la baja concentración de cobalto en la solución impregnante origina un catalizador más activo y selectivo, con una mayor dispersión de cobalto, el cual se encuentra fuertemente interaccionado con la alúmina luego de la calcinación a  $1000^\circ\text{C}$ . Probablemente la mayor dispersión de cobalto sobre la superficie del precursor preparado con solución diluída,

origina mayor difusión hacia la alúmina y en correspondencia genera una mayor concentración de especies activas. El precursor preparado con solución concentrada, presenta inhomogeneidad superficial siendo responsable de una menor eficiencia en la etapa de difusión de los iones cobalto en la alúmina. Podría postularse que la solución diluida conduce a una mayor concentración de fase interaccionada. Esta hipótesis sólo podría corroborarse mediante el uso de una técnica de superficie (XPS).

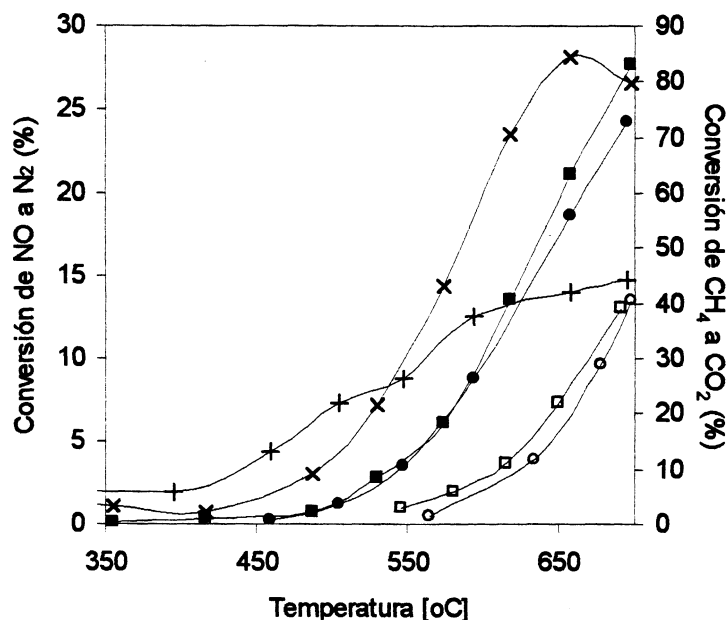


Figura 6. Influencia de la concentración de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  en la solución impregnante para catalizadores con un contenido de 1.5% de cobalto.

Conversión de NO a  $\text{N}_2$ : (x) Co1.5Al1000, (+) Co1.5Al1000C (eje Principal).

Conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  en presencia de NO: (■) Co1.5Al1000D y (●) Co1.5Al1000C. (eje secundario)

Conversión para la combustión independiente: (□) Co1.5Al1000D y (○) Co1.5Al1000C.(eje secundario).

#### 5.4. Conclusiones

El análisis de la influencia de la concentración de cobalto en la solución impregnante indica que el catalizador Co1.5Al1000D, preparado con solución diluida, es el que presenta mayor actividad para la reacción de NO a  $\text{N}_2$ .

Comparando las actividades de catalizadores de igual concentración de cobalto y distinta concentración de solución impregnante se puede notar que a mayor concentración de la solución:

- mayor es la cantidad de fase segregada.
- menor es la interacción con la alúmina.

- menor es la actividad obtenida para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>.

La actividad se encuentra asociada al cobalto fuertemente interaccionado con la alúmina formando estructura del tipo aluminato de cobalto.

En lo que respecta a las reacciones de combustión de metano ( en presencia y ausencia de NO) con iguales contenidos de cobalto y diferente concentración de solución impregnante se establece que la velocidad de reacción se favorece invariablemente con el incremento de la concentración.

### **Bibliografía**

- 1- F.A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, (1997) Ed. LIMUSA
- 2- M. Lo Jacono, A. Cimino, G. C.A. Schuit, Gazz. Chim Ital. 103 (1973) 1281
- 3- P. Arnoldy and J. A. Moulijn, j. Catal. 93 (1985) 38
- 4- A. Jones, B.D. Mc Nicol, Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, (1986) Marcel Dekker, Inc
- 5- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, J. of Catal 172 (1997) 178-186
- 6- F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, Química Analítica Cualitativa, Ed Paraninfo, Madrid, 1978.
- 7-T.-C Xiao, J. Molec. Catal. A: Chemical 175 (2001)

## CAPITULO 6

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION

En los capítulos 4 y 5 se muestra como el método de preparación de los catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina condiciona la actividad, observando que, en particular, los catalizadores que resultan más activos son aquellos en los cuales se logra una importante dispersión del cobalto en la matriz oxídica del soporte. La utilización de una solución diluída de iones cobalto diluída conduce a un precursor que, calcinado a 1000°C, genera un catalizador más activo para la reacción de reducción del NO a N<sub>2</sub>.

La dispersión de los iones cobalto comienza durante el proceso de impregnación de la alúmina y continúa durante las siguientes etapas de la preparación del catalizador (secado, calcinación). Por lo que entre las variables de la preparación que deben ser tenidas en cuenta se encuentra, además de la concentración de la solución impregnante, la temperatura de calcinación del precursor. Por efecto de la temperatura se incrementan los procesos difusionales y de cristalización de fases oxídicas tanto a nivel de superficie como a nivel másico (soluciones sólidas Co-Al y fases segregadas de cobalto).

En los capítulos anteriores se presentó la influencia de la concentración de cobalto en catalizadores calcinados a 600 y a 1000°C. En ambas series de catalizadores el material que resultó más activo fue el que resultó de la calcinación del precursor con un 1.5 de cobalto/100 gramos de catalizador. Al comparar los resultados obtenidos sobre los catalizadores Co1.5Al600 y Co1.5Al1000 se observó que el de mayor actividad fue el calcinado a mayor temperatura. Evidentemente, la temperatura de calcinación juega un rol importante en la distribución de los iones cobalto dentro de la matriz oxídica provocando sin embargo un fuerte incremento en el sinterizado del catalizador. Por todo lo expuesto pareció interesante completar el estudio con el análisis de los catalizadores obtenidos por calcinación del precursor a temperaturas intermedias 600 y 1000°C.

De esta forma, en este capítulo se estudia la influencia de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y catalíticas de catalizadores con un 1.5% de cobalto calcinados a temperaturas que se encuentran en el rango de 600 a 1000°C.

#### 6.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores empleados para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación se han obtenido por impregnación del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (superficie específica 245 m<sup>2</sup>/g) con una solución de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O p.a. 1.37 x 10<sup>-3</sup> M en medio amoniacal, a temperatura ambiente y con agitación permanente durante 6 hs. El sólido resultante del proceso de impregnación se lavó y

finalmente se secó en estufa a 100°C durante 18 hs. Al producto así obtenido se lo denomina precursor del catalizador.

El precursor obtenido se trató térmicamente a temperaturas de 600, 800, 900 ó 1000°C durante 2h en atmósfera de aire estacionaria.

La convención para denominar estos catalizadores es similar a la expuesta en capítulos anteriores. En el nombre genérico Co1.5AlY (donde 1.5 es la carga nominal de cobalto expresada en porcentaje de masa de cobalto por 100 g de catalizador) Y es la temperatura a la cual fue calcinado el material. Por ej. Co1.5Al900 es el catalizador con un contenido de 1.5% de cobalto calcinado a 900°C.

## 6.2 Caracterización de los catalizadores

### 6.2.1 Medidas del área superficial y color

En la tabla 1 se muestran los resultados del área superficial de los catalizadores preparados a partir de un precursor calcinado a distintas temperaturas (600, 800, 900 ó 1000°C). En general se observa una disminución del área superficial con el incremento en la temperatura de tratamiento del precursor.

El color de las muestras, indicado en también en tabla 1, resulta interesante para la identificación preliminar de estructuras del tipo aluminato de cobalto (1). Es así evidente que el aumento de la temperatura de calcinación conduce a una mayor estabilización de la fase aluminato de cobalto, al cambiar de un tono gris (verdoso) a un color azul intenso cuando el precursor es tratado a mayor temperatura.

Tabla 1: Influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial de los catalizadores con 1.5% de cobalto

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	Color	Sup.esp. (m <sup>2</sup> /g)
Co1.5Al600	600	gris	125
Co1.5Al800	800	gris azulado	98
Co1.5Al900	900	azul	89
Co1.5Al1000	1000	azul intenso	63

### 6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

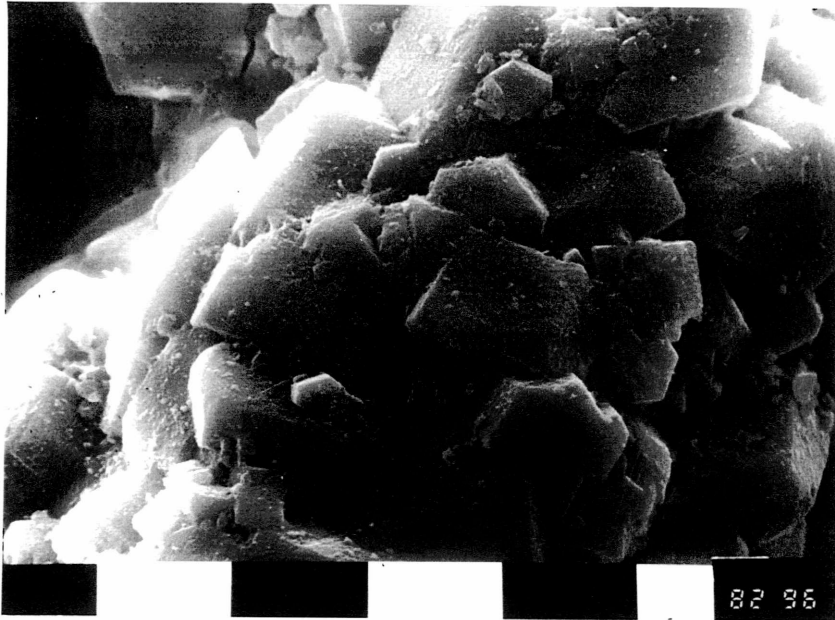
La micrografías SEM presentadas en la lámina 1 muestran la morfología de los catalizadores calcinados a 800, 900 y 1000°C respectivamente. Las mismas muestran la transformación topotáctica del hidrogel de alúmina que conduce progresivamente a la formación de cristales bien definidos de las formas cristalinas más estables (hexagonales).

### 6.2.4 Reducción a temperatura programada

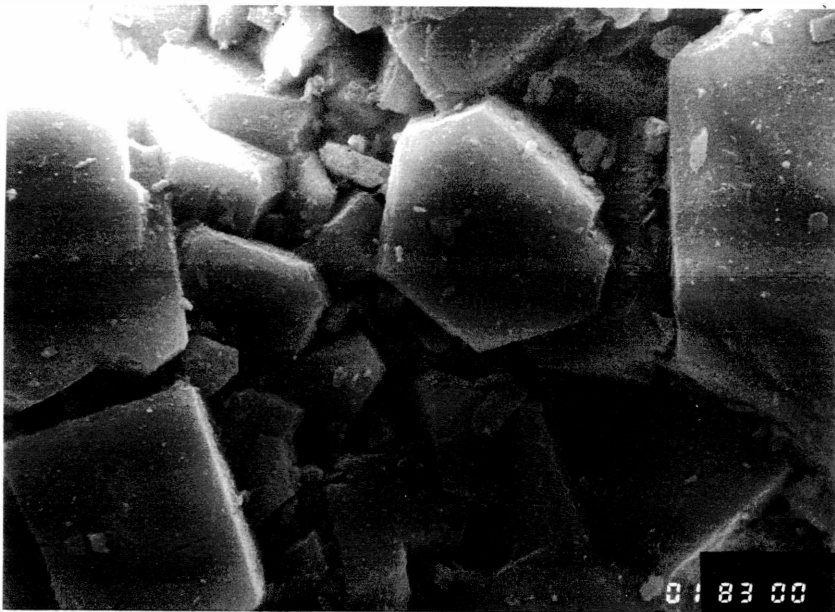
En la Figura 1 se muestran los diagramas de reducción a temperatura programada obtenidos con los catalizadores obtenidos a partir del precursor y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, 600, 800, 900 y 1000°C. El catalizador calcinado a baja temperatura, 600°C, presenta señales de reducción en dos zonas, la primera entre 300 y 500°C y la segunda entre 500 y 900°C. Las señales de la primera zona se pueden asignar a la existencia de especies oxídicas segregadas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que reducen a baja temperatura, mientras que las señales de la segunda zona se pueden asociar con especies aisladas de  $\text{Co(III)}$  y  $\text{Co(II)}$ , que reducen a 500 y 650°C respectivamente, así como a la incipiente formación de fases que implican la incorporación del  $\text{Co(III)}$  en la red cúbica con vacancias del soporte (2-3).

Con el incremento de la temperatura de calcinación (800°C) aumenta la interacción entre las especies de cobalto oxidadas,  $\text{Co(III)}$  y el soporte, favoreciendo así su incorporación en la red de la alúmina. También tiene lugar la interacción de las especies  $\text{Co(II)}$  generando la fase oxídica  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . A 900°C, por efecto de la difusión aumenta la concentración de  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$ , disminuyendo la existencia de  $\text{Co(III)}$  aislados, y se favorece la formación de la red de espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

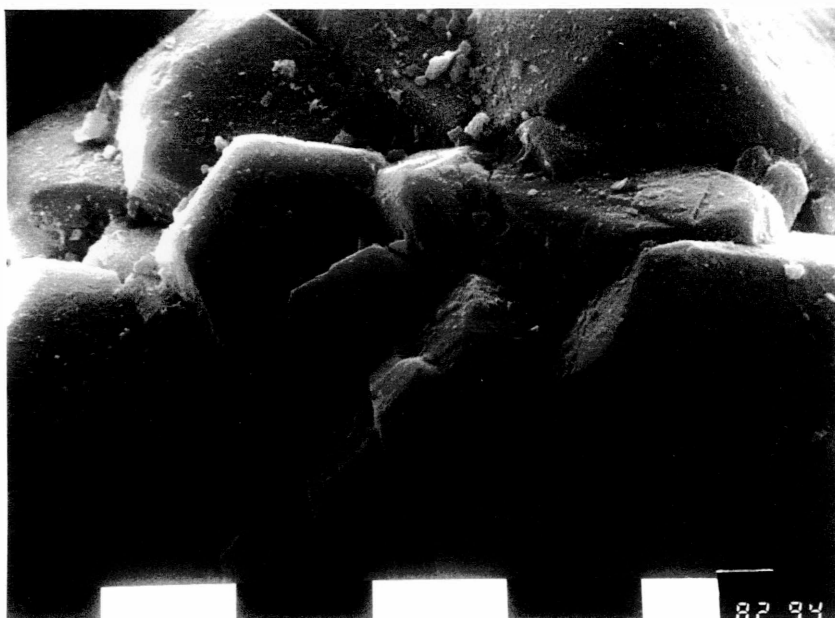
La reducibilidad de los  $\text{Co(III)}$  incorporados a la red de la alúmina se superpone con la señal de los iones  $\text{Co(II)}$  aislados o en etapa de reordenamiento para la formación de una fase estable, por lo que resulta imposible obtener una información decisiva al respecto. El comportamiento de la muestra tratada a 1000°C muestra fehacientemente la ausencia de especies de  $\text{Co(III)}$  desordenadas ya sean " $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{Co}_3\text{AlO}_4$ " (fases segregadas o desordenada de superficie) (2). Por otra parte, los iones  $\text{Co(II)}$  que han interactuado con el soporte formando la fase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  espinela de superficie, por efecto de la temperatura continúan difundiendo dentro de la matriz del soporte generando un aluminato másico. Este proceso se vería favorecido por la estabilidad del  $\text{Co(II)}$ ,  $d^7$  en coordinación tetraédrica. Asimismo se observa el comienzo de la transformación de la red cúbica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a la red hexagonal de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindón) a través de la serie de alúminas de transición (2,4-5). En tal sentido, la transformación:



Co1.5Al800



Co1.5Al900



Co1.5Al1000

$\gamma$ -alúmina (cúbica ecc, espinela con vacancias)  $\rightarrow$  "alúminas de transición" (cúbicas, hexagonal, tetragonal)  $\rightarrow$   $\alpha$ -alúmina (hexagonal etc)

puede observarse claramente por microscopía SEM. El Co incorporado en el soporte de alúmina permanece como espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  retrasando el proceso de transformación de la alúmina, tal como fuese demostrado en los resultados de DRX discutidos en el capítulo 4.

En conclusión, resulta interesante observar como con el aumento de la temperatura de calcinación aumenta gradualmente la interacción metal soporte y disminuye la reducibilidad de las especies de cobalto.

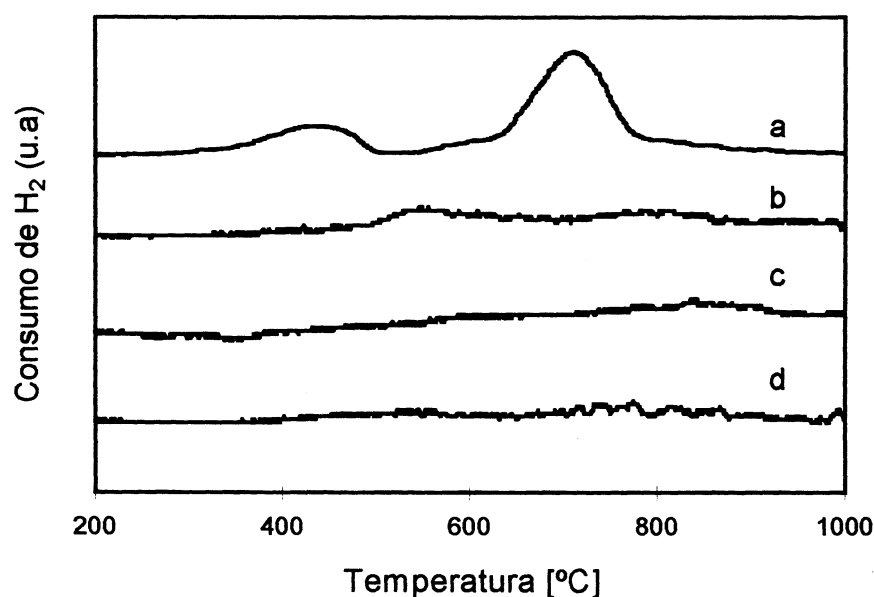


Figura 1: Diagramas de TPR de catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. a)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{600}$ , b)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{800}$ , c)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{900}$  y d)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1000}$ .

### 6.2.5 Espectroscopía de reflectancia difusa

En la Figura 2 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores obtenidos por calcinación del precursor a 600, 800, 900 ó 1000°C.

En los cuatro espectros mostrados aparece el triplete característico de la fase espinela del aluminato de cobalto, correspondiente a las transiciones d-d de los iones cobalto (II) ubicados en coordinación tetraédrica (1). Las longitudes de onda que corresponden a estas transiciones se ubican aproximadamente a los 630, 585 y 550 nm. Resulta interesante remarcar pequeños



desplazamientos de estas bandas hacia zonas de mayor energía (menor longitud de onda), a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Por ejemplo, mientras que el triplete aparece en 642, 588 y 547 nm para el catalizador Co1.5Al800 para el catalizador Co1.5Al1000 se observa un corrimiento de las mismas señales hacia 634, 583 y 547 nm. El corrimiento de las bandas puede atribuirse a un aumento en la energía de los enlaces Co-O como consecuencia del incremento de la interacción metal soporte desde una estructura de superficie a una estructura másica. Resulta evidente además que a 600°C es incipiente la formación de la fase aluminato de cobalto.

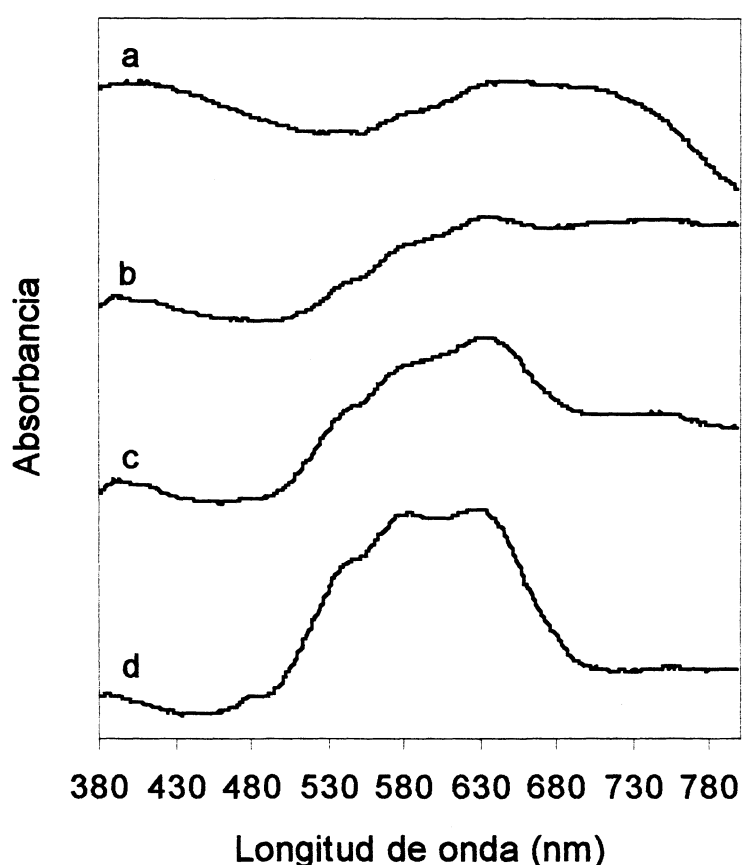


Figura 2: Espectros de Reflectancia Difusa: a) Co1.5Al600, b) Co1.5Al800, c) Co1.5Al900 y d) Co1.5Al1000

La señal ubicada entre los 680 y 800 nm, que puede atribuirse a la absorción de iones Co(III) en coordinación octaédrica, está presente en todos los espectros salvo en aquel que corresponde al catalizador Co1.5Al1000 (1). Dicha señal se encuentra asociada a una débil banda de transferencia de carga Co(III)→Co(II) en la zona de los 420 nm.

La señal en 480 nm, asignada a iones Co(II) en posiciones octaédricas como fuese sugerido por Kung y colaboradores (6), puede ser observada en los catalizadores Co1.5Al900 y Co1.5Al1000. La misma sugiere un pequeño grado de inversión de la fase normal de la espinela de aluminato de cobalto en ambos catalizadores.

### 6.3 Resultados catalíticos

Sobre los catalizadores obtenidos por calcinación del precursor a distintas temperaturas se realizaron las correspondientes medidas de actividad catalítica, haciendo referencia a continuación a las condiciones operativas de los ensayos analizados.

- Reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> con metano en presencia de oxígeno: metano variable (2000-6000 ppm), 1500 ppm de NO, 0.8% de oxígeno y helio para balance.
- Reacción de combustión de metano en ausencia de NO: metano variable (2000-6000 ppm), 0.8% de oxígeno y helio para balance.

#### 6.3.1 Influencia de la temperatura de calcinación en la reducción de NO a N<sub>2</sub> empleando metano como agente reductor

En las figuras 3 y 4 se muestra la conversión de NO a N<sub>2</sub> (eq. 2) y la conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> para la reacción secundaria de combustión (eq. 3) en función de la temperatura para los distintos catalizadores.



Los resultados muestran una neta influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad de los materiales catalíticos. Para la reacción de NO a N<sub>2</sub> el catalizador que presenta la menor actividad es el calcinado a baja temperatura, Co1.5Al600, mientras que el catalizador calcinado a temperatura intermedia, Co1.5Al900, presenta la mayor actividad. En general, un incremento de la temperatura de calcinación de 300°C o más incrementa más de tres veces la actividad. Resulta evidente que con el aumento de la temperatura de calcinación, y por consiguiente con el aumento en la dispersión de las fases de cobalto en la matriz oxidica del soporte (generando estructuras del tipo aluminato de cobalto), el catalizador se torna más activo.

Si bien el aumento de temperatura de calcinación está asociado con un aumento de la actividad para la reducción de NO, esta tendencia se invierte para los valores más altos de temperatura de calcinación. En efecto, el catalizador Co1.5Al1000 presenta menor actividad que el catalizador Co1.5Al900. La etapa de calcinación modifica sustancialmente el área de los catalizadores tal como se observa en la Tabla 1, el área superficial varía entre 125 y 63 m<sup>2</sup>/g).

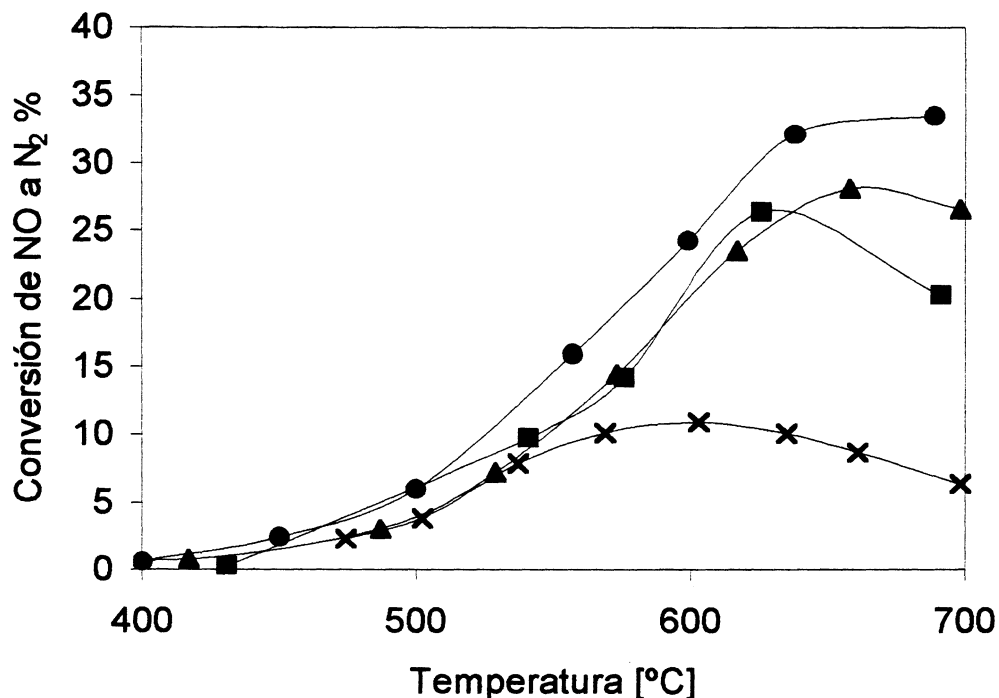


Figura 3: Conversión de NO a N<sub>2</sub>. Influencia de la temperatura de calcinación en catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. X) Co1.5Al600, ■) Co1.5Al800, ●) Co1.5Al900 y ▲) Co1.5Al1000

Para discernir si la disminución de la actividad del catalizador calcinado a mayor temperatura, se debe a la modificación de la superficie específica, se calculó la conversión de NO a N<sub>2</sub> por unidad de área. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos utilizando para el cálculo solo el valor de máxima conversión para cada catalizador.

Los resultados expresados por unidad de área muestran que la actividad de los materiales calcinados a altas temperaturas (Co1.5Al900 y Co1.5Al1000) son 4 y 5 veces más activos que el material calcinado a baja temperatura. También es evidente que la caída de área es la principal responsable de la menor actividad que presenta el catalizador Co1.5Al1000 respecto al catalizador Co1.5Al900.

Tabla 2: Conversión de NO a N<sub>2</sub> por unidad de área

Catalizador	Máxima conversión por unidad de área (x 100)	Temperatura de máxima conversión
Co1.5Al600	8.7	600
Co1.5Al800	26.9	626
Co1.5Al900	37.7	689
Co1.5Al1000	44	658

Observando las formas de las curvas presentadas en la Figura 3 se puede notar que en general todas ellas pasan por un máximo de conversión. Éste se va corriendo hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la temperatura de calcinación. La existencia de un máximo de conversión puede estar originada por dos causas que modifican la concentración de los reactivos de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> (eq.1 y eq.2). El incremento de la temperatura de reacción, genera una disminución de la concentración de NO<sub>2</sub> presente en la fase gaseosa como consecuencia del equilibrio de la reacción exotérmica (eq.1). Por otro lado cuando en el catalizador existen fases de cobalto que favorecen la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo con el oxígeno de la alimentación (eq.3), disminuye la cantidad de hidrocarburo reactivo para la reducción de NO a N<sub>2</sub> (eq.2).

La especie oxídica de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se postula como fase activa para la combustión del hidrocarburo (eq.3). La calcinación del catalizador a altas temperaturas dispersa las fases cristalinas oxídicas soportadas y estabiliza al cobalto en su estado de oxidación II, por lo que el aumento de la temperatura de calcinación tiene que disminuir la conversión de metano a CO<sub>2</sub> por la reacción secundaria de oxidación del metano (eq.3).

En la Figura 4 se muestran, específicamente, los resultados de la conversión de la reacción secundaria de combustión de metano (eq.3) en función de la temperatura de reacción. El catalizador Co1.5Al600 es el que muestra la mayor actividad para la combustión de metano en presencia de NO, los restantes materiales no muestran una diferencia apreciable en la velocidad de reacción.

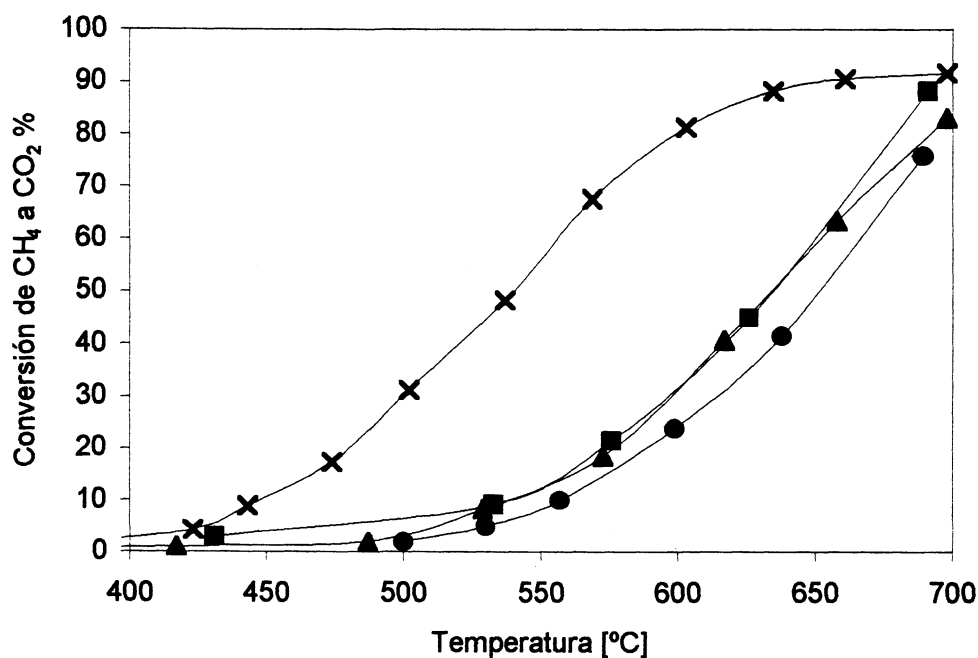


Figura 4: Conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  (comb. Secundaria) %. Influencia de la temperatura de calcinación en catalizadores de cobalto soportado sobre alúmina. X)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{600}$ , ■)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{800}$ , ●)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{900}$  y ▲)  $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1000}$

### 6.3.2 Influencia de la temperatura de calcinación en la combustión de metano.

En la Figura 5 se muestra la conversión de metano para la reacción de combustión utilizando la mezcla  $\text{O}_2/\text{NO}$  como alimentación incluyendo los datos de las experiencias empleando solo oxígeno en la alimentación. Se observa que los catalizadores poseen mayor velocidad de combustión en presencia de NO. En tal sentido se postula que el NO en presencia de  $\text{O}_2$  forma dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), el que tiene mayor poder oxidante que el NO acelerando así la combustión. Los resultados obtenidos con el catalizador calcinado a  $600^\circ\text{C}$  resultan comparables a los reportados por Xiao y colaboradores (7).

Resulta evidente la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la actividad tanto en lo que respecta a la reacción de reducción de NO como para la de combustión de metano en presencia o ausencia de NO. El aumento de la temperatura de calcinación conduce a la formación de especies de cobalto superficiales de alta interacción, del tipo aluminato de cobalto. En este tipo de estructuras el cobalto se encuentra como  $\text{Co(II)}$  ocupando posiciones tetraédricas y eventualmente sitios octaédricos, en forma minoritaria. Este último tipo de sitios se genera incrementando el grado de inversión de la espinela normal por efecto de la alta temperatura. Los

catalizadores Co1.5Al900 y Co1.5Al1000 presentan estos dos tipos de coordinación del cobalto, según se puede observar de los análisis de reflectancia difusa. Este efecto promotor de la temperatura de calcinación ha sido reportado por algunos autores (6, 8-9). Sin embargo aun existen discrepancias acerca de la naturaleza del sitio activo de cobalto. Mientras que Okazaki y colaboradores (9) postulan al aluminato de cobalto, espinela normal, como fase activa, Yan y colaboradores (6) sugieren que el aluminato de cobalto resultaría inactivo y el sitio activo estaría asociado a la especie Co(II) en coordinación octaédrica. Resulta evidente que el sitio de cobalto activo tiene que ser un Co(II) de alta interacción con el soporte formando parte de una estructura tipo espinela superficial.

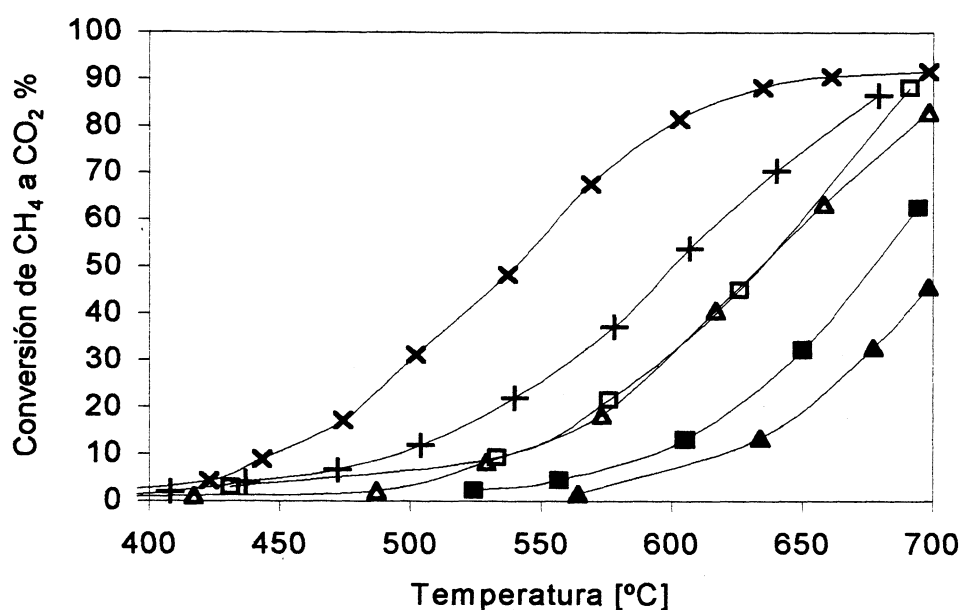


Figura 5: Conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> (comb. secundaria) %. Influencia de la presencia de NO. En presencia de NO: X) Co1.5Al600, ■) Co1.5Al800 y ▲) Co1.5Al1000. En ausencia de NO: +) Co1.5Al600 y los correspondientes símbolos rellenos para los restantes catalizadores.

Para baja carga de cobalto, menor al 2%, el incremento de la temperatura de calcinación asegura la dispersión y la estabilización de una fase oxidica de superficie relacionada a la estructura espinela con vacancias del soporte.

Sin embargo, la incorporación del Co(II) a esa red conduce a la estequiometría de la fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin llegar a constituir la estructura de espinela másica o tipo bulk.

Los efectos de superficie podrían inducir la existencia de un cierto estado entáctico, reconocido como responsable de la actividad enzimática. El mismo estaría relacionado a la incorporación del Co(II) a la red con vacancias en forma desordenada. De esta manera, podría sugerirse que, prevaleciendo la ocupación de los sitios tetraédricos de ese empaquetamiento

oxídico, estabilizados energéticamente por campo cristalino, no puede descartarse la posibilidad de ubicación del Co(II) también en posiciones octaédricas, generando cierto grado de inversión.

El efecto promotor de la temperatura también puede estar asociado a una disminución de fase bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , catalíticamente activa para la combustión de hidrocarburos (9-11). En efecto, la baja concentración de cobalto, minimiza la posibilidad de formación y segregación de la fase másica  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (espinela normal sin inversión). Al respecto existe información bibliográfica acerca del mecanismo de combustión del metano. Se ha postulado que la reacción necesita la presencia de sitios superficiales de activación del oxígeno para luego reaccionar con el metano. La inexistencia de fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  resulta concomitante con la imposibilidad de activación del oxígeno disminuyendo la velocidad de la reacción de combustión.

### 6.3.3 Influencia de la concentración de metano sobre la actividad

Para analizar la influencia de la concentración de metano sobre la reducción de NO a  $\text{N}_2$  se realizaron las experiencias con los catalizadores Co1.5Al800, Co1.5Al900 y Co1.5Al1000 variando la concentración de metano de 2000 a 6000 ppm. La concentración de los otros reactivos fue: 1500 ppm de NO y 0.8% de oxígeno. Los máximos de conversión obtenidos se indican en la tabla 3.

Tabla 3 Influencia de la presión parcial de metano en la conversión de NO a  $\text{N}_2$ .

ppm de metano	Conversión de NO a $\text{N}_2$ % ( entre paréntesis se indica la temperatura del máximo de conversión)		
	Co1.5Al800	Co1.5Al900	Co1.5Al1000
CH <sub>4</sub> 2000 ppm	26 (626°C)	33.5 (689°C)	28 (658°C)
CH <sub>4</sub> 4000 ppm	33(693°)	39 (700°C)	35 (657°C)
CH <sub>4</sub> 6000 ppm	43 (674°C)	42 (690°C)	44 (700°C)

Tal como se puede observar en la tabla 3 el incremento de la presión parcial de metano influye positivamente en la conversión de NO a  $\text{N}_2$ , alcanzándose, en todos los materiales, conversiones del orden del 40 %.

### 6.4 Conclusiones

Existe una neta influencia de la temperatura de calcinación en la actividad de los materiales catalíticos. El catalizador que presenta la menor actividad para la reducción de NO es el

catalizador calcinado a 600°C en tanto que el que presenta mayor actividad, expresado por unidad de área, es el catalizador Co1.5Al1000.

Es evidente que el aumento de la temperatura de calcinación incrementa la dispersión de los iones cobalto formando fases del tipo aluminato de cobalto en la matriz oxídica del soporte disminuyendo la reacción secundaria de combustión de metano. Estos efectos conducen a un menor consumo de metano y a un incremento de la reacción principal.

En general las curvas de conversión de NO a N<sub>2</sub>, presentan un máximo de conversión con la temperatura de reacción. El mismo puede relacionarse con la concentración de los reactivos de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>. Efectivamente, el incremento de la temperatura de reacción, genera una disminución de la concentración de NO<sub>2</sub> presente en la fase gaseosa como consecuencia del equilibrio de la reacción exotérmica (eq.1) y ello influye disminuyendo la velocidad de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>.

El incremento de la presión parcial de metano aumenta la conversión de NO a N<sub>2</sub> en todo el rango de temperatura estudiado y para todos los catalizadores, logrando en todos los materiales conversiones del orden del 40 %, independientemente de la temperatura de calcinación.

### **Bibliografía**

- 1- M. Lo Jacono, A.Cimino and G.C.A. Schuit, Gazz. Chim. Ital. 103 (1973) 1281
- 2- P. Arnoldy and J.A. Moulijn, J.Catal. 93 (1985) 38
- 3- K.S. Chung and F.E.Massoth, J.Catal 64 (1980) 320.
- 4- A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press. N.Y. (1986) 542
- 5- J.R. Anderson , Structure of metallic catalysts, (1975) Academic Press.
- 6- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, J. Catal. 172 (1997) 178
- 7- T.-c. Xiao et al, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 175 (2001)
- 8- M.C. Kung, K.A. Bethke, J.Yan, J.-H. Lee,H.H. Kung, APPL. Surf. Sc. 121/122 (1997) 261-266
- 9- N. Okazaki, Y. Kattoh, Y. Shiina, A. Tada, M. Iwamoto, Chem. Lett. (1998) 889-890
- 10- V. G. Milt, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, J. Catal. 200 (2001) 241.
- 11- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, Appl. Catal. B 26 (2000) 173-192



## CAPITULO 7

### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS.

En los capítulos 4, 5 y 6 se estudió la influencia de distintos factores inherentes al método de preparación del catalizador sobre la actividad de los catalizadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados en la reducción de NO con metano.



En particular se estudió el efecto de la carga metálica así como de la temperatura de calcinación, observándose que disminuyendo la carga metálica e incrementando la temperatura aumenta la interacción metal-soporte y se forman fases de cobalto de fuerte interacción con el soporte que incrementan la actividad para la reacción principal (eq.1). Este efecto positivo para la reacción de reducción de NO puede asignarse entre otras causas a la disminución de la velocidad de la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo (eq.2):



Muchas veces se hizo mención a la combustión paralela o competitiva, dado que si esta reacción se incrementa, disminuye la cantidad de hidrocarburo disponible para la reacción principal de reducción del óxido nítrico, NO.

Los resultados analizados en los capítulos anteriores muestran como las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influyen (positiva o negativamente) en la cinética del proceso, ya sea acelerando la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> o acelerando la reacción de combustión del metano. Resta analizar entonces el comportamiento de ambas reacciones, se debe considerar la modificación de la concentración de los reactivos (CH<sub>4</sub>, NO y O<sub>2</sub>) en la alimentación, así como el efecto del agua. Para estudiar ese aspecto, se realizaron experiencias con concentración variable de oxígeno, metano y NO. Además se estudió el comportamiento del catalizador en la reacción de combustión independiente, es decir en ausencia de NO.

Por consiguiente, cabe destacar que este capítulo está dirigido al análisis del efecto de la concentración de los reactivos sobre la actividad catalítica del proceso habiendo seleccionado uno de los catalizadores preparados para realizar el estudio.

#### 7.1. Catalizador seleccionado para el estudio

El material catalítico seleccionado para realizar estas experiencias es el que presenta la mayor actividad por unidad de área, es decir el catalizador con un contenido de cobalto de 1.5% calcinado a 1000°C.

Como se mencionara, el catalizador se obtiene por impregnación del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una solución 0.0014 M de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. en medio amoniacal. La impregnación se realiza a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs. El sólido resultante del proceso de impregnación se lava y finalmente se seca en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 18 hs. El precursor de cobalto impregnado sobre alúmina, se coloca en mufla a temperatura ambiente y luego se eleva la temperatura hasta el valor final de  $1000^\circ\text{C}$ , permaneciendo en esta condición durante 2h en atmósfera de aire estacionaria.

El material obtenido es un material azul brillante con  $63\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial, con un contenido de cobalto de 1.68 g de cobalto cada 100g de material (AAS). El mismo material al ser analizado con la técnica DRS muestra el característico triplete a 634, 583 y 547 nm correspondiente al  $\text{Co}(\text{II})$  presente en los sitios tetraédricos, propios de la espinela normal aluminato de cobalto y además presenta absorción en la zona de 480 nm, señal que se asigna a los iones  $\text{Co}(\text{II})$  en posiciones octaédricas (valor máximo del parámetro de inversión o distorsión  $=0,39$  en el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ). Yan y col. (1) postulan a esta última especie de cobalto como el sitio activo para la etapa de oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . El diagrama de TPR no muestra señales de reducción hasta  $\sim 1000^\circ\text{C}$  lo que evidencia especies de cobalto prácticamente no reducibles, fuertemente interaccionadas con la alúmina. La reducibilidad de la estructura del aluminato de cobalto de superficie es menor que la de la espinela másica, la cual comienza a reducir a los  $900^\circ\text{C}$ .

## 7.2. Medidas de actividad catalítica.

Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo descrito anteriormente. Para los estudios cinéticos se midió la conversión de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  generado en la reacción principal (eq.1) y la conversión de metano a  $\text{CO}_2$  generado por la reacción secundaria de combustión (eq.2). La conversión de  $\text{NO}$  se calculó en términos de nitrógeno generado según:

$$X_{\text{N}_2} = 2 \times \text{mmoles de } \text{N}_2 \text{ generado} / \text{mmoles de } \text{NO} \text{ inicial}$$

y la conversión de metano para la reacción de combustión:

$$X_{\text{CO}_2 \text{ comb}} = [\text{mmoles de } \text{CO}_2 \text{ totales} - 1/2 \text{ de mmoles de } \text{N}_2 \text{ generado}] / \text{mmoles de } \text{CH}_4 \text{ inicial}$$

En las experiencias se modificó solo la concentración de un reactivo en cada serie realizada. A continuación se detallan las variaciones de concentración de reactivos contempladas en cada serie de experiencias:

### i) *Influencia de la presión parcial de metano*

i a) Reducción de  $\text{NO}$ : metano variable (2000, 4000 y 6000 ppm), 1500 ppm de  $\text{NO}$ , 0,8% de oxígeno y helio para el balance.

i b) Combustión de metano: metano variable (2000, 4000 y 6000 ppm), 0,8% de oxígeno y helio para el balance.

ii) *Influencia de la presión parcial de oxígeno:*

ii a) Reducción de NO: 2000 ppm de metano, 1500 ppm de NO, oxígeno variable (0,8 y 8 %) y helio para el balance.

ii b) Combustión de metano: 2000 ppm de metano, oxígeno variable (0,8 y 8%) y helio para el balance.

iii) *Influencia de la presión parcial de NO:*

2000 ppm de metano, NO variable (750 y 1500 ppm), 0,8% de oxígeno y helio para el balance.

iiii) *Influencia de la presencia de vapor de agua:*

2000 ppm de metano, 1500 ppm de NO, 0.8 % de oxígeno, concentración de vapor de agua variable (0 y 8 %) y helio para balance

En todos los casos se utilizó una masa de catalizador de 400 mg y un caudal total de 50 ml/min. El rango de temperatura ensayado fue de 250°C a 700°C

### **7.2.1. Influencia de la presión parcial de metano**

En la Figura 1 se muestra, la conversión de NO a N<sub>2</sub> (eq.1) y de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> generado solo por la reacción secundaria de combustión (eq.2). Para tener un parámetro relacionado con la velocidad de consumo del hidrocarburo en la reacción secundaria de combustión, a los valores de la conversión de metano se los multiplican en cada caso por la concentración de metano en la alimentación. En la figura sólo se muestran los resultados de conversión para dos temperaturas de reacción, 600 y 700°C.

Es interesante observar que la velocidad de consumo de metano por la reacción secundaria, presenta un máximo en la concentración de metano, mientras que la velocidad de la reacción principal siempre aumenta con la concentración de metano. Cuando se opera con la mayor concentración de metano, la cantidad de O<sub>2</sub> y NO no son suficientes para satisfacer la combustión completa del hidrocarburo a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en las reacciones principal y secundaria. Para 6000 ppm de CH<sub>4</sub> se requieren 12000 ppm de O<sub>2</sub> (aportado por el oxígeno y el óxido nítrico) en tanto que en la alimentación solo hay 8750 ppm. Esto hace que la reacción principal se vea favorecida por la mayor relación hidrocarburo/ oxígeno, mientras que ocurre lo contrario con la reacción de combustión secundaria.

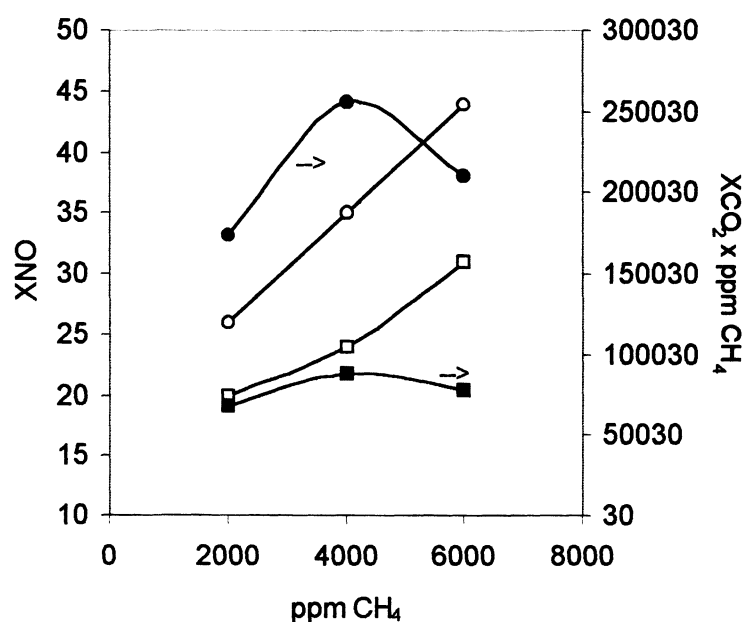


Figura 1. Influencia de la concentración de metano sobre la conversión de NO a N<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> (reacción secundaria de combustión). (□) XN<sub>2</sub> a 600°C, (○) XN<sub>2</sub> a 700°C, (■) 600°C, XCO<sub>2</sub> x ppm en la alimentación, (●) 700°C, XCO<sub>2</sub> x ppm en la alimentación

En la Tabla 1 se presentan los resultados para todo el rango de temperatura estudiado y se agrega la conversión de metano a CO<sub>2</sub> para la reacción de combustión independiente, es decir cuando no se alimenta NO en la mezcla de reacción.

El catalizador presenta conversión de NO a N<sub>2</sub> en presencia de oxígeno en un amplio rango de concentración de agente reductor metano, lográndose conversiones máximas del orden del 44%. El aumento de la concentración de reductor en la corriente de alimentación conduce a un aumento de la conversión de NO a N<sub>2</sub>. Los resultados a 650°C muestran que al duplicar la concentración de metano, de 2000 a 4000 ppm, la conversión aumenta de 28% a 34% y para 6000 ppm de metano se obtiene una conversión del 41%. El mismo comportamiento se observa en todo el rango de temperatura estudiado. En tal sentido existen datos bibliográficos que reportan este efecto en la conversión de NO a N<sub>2</sub> con el aumento de la concentración de reductor (2-8), postulándose un orden de reacción entre 0.5 y 1 para el metano,

Tabla 1. Influencia de la concentración de metano sobre la actividad del catalizador Co1.5Al1000

T (°C)	2000 ppm de metano			4000 ppm de metano			6000 ppm de metano		
	X N <sub>2</sub> (1)	X CO <sub>2</sub> (2)	X CO <sub>2</sub> indep.	X N <sub>2</sub> (1)	X CO <sub>2</sub> (2)	X CO <sub>2</sub> indep.	X N <sub>2</sub> (1)	X CO <sub>2</sub> (2)	X CO <sub>2</sub> indep.
500	4	4	3	5	4		11	2	
550	10	14	5	12	10	5	19	5	2.5
600	20	34	9	24	22	9	31	13	6
650	28	62	21	34	42	22	41	20	13
700	26	87	45	35	64	37	44	35	28

Al variar la concentración de metano en la corriente de alimentación también se puede notar una marcada influencia sobre la reacción secundaria de combustión. Se observa que al aumentar la presión parcial de metano disminuye considerablemente la conversión de metano a CO<sub>2</sub>.

La variación de la presión parcial de metano genera la posibilidad de mejorar la transformación de NO a N<sub>2</sub>. El aumento de la presión parcial de metano aumenta la conversión de NO a N<sub>2</sub> y disminuye la conversión de metano a CO<sub>2</sub> de la reacción secundaria. La reacción se torna así más selectiva hacia la reducción del óxido nítrico.

Los resultados de la reacción de combustión independiente, normalizados del mismo modo que los resultados de la reacción secundaria de combustión (eq.2) se muestran para 600 y 700°C, en la Figura 2.

Del análisis de los datos obtenidos se observa que la reacción de combustión secundaria es más rápida que la independiente, donde no hay NO presente. Pero la aceleración de la reacción secundaria comparada con la independiente va disminuyendo a medida que la concentración de CH<sub>4</sub> aumenta. Este fenómeno podría explicarse suponiendo que a mayor concentración de hidrocarburo, la reacción principal (eq.1) incrementa su velocidad y compite con la reacción secundaria.

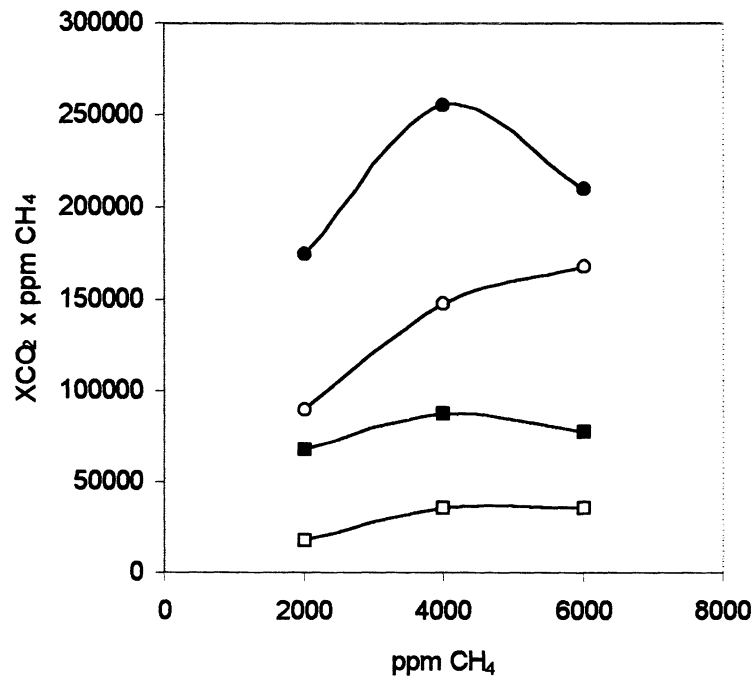


Figura 2: Influencia de la concentración de metano sobre la conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>. Combustión independiente (XCO<sub>2</sub> x ppm en la alimentación: (□) 600°C, (○) a 700°C,. Combustión secundaria (XCO<sub>2</sub> comb x ppm en la alimentación): (■) 600°C, (●) 700°C.

### 7.2.2 Influencia de la presión parcial de oxígeno

En la tabla 2 se pueden observar los resultados de la conversión de NO a N<sub>2</sub> ( expresados como X N<sub>2</sub>) y de metano a CO<sub>2</sub> (expresados como X CO<sub>2</sub>) utilizando 2000 ppm de metano y concentración variable de oxígeno.

Tabla 2. Influencia de la concentración de oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>

T [°C]	sin O <sub>2</sub>		0.8% de oxígeno		8% de oxígeno		
	X N <sub>2</sub>	X N <sub>2</sub>	X CO <sub>2</sub>		X N <sub>2</sub>	X CO <sub>2</sub>	
			Secundaria	Indepen.		secundaria	Indepen.
500	2	4	4	3	3	15	12
550	4	10	14	5	5	46	28
600	7	20	34	9	8	82	51
650	10	28	62	21	9	96	80
700	20	26	87	45	10	97	100

En ausencia de oxígeno el catalizador Co1.5Al1000 presenta conversiones de NO a N<sub>2</sub> menores al 10% hasta los 650°C llegando a una conversión de 20% a los 700°C. El agregado de 0.8% de oxígeno a la corriente de alimentación incrementa notablemente la conversión hasta 650°C, llegando a triplicarla a esa temperatura. Cuando la concentración de oxígeno aumenta a valores mayores (8%), la actividad del catalizador para la reacción principal disminuye considerablemente.

El agregado de oxígeno, puede presentar dos efectos opuestos, por un lado permite la generación de NO<sub>2</sub>, que ha sido citado como un intermediario importante en la reacción principal (9-12) y por otro lado aumenta la velocidad de la reacción secundaria de combustión. Cuando la concentración de oxígeno es baja, el efecto competitivo de la reacción secundaria es despreciable observándose el incremento de actividad. Cuando la concentración de oxígeno es elevada, la reacción secundaria es muy importante y compite con la principal, disminuyendo la generación de N<sub>2</sub>.

Tomando como ejemplo la temperatura de 650°C y una concentración de oxígeno de 0.8% la conversión de la reacción secundaria es 62%, lo que significa que esta reacción consume 1240 ppm de CH<sub>4</sub>, y quedan 760 ppm para la reducción de NO, situación que permitiría una conversión total del NO. En cambio cuando la concentración de oxígeno es 8% y la conversión de la reacción secundaria 96%, solo restan 80 ppm de CH<sub>4</sub> que pueden generar una conversión de NO a N<sub>2</sub> de solo 10.6%.

A medida que se incrementa la concentración de oxígeno se acelera la reacción de combustión, tanto de la reacción de combustión secundaria (eq.2) como de la combustión independiente, que se realiza alimentado solo metano y oxígeno. Este hecho trae aparejada una fuerte disminución de la concentración de hidrocarburo, con lo que se ve desfavorecida la reacción de reducción de NO.

### **7.2.3. Influencia de la presión parcial de NO.**

En la figura 3 se muestran los resultados de conversión de NO, en función de la temperatura para dos concentraciones de NO.

Como puede observarse en dicha figura, los valores de conversión de NO a N<sub>2</sub> no se ven afectados por una variación de la concentración de óxido nítrico en la corriente de alimentación. Las concentraciones utilizadas fueron: 750 ppm (□) y 1500 ppm (●) de NO, 0.8% de oxígeno y 2000 ppm de metano. La velocidad de la reacción de reducción se ve favorecida por un aumento de la concentración de NO. Se puede postular que la reacción de reducción de NO es de primer orden respecto al NO, tal como fuera reportado para otros materiales (3,5).

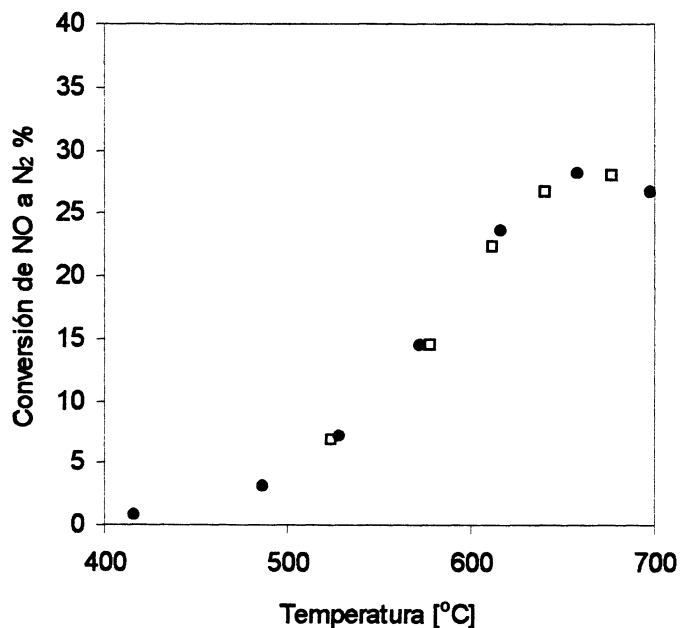


Figura 3 Influencia de la presión parcial de NO. (□) 750 ppm de NO, (●) 1500 ppm de NO. 400 mg de catalizador, 2000 ppm de CH4 y 0.8% de oxígeno.

En la figura 4 se muestran los resultados de la influencia de la presión parcial de óxido nítrico en la conversión metano a CO<sub>2</sub> en la reacción de combustión secundaria.

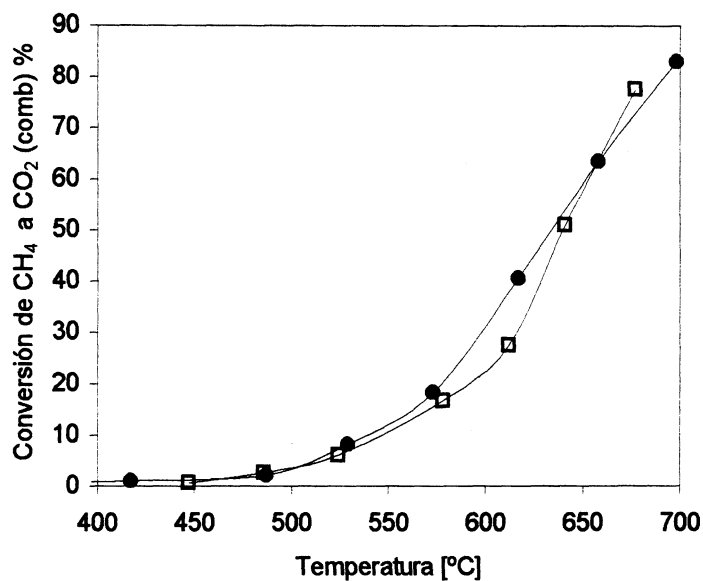


Figura 4 Influencia de la presión parcial de NO. (□) 750 ppm de NO, (●) 1500 ppm de NO. 400 mg de catalizador, 2000 ppm de CH4 y 0.8% de oxígeno.



### 7.2.4. Influencia de la presión parcial de vapor de agua.

La presencia de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor, es una de las variables operativas a tener en cuenta debido a las fuertes condiciones hidrotérmicas a las cuales deberán ser sometidos los catalizadores a utilizar en la reducción catalítica de NO con hidrocarburos (SCR) (13-15). Por lo tanto, además de estudiar la influencia de la concentración parcial de los reactivos NO, O<sub>2</sub> y metano, se estudió la influencia de la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación. En la Figura 5 se muestra el comportamiento del catalizador Co1.5Al1000 en ausencia y presencia de un 8% de vapor de agua en la corriente de alimentación. En el eje principal se puede observar la conversión de NO a N<sub>2</sub> y en el eje secundario se puede observar la conversión de metano a CO<sub>2</sub> (reacción de combustión secundaria (eq.2)). Los resultados obtenidos muestran que el sistema presenta menor actividad para la reacción de reducción del óxido nítrico cuando se opera en presencia de vapor de agua. Mientras que en ausencia de vapor de agua se observa una conversión del orden del 28% a los 650°C, en presencia de agua la misma es del orden del 8% a la misma temperatura. Se puede decir que existe una adsorción competitiva del agua tal como fuera postulado para otros sistemas (3, 13). No solo se ve afectada la reacción de reducción sino que también se frena de una manera apreciable la reacción secundaria de combustión del metano.

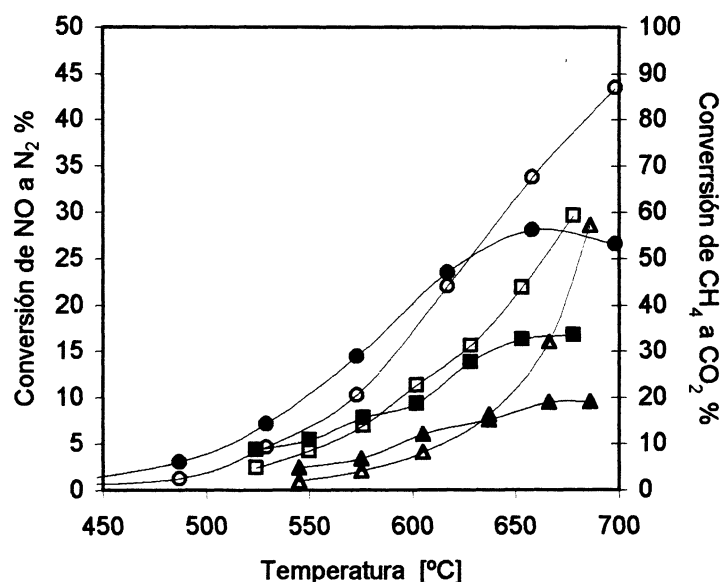


Figura 5 Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad del catalizador Co1.5Al1000. Conversión de NO a N<sub>2</sub>: (●) En ausencia de vapor de agua, (▲) En presencia de 8% de vapor de agua. (■) En ausencia de vapor de agua sobre la masa utilizada en alimentación húmeda. Los correspondientes símbolos abiertos muestran (sobre el eje secundario) la conversión de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>.

Para poder discriminar si los efectos del agua sobre la conversión son reversibles o irreversibles la reacción se realizó en atmósfera seca sobre la misma muestra que fuera utilizada en presencia de vapor de agua. El catalizador aumenta la actividad y alcanza una conversión del orden del 17 % pero no recupera los niveles de actividad que muestra este catalizador cuando se utiliza sólo con alimentación seca (28%). Cabe aclarar que el catalizador no presenta desactivación térmica en atmósfera seca, porque al realizar la reacción sobre una masa de catalizador, que es utilizada más de 3 veces, no se observa pérdida de actividad.

### 7.3. Conclusiones

Las experiencias realizadas sobre el catalizador de cobalto soportado sobre alúmina y calcinado a temperatura elevada (activo para la reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando metano como agente reductor) variando las concentraciones de reactivos permiten establecer las siguientes conclusiones:

El aumento de la presión parcial de metano trae como consecuencia un aumento de la conversión de NO a N<sub>2</sub>. Además, al aumentar la presión parcial de metano se ve desfavorecida la reacción de combustión secundaria.

El aumento de la presión parcial de oxígeno acelera la reacción de combustión llegando a la conversión total de metano, no quedando así reactivo disponible para la reacción principal de reducción de NO. Sin embargo, la presencia de oxígeno es necesaria para la reacción existiendo un claro efecto promotor del oxígeno cuando este reactivo se encuentra en bajas concentraciones.

La velocidad de reacción de NO a N<sub>2</sub> se ve favorecida cuando la concentración de NO varía de 750 a 1500 ppm.

### Bibliografía

- 1- J. -Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, J. Catal. 172 (1997) 178.
- 2-- M. Iwamoto, N. Mizuno and H. Yahiro, Guzzi, L et al. (Editors) New Frontiers in Catalysis, Proceeding of the 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary, 1993 Elsevier Science Publishers B
- 3- T. J. Toops, A. B. Walters, M. A. Vannice, Appl. Catal. B 38 (2002) 183.
- 4- Y. Li and J. N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1991) L1
- 5- Y. Li and J. N. Armor, J. Catal. 145 (1994) 1
- 6- A. D. Cowan, R. Dumpelmann and N.W. Cant. J. Catal., 151 (1995) 356

- 7-T. Inui, S. Kojo, M. Shibata, T. Yoshida and M. Iwamoto. *Stud. Surf. Sci. Catal* 69 (1991) 355.
- 8- A. Desai, E. Lombardo, V.I. Kovalchuk, J. d'Itri, *Catal. Lett.* 72 (2001) 65
- 9- K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 163.
- 10- N. Okazaki, Y. Katoh, Y. Shiina, A. Tada, and M. Iwamoto, *Chem. Lett.* (1997) 889.
- 11- N. Okazaki, Y. Yamamoto, H. Itoh, and A. Tada, *Chem. Lett.* (1998) 807.
- 12- F. C. Meunier, J. R. H. Ross, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 23.
- 13- C. E. Quincoces, A. Kikot, E.I. Basaldella and M. G. González, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4236.
- 14- Y. Li, P. Battavio and J. N. Armor, *J. Catal.* 142 (1993) 561.
- 15- L. Chen, T. Horiuchi and T. Mori *Catal. Lett.* 72 1-2 (2001) 71

## CAPITULO 8

### CATALIZADORES DE Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. REDUCCIÓN DE NO CON PROPANO

Desde el capítulo 3 hasta el capítulo 7 se estudió el comportamiento de sistemas de cobalto soportado sobre alúmina como catalizadores para la reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando metano como agente reductor. Al analizar el efecto del método de preparación, de la carga de cobalto y de la temperatura de calcinación se encontró que el catalizador más activo, el catalizador Co1.5Al1000, es un catalizador con una carga de cobalto de 1.5% p/p calcinado a 1000°C.

La idea de utilizar metano como agente reductor en la reacción de SCR es muy atrayente por el bajo costo y la gran disponibilidad de este hidrocarburo. Sin embargo, el metano es conocido también como el hidrocarburo cuya activación es la más dificultosa. La eficiencia de los materiales zeolíticos y de los catalizadores de metales nobles soportados en soportes no-zeolíticos para la SCR depende marcadamente de la naturaleza del agente reductor (alcano, alqueno, alcohol), su peso molecular y su interacción con el tipo de catalizador utilizado. En la bibliografía se encuentran mencionados entre los reductores más utilizados los hidrocarburos saturados e insaturados de 2 y 3 átomos de carbono en su cadena, tal vez por presentar menores energías de activación que el metano (1-6). Por lo tanto resulta interesante el estudio del sistema catalítico Co/alúmina como catalizador para la SCR utilizando propano como agente reductor.

#### 7.1. Preparación del material catalítico

La reacción de reducción de NO con propano en presencia de oxígeno se ensayó sobre tres materiales: el catalizador Co1.5Al1000, cuyo comportamiento como catalizador para la RCS con metano ha sido extensamente estudiada en los capítulos anteriores, y dos catalizadores preparados a partir de acetato de cobalto, el catalizador Co1.5LA1000 (acetato) y a partir de nitrato de cobalto (en medio acuoso), el catalizador Co1.5Al1000 (nitrato).

a) Co1.5Al1000:

Este catalizador se obtiene por impregnación del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CNEA) con una solución de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O p.a. 0.0014 M en medio amoniacal a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs. El sólido resultante del proceso de impregnación se lava y finalmente se seca en estufa a 100°C durante 18 hs. El precursor de cobalto impregnado sobre alúmina, se coloca en mufla a temperatura ambiente y luego se eleva la temperatura hasta el valor final de 1000°C, permaneciendo en esta condición durante 2h en atmósfera de aire estacionaria.

b) Co1.5Al1000 (acetato)

Este catalizador se obtiene por impregnación del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CNEA) con una solución de acetato de cobalto 0.0014 M a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 hs y luego se procede de la misma manera que para preparar el catalizador detallado en el inciso a).

c) Co1.5Al1000 (nitrato)

El catalizador se obtiene por impregnación del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CNEA) con una solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. 0.0014 M en medio acuoso sin modificar el pH como en el inciso a). Luego se procede de igual manera que en los incisos precedentes.

Respecto al método de preparación se puede aclarar que en las soluciones acuosas de las preparaciones con acetato de cobalto y nitrato de cobalto no se observó la presencia de flóculos. En la lámina 1 se muestra la pérdida de peso a temperatura programada de los precursores sin calcinar de los tres catalizadores estudiados en éste capítulo. En ese mismo gráfico se incluye el comportamiento térmico de los flóculos oxídicos extraídos durante la preparación de los catalizadores con un 4% de cobalto, preparados a partir de una solución en medio amoniacal, estudiados en el capítulo 5. En dicha lámina se puede observar que la pérdida de peso que sufre el precursor del catalizador Co1.5Al1000 entre 200 y 300°C no se observa en las curvas correspondientes a los otros dos materiales. La misma señal, de pérdida de peso, observada en el precursor del catalizador Co1.5Al100 se observa en la curva de la derivada del TGA (DTGA) de los flóculos, por lo que esta señal se puede asignar a alguna transformación de los flóculos sobre el material catalítico.

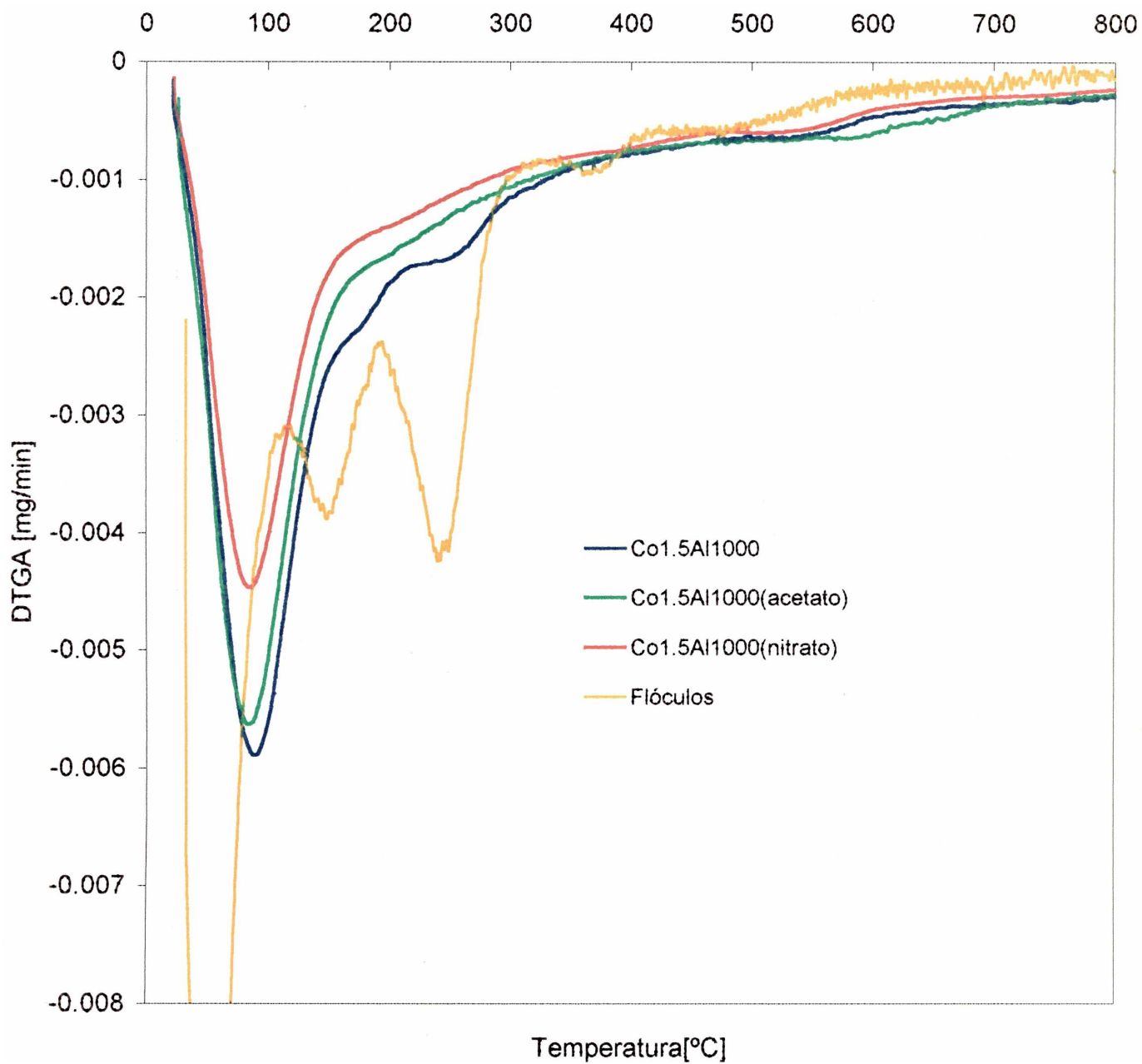
## 8.2. Características fisicoquímicas de los catalizadores

### 8.2.1 Análisis químicos (AAS y SEM-EDAX) y determinación del área superficial (BET)

En la siguiente tabla (Tabla 1) se presentan los resultados de los análisis químicos obtenidos por espectroscopía de absorción atómica, el color de las muestras y el área superficial, así como las características respecto a la homogeneidad de la concentración de cobalto (SEM-EDAX).

**Tabla 1** Contenido de cobalto, área superficial y características fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	g cobalto/100g de catalizador	Area superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Color	Observaciones por SEM-EDAX
Co1.5Al1000	1.45	64	Azul brillante	Homogéneo
Co1.5Al1000 (acetato)	1.23	54	Azul	Homogéneo
Co1.5Al1000 (nitrato)	1.25	51	Azul	Homogéneo



De acuerdo a los resultados presentados el contenido de cobalto de los catalizadores preparados a partir de solución acuosa de nitrato de cobalto y de acetato de cobalto es levemente menor al contenido del catalizador preparado con nitrato de cobalto en medio acuoso, probablemente en los catalizadores preparados en medio acuoso parte del cobalto puede permanecer en la solución impregnante como complejos del tipo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  (7). La leve diferencia entre la concentración del catalizador Co1.5Al1000 respecto a los restantes también se visualiza por el color de las muestras. Las tres muestras presentan el color característico del aluminato de cobalto, sin embargo el color del catalizador Co1.5Al1000 es más profundo.

Respecto al área superficial, el catalizador preparado en medio amoniacal es el que luego de ser calcinado a 1000°C presenta mayor área superficial. Este catalizador, cuyas características ya han sido expuestas en los capítulos anteriores es un material azul brillante, con estructuras superficiales de alta interacción con el soporte, del tipo aluminato de cobalto, donde los iones cobalto (II) ocupan posiciones preferentemente tetraédricas y algunos intersticios octaédricos.

### 8.2.2 Reducción a temperatura programada

Los tres catalizadores presentados en este capítulo (Co1.5Al1000, Co1.5Al1000 (acetato), y Co1.5Al1000 (nitrato)) presentan el mismo comportamiento cuando son sometidos a un ambiente reductor a alta temperatura. Los diagramas de Reducción a temperatura programada de los tres catalizadores no muestran señales de reducción en el rango de temperaturas analizado (60-1000°C), lo que sugiere que en las tres muestras se alcanzó una alta interacción del metal con el soporte formando estructuras del tipo espinela de aluminato de cobalto de difícil reducción.

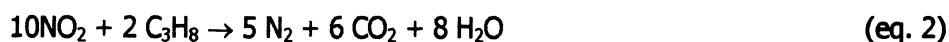
## 8.3. Resultados de actividad catalítica

### 8.3.1. Influencia del método de preparación en la actividad catalítica. Medidas exploratorias de actividad.

La reacción sobre los tres catalizadores (Co1.5Al1000, Co1.5Al1000(acetato) y Co1.5Al1000(nitrato) se llevó a cabo utilizando una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 2000 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 1500 ppm de NO, 0.8% de oxígeno e inerte (Helio) para balance. La masa de catalizador utilizada fue de 400mg y el caudal total en todos los casos fue de 50 ml/min. Considerando que la densidad aparente del material es de 1.15 g/cm<sup>3</sup> se trabajó entonces con una velocidad espacial de 8600 h<sup>-1</sup>.

Para la reducción de NO a N<sub>2</sub> con propano y para la combustión del mismo hidrocarburo se pueden plantear las siguientes reacciones:





La conversión para la reacción de reducción de NO (eq. 2) fue calculada en términos de producción de nitrógeno de la siguiente manera:

$$X_{\text{N}_2} = 2 \text{ mmoles de nitrógeno generado} / \text{ mmoles de NO inicial}$$

La conversión de propano a  $\text{CO}_2$  generado por la reacción secundaria de combustión (eq.3) fue calculada como:

$$X_{\text{CO}_2\text{comb}} = (1/3 \text{ mmoles de CO}_2 \text{ generado} - 1/2.5 \text{ mmoles de N}_2 \text{ generado}) / \text{ mmoles de C}_3\text{H}_8 \text{ inicial}$$

En la figura 1 se muestra la conversión de NO a  $\text{N}_2$  (eq.2) que presentan los tres catalizadores (Co1.5Al1000, Co1.5Al1000 (nitrato) y Co1.5Al1000 (acetato)). El catalizador que presenta mayor actividad para la reducción de NO es el preparado con nitrato de cobalto en medio amoniacal. Este catalizador, cuyas características ya han sido expuestas en los capítulos anteriores es un material azul brillante, con estructuras superficiales de alta interacción con el soporte, del tipo aluminato de cobalto, donde los iones cobalto (II) ocupan posiciones preferentemente tetraédricas y algunos intersticios octaédricos.

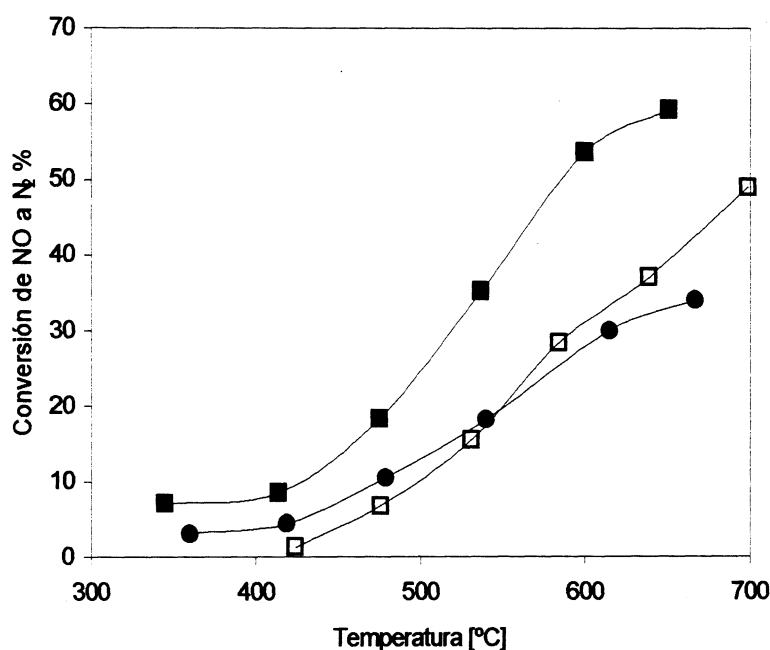


Figura 1 Influencia del método de preparación en la conversión de NO a  $\text{N}_2$  con propano.  
 (■) Co1.5Al1000, (□) Co1.5Al1000(nitrato), (●) Co1.5Al1000 (acetato)



El catalizador Co1.5Al1000, además de ser el catalizador que presenta mayor actividad para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>, también es el más activo para la reacción de combustión del propano (Figura 2). Los dos catalizadores restantes muestran prácticamente la misma actividad para ésta reacción.

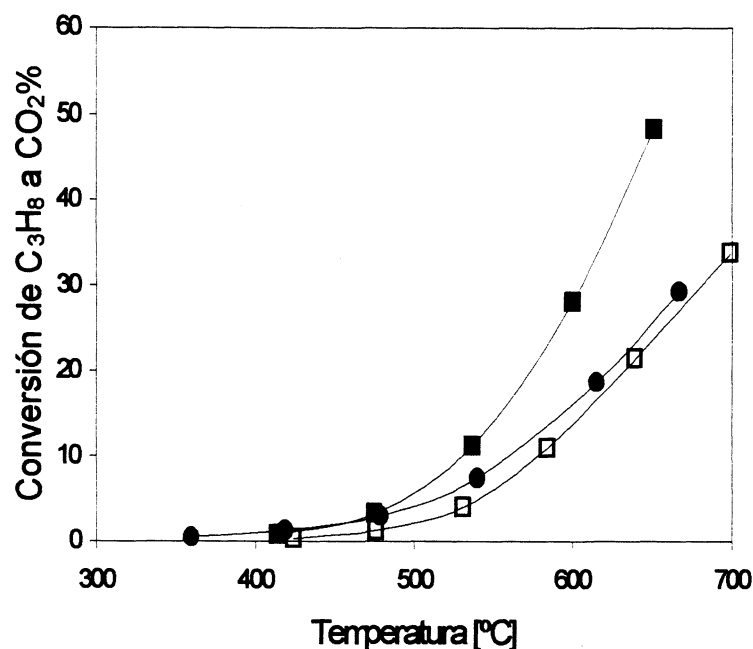
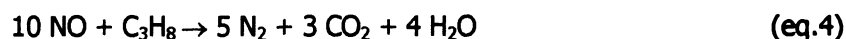


Figura 2 Influencia del método de preparación en la combustión secundaria de propano.  
(■) Co1.5Al1000, (□) Co1.5Al1000(nitrato), (●) Co1.5Al1000 (acetato)

### 8.3.2. Influencia del contenido de oxígeno en la actividad del catalizador Co1.5Al1000 para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> con propano.

Para analizar la influencia del contenido de oxígeno en la corriente de alimentación se realizaron las medidas catalíticas con concentración variable de oxígeno. Las concentraciones de los gases que alimentaron al reactor fueron las siguientes: 2000 ppm de propano, 1500 ppm de NO y concentración variable de oxígeno ( 0-8%).

En la figura 3 se muestra la conversión de NO a N<sub>2</sub> que presenta el catalizador Co1.5Al1000 en el rango de temperatura estudiado (300-700°C). Cuando la reacción de reducción de NO con propano ocurre sin oxígeno lo hace según la siguiente reacción:



El catalizador presenta actividad para la reacción de reducción del óxido nítrico con y sin oxígeno. El efecto del oxígeno es muy importante ya que acelera la reacción de reducción de NO a

N<sub>2</sub> en todo el rango de concentración estudiado (0,6% a 8% de oxígeno). Por ejemplo, a 550° la conversión de NO sin oxígeno es de 3% mientras que para una concentración de oxígeno de 8% la conversión es de aproximadamente 60%.

Al analizar los gráficos de conversión de NO a N<sub>2</sub> vs temperatura se puede observar que algunas curvas pasan por máximos de conversión y otras no siguen este comportamiento, Las curvas obtenidas con concentración de oxígeno menor o igual que 0.8% no pasan por un valor máximo y si lo hacen las curvas halladas para concentraciones mayores. Las curvas de los resultados obtenidos en presencia de 2 % y 8% de oxígeno alcanzan un valor máximo alrededor de los 550°C.

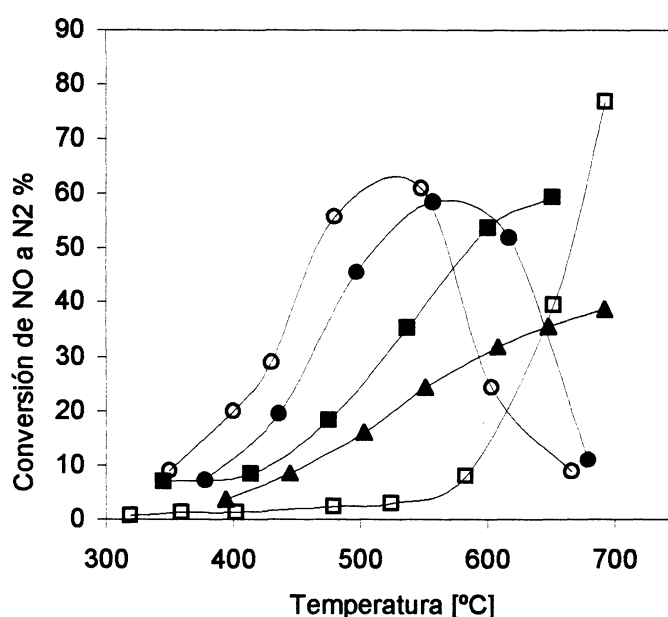


Figura 3 Conversiones de NO a N<sub>2</sub> con las siguientes concentraciones % de O<sub>2</sub>: ○ 8, ● 2, ■ 0.8, ▲ 0.61 y □ 0; 1500 ppm de NO y 2000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

En la Tabla 2 se encuentran valores de máxima conversión de NO a N<sub>2</sub> obtenidos del gráfico de conversión en función de la temperatura.

Al aumentar el porcentaje de oxígeno en la alimentación de 0,8 a 8% se puede observar (Tabla 1) que si bien la máxima conversión de NO a N<sub>2</sub> se mantiene en valores aproximadamente iguales ( $\approx 60\%$ ) la temperatura a la cual se obtiene esta conversión es considerablemente menor, aproximadamente 100°C menor.

Tabla 2. Influencia de la presión parcial de oxígeno.

Concentración %de O <sub>2</sub>	Máxima Conversión % de NO a N <sub>2</sub>	T[°C] del máximo.
0.38	25	670
0.61	38.6	692
0.8	59	651
2	58.4	557
8	60.8	548

Tal como se mencionara en la búsqueda bibliográfica, existe algún consenso en decir que el paso inicial para la reducción de NO es la oxidación catalítica del NO a NO<sub>2</sub> y este NO<sub>2</sub>, el cual puede estar adsorbido en la superficie catalítica, es el que reacciona con el propano dando N<sub>2</sub>. La oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se favorece con el aumento de la presión parcial de oxígeno y consecuentemente se incrementa la velocidad de generación de N<sub>2</sub> (8-14).

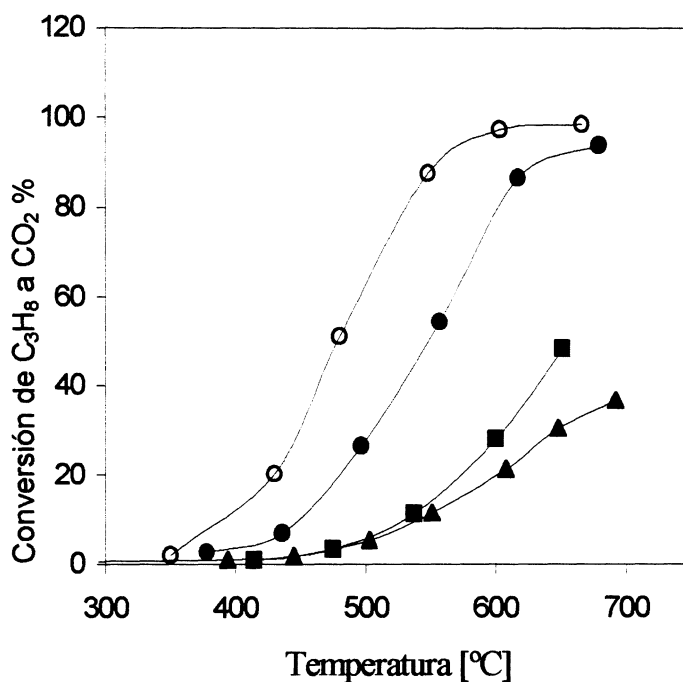


Figura 4 Conversiones de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a CO<sub>2</sub>: con las siguientes concentraciones % de O<sub>2</sub>: ○ 8, ● 2, ■ 0.8 y ▲ 0.6; 1500 ppm de NO y 2000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Cuando se estudia la reducción de NO en ausencia de oxígeno se puede observar que la conversión de NO a  $N_2$  es muy baja hasta aproximadamente los  $600^\circ\text{C}$ , a partir de esta temperatura la conversión curva crece abruptamente. La reducción de NO sin la presencia del oxígeno requiere 230 grados más de temperatura que la experiencia con 8% de oxígeno para lograr una conversión del orden del 10%, alcanzando una conversión del 77% a los  $690^\circ\text{C}$ . La reducción de NO con propano sin oxígeno tiene lugar a temperaturas muy altas. Similares resultados hallaron Meunier et al. utilizando un catalizador de bajo contenido de plata soportado sobre alúmina utilizando propano como gas reductor. (14). Esto se debe probablemente a un cambio en el mecanismo de reacción, se podría suponer que a temperaturas muy altas se da una adsorción disociativa de las moléculas de NO.

La Figura 4 presenta los resultados de la conversión de propano a  $\text{CO}_2$  producido únicamente por la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo (eq. 3) que ocurre en paralelo con la reacción de reducción de NO a nitrógeno.

Del análisis de los datos obtenidos se puede extraer que la conversión de propano a  $\text{CO}_2$  en presencia de NO está notablemente afectada por la presencia de oxígeno. Al aumentar la concentración de oxígeno en la alimentación aumenta la combustión en todo el rango de temperatura ensayado ( $200\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Al aumentar la concentración de oxígeno en un orden de magnitud, de 0.8 a 8% la conversión de propano aumenta del 12% al 87% a los  $550^\circ\text{C}$ .

El incremento de la concentración de oxígeno además de aumentar la conversión de NO a  $N_2$ , disminuye la temperatura a la cual la conversión es máxima. Así por ejemplo para 8% de oxígeno el máximo de conversión se logra a los  $580^\circ\text{C}$ , mientras que para 0,6% de oxígeno no se logra el máximo de conversión dentro del rango de temperatura estudiado. El incremento de la concentración de oxígeno acelera la velocidad de la reacción de combustión (eq.3) haciendo que la reacción principal (eq. 1) sea afectada con mayor grado a menor temperatura.

Los resultados obtenidos utilizando una alimentación del 8% de oxígeno muestran que a  $550^\circ\text{C}$  la conversión de NO a  $N_2$  es de 60% y la conversión de propano a  $\text{CO}_2$  por la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo es de 87,6%. Así de las 2000 ppm de propano alimentadas se consumen 1752 ppm en la combustión quedando disponibles 248 ppm para la reducción del hidrocarburo. Según la estequiometría de la reacción (eq. 1) con 248 ppm de propano se podría llegar a reducir a 1240 ppm de  $\text{NO}_2$ , lo que significaría una conversión teórica de 82 %. El valor experimental es de 60% esto indica que para esta temperatura la reacción (Eq. 1b) no es total. En cambio si analizamos resultados obtenidos a los  $670^\circ\text{C}$ , la conversión de propano por la reacción de combustión es de 98,4%, queda un remanente de 1,6% de propano lo que significa 32 ppm disponibles para la reducción de 160 ppm de óxido nítrico, entonces la conversión máxima que se podría obtener con el propano remanente sería del 11% y la experimental es del

9%. Resultados similares se obtienen analizando la experiencia a 600°C. La disminución de la conversión de NO a partir de los 600°C se debe a la falta de hidrocarburo para la reducción.

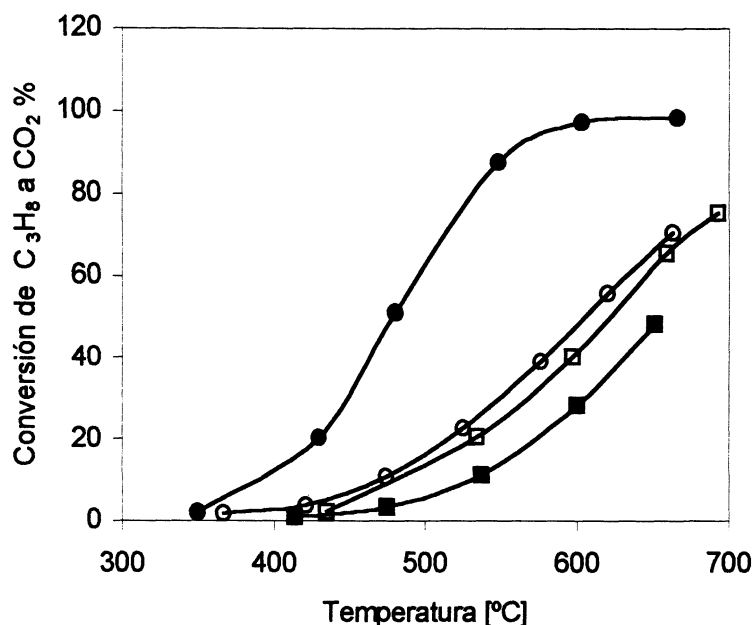


Figura 5. Influencia de la presión parcial de NO en la conversión de propano a CO<sub>2</sub>. En presencia de NO: (■) 0.8% de oxígeno, (●) 8% de oxígeno. Los correspondientes símbolos abiertos corresponden las combustiones en ausencia de NO.

La figura 5 muestra la influencia de la presencia de NO en la conversión de propano a CO<sub>2</sub> para la reacción de combustión en presencia y ausencia de óxido nítrico, es decir para la combustión secundaria y para la combustión independiente. Los contenidos de oxígeno utilizados fueron de 0.8 y 8%, la alimentación contiene la misma concentración de propano utilizada para la reacción de reducción, 2000 ppm y helio para balance. Como se puede observar la combustión en presencia de NO, cuando la concentración de oxígeno es del 8 % es más rápida que la combustión independiente. Por ejemplo cuando la temperatura de reacción es de 600°C la conversión de propano a CO<sub>2</sub> para la combustión en ausencia de óxido nítrico es del 50% y en presencia del óxido de nitrógeno la conversión propano se duplica (97%). Cuando la concentración de oxígeno utilizada es del 0,8% esta diferencia no es tan marcada, es más, la combustión en presencia de NO es ligeramente inferior a la combustión independiente.

con propano

## Conclusiones

El catalizador de cobalto soportado sobre alúmina y calcinado a temperatura elevada es activo para la reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando propano como agente reductor. Además, presenta la ventaja de incrementar la velocidad de reducción del NO con el incremento de concentración de

oxígeno. En el rango de concentraciones de oxígeno utilizado, se observa un incremento de conversión de NO a N<sub>2</sub> de un orden de magnitud.

Resulta interesante recalcar la diferencia fundamental del comportamiento de metano y propano frente al oxígeno. Utilizando metano como agente reductor en ambientes con altos contenidos de oxígeno (8%) la conversión de NO disminuye respecto a la obtenida cuando se utilizan concentraciones menores (0.8%). En cambio al utilizar propano como agente reductor se observa que la velocidad de la reacción de reducción aumenta con el aumento de oxígeno. Si bien los dos hidrocarburos tienen competencia de la reacción de combustión paralela parece que el equilibrio NO-NO<sub>2</sub> está mucho más favorecido cuando se utiliza propano, porque la reacción de reducción ocurre a menor temperatura.

### Referencias

- 1- T. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 9 (1991) 91
- 2- H. Hamada, *Catal. Today* 22 (1994) 21
- 3- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 26, 173 (2000).
- 4- M. C. Kung and H. H. Kung, *Topics in Catal.* 10, 21 (2001).
- 5- J. Y. Yan, M. C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, *J. Catal.* 175, 294 (1998).
- 6- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 26, 173 (2000)
- 7- F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa 1997.
- 8- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal. B* 75, L1 (1991).
- 9- H. Hamada, *Catal. Today* 22, 21 (1994).
- 10- N. Okazaki, Y. Katoh, Y. Shiina, A. Tada, and M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 889 (1997).
- 12- K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B* 18, 163 (1998).
- 13- L. Chen, T. Horiuchi and T. Mori, *Catal. Lett.* 60, 237(1999).
- 14- F. C. Meunier, J. R. H. Ross, *Appl. Catal. B* 24, 23 (2000).

## CAPITULO 9

### CATALIZADORES DE COBALTO SOPORTADO SOBRE OXIDO DE ZIRCONIO

#### 9.1 Conceptos generales

En los capítulos precedentes se hizo referencia a la utilización de diversos óxidos como soportes catalíticos para la reacción de eliminación de óxidos de nitrógeno mediante el empleo de hidrocarburos livianos como reductores en presencia de oxígeno, proceso denominado reducción catalítica selectiva (HC-SCR) (1,2).

En tal sentido se profundizó el estudio de  $\gamma$ -alúmina como soporte, haciendo mención al estudio y aplicación de otros sistemas oxídicos como soportes del catalizador. Existe abundante información en la literatura referida a catalizadores basados en tales sistemas, los que presentan una variada composición y estructura: desde óxidos binarios y mezcla de los mismos tales como  $ZrO_2-TiO_2$ ,  $ZrO_2-NiO$  hasta alúmino-silicatos tales como arcillas y zeolitas, incluyendo también diversos óxidos mixtos (3-6).

Habiendo analizado el sistema catalítico  $Co/Al_2O_3$ , se seleccionó la zirconia como otro soporte oxídico, con el objetivo de lograr formular catalizadores que presenten elevada actividad y estabilidad en las condiciones experimentales que deben ser utilizados para remover el NO de los gases emitidos en la combustión de fuentes fijas y móviles. El  $ZrO_2$ , presenta una estructura cristalina enteramente diferente al  $\gamma-Al_2O_3$ , estudiado precedentemente. Ambas especies presentan ordenamientos cristalinos diferentes. Mientras la  $\gamma-Al_2O_3$  es una estructura tipo espinela con defectos y vacancias catiónicas y aniónicas, derivada de un empaquetamiento cúbico compacto de aniones (21 1/3 átomos de Al dispuestos al azar en las 16 posiciones octaédricas y 8 tetraédricas), la zirconia es una estructura tipo fluorita, que básicamente se caracteriza por un empaquetamiento cúbico compacto de cationes, donde los huecos tetraédricos se encuentran ocupados en su totalidad por los aniones (7). No obstante las diferencias reticulares, ambas especies presentan características ácido-base de superficie (acidez tipo Brønsted y Lewis) que resultan, en general, técnicamente importantes, en especial en el campo de la catálisis. En particular, todos los catalizadores activos en la reacción de HC-SCR presentan acidez superficial, como fuera comentado en capítulos anteriores. Dentro de los sistemas oxídicos, la zirconia presenta características ácidas intermedias entre las observadas en zeolitas (Ej HZSM5) y las correspondientes a los sistemas de óxidos tipo MO (M=Mg, Ca). Asimismo, se han reportado experiencias tendientes a modificar la acidez del sistema oxídico mediante el agregado de promotores. El efecto promotor de la acidez sobre la velocidad de reacción y la selectividad para la SCR de NO ha sido reportada por numerosos autores. Los sitios ácidos son aquellos en los que se produce la adsorción y activación del hidrocarburo (8-9)

Desde el punto de vista estructural, el polimorfismo del  $ZrO_2$  presenta varios puntos de interés. La forma normal perteneciente al sistema cristalino monoclinico, corresponde a la especie mineral denominada baddeleyita. Esta cambia a  $\sim 1100^\circ C$  a la forma tetragonal (de alta temperatura) y a  $\sim 2300^\circ C$  a una forma cúbica (estructura tipo fluorita, mostrada en la lámina 1, figura 1). Existe también una forma ortorrómbica, también asociada a la red de fluorita, forma cristalina que no tiene demasiada importancia tecnológica (10).

La baddeleyita cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ , con parámetros de celda  $a = 5.1454 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2075 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.3107 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.23^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 140.46 \text{ \AA}^3$ . El  $Zr(IV)$  se encuentra coordinado por siete átomos de oxígeno, los cuales, a su vez, se encuentran 3- y 4-coordinados por cationes. Los iones  $O^{2-}$  3-coordinados ( $O_1$  en la figura 2) tienen una disposición prácticamente coplanaria de vecinos  $Zr(IV)$  (distancias de enlace  $Zr-O = 2.07 \text{ \AA}$ ), con ángulos de enlaces de  $104$ ,  $109$  y  $143^\circ$ , mientras que los restantes iones óxido ( $O_2$ ) tienen cuatro vecinos en una disposición tetraédrica a una distancia media de  $2.21 \text{ \AA}$ . Todos los ángulos de enlace se hallan dentro de un intervalo de  $100-108^\circ$ , excepto uno ( $134^\circ$ ). En la figura 2 se muestra en forma idealizada el grupo de coordinación 7 del  $Zr(IV)$ ; el oxígeno vecino más alejado se encuentra a una distancia de  $3.58 \text{ \AA}$  por lo que el grupo de coordinación 7 está bien definido.

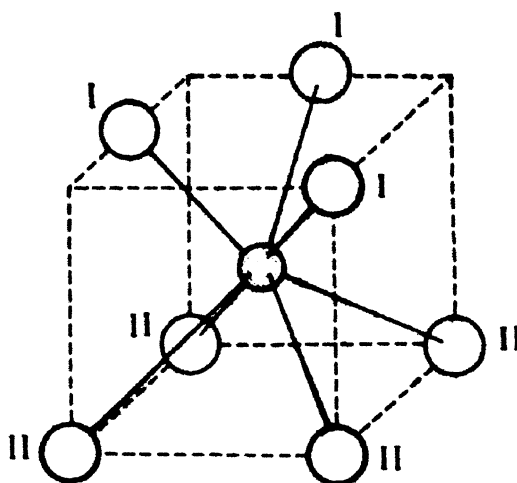


Figura 2: Coordinación del  $Zr(IV)$  en el  $ZrO_2$  monoclinico (idealizada).

La red tetragonal de la zirconia presenta las siguientes características cristalográficas:  $a = 3.598 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.152 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $P4_2/mmc$  (PDF 881007). A diferencia de la red monoclinica, en la tetragonal el cation  $Zr(IV)$  se encuentra coordinado en forma distorsionada de modo que, de los 8 oxígenos que coordinan al  $Zr$  en la fluorita cúbica (forma estable de mayor temperatura, PDF 87-0971) existen dos grupos de 4 átomos de oxígeno a  $2.065 \text{ \AA}$  y  $2.455 \text{ \AA}$  respectivamente. Esta disposición distorsionada se asemeja a la observada en el  $ZrSiO_4$  (especie mineral zircón), generada a



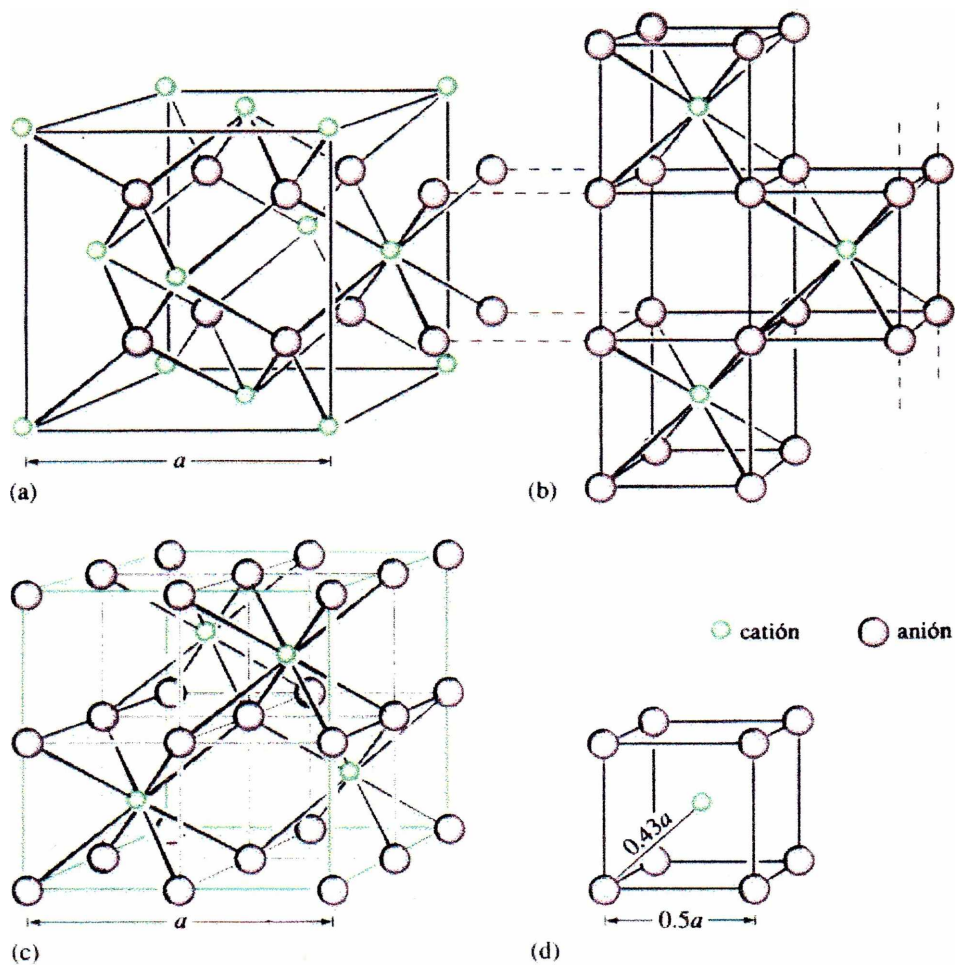


Figura 1. Estructura cristalina de la Fluorita. a) celda unitaria como ordenamiento ecc de cationes. b) y c) La misma estructura dibujada como empaquetamiento cúbico primitivo de aniones. En la figura c) la celda unitaria está marcada con un contorno coloreado. d) relación entre las dimensiones de la celda unitaria y el cubo primitivo de aniones ( el octante).

partir del reemplazo sistemático de un átomo de Zr(IV) por un Si(IV) de radio considerablemente menor. Tanto las formas tetragonal como monocónica guardan una estrecha relación estructural con la fluorita ( $a_{\text{zirconia(cúbica)}} = 5.128 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{fluorita}} = 5.471 \text{ \AA}$ ), observándose que la distribución u ordenamiento catiónico no se ve afectada en ninguno de todos los polimorfos conocidos.

Estudios teóricos acerca de las densidades catiónicas en los diferentes planos de las redes monocónica y tetragonal (11-12) muestran que el plano preferencialmente expuesto en la celda tetragonal es el [111] mientras que en la celda monocónica los planos más frecuentemente expuestos son los [111] y [-111].

La figura 3 muestra el ordenamiento catiónico (habiéndose omitido los oxígenos) en los diferentes planos de las dos formas polimórficas de la zirconia. Los valores de densidad de Zr(IV) expresada como átomos por  $\text{nm}^2$  reportados en literatura (13) son 8,1 y 9 para los planos [111] y [-111] de la red monocónica y de 6,5 y 5,3 para los planos [111] y [101] de la celda tetragonal respectivamente. Los mismos autores establecen un paralelismo entre la densidad catiónica y la densidad de sitios ácidos superficiales, concluyendo que la forma monocónica presenta una mayor concentración de sitios ácidos. Obviamente, éstos valores están relacionados con las vacancias de oxígeno generadas por la transformación de fase con el incremento de temperatura, a partir de una estructura ideal de fluorita.

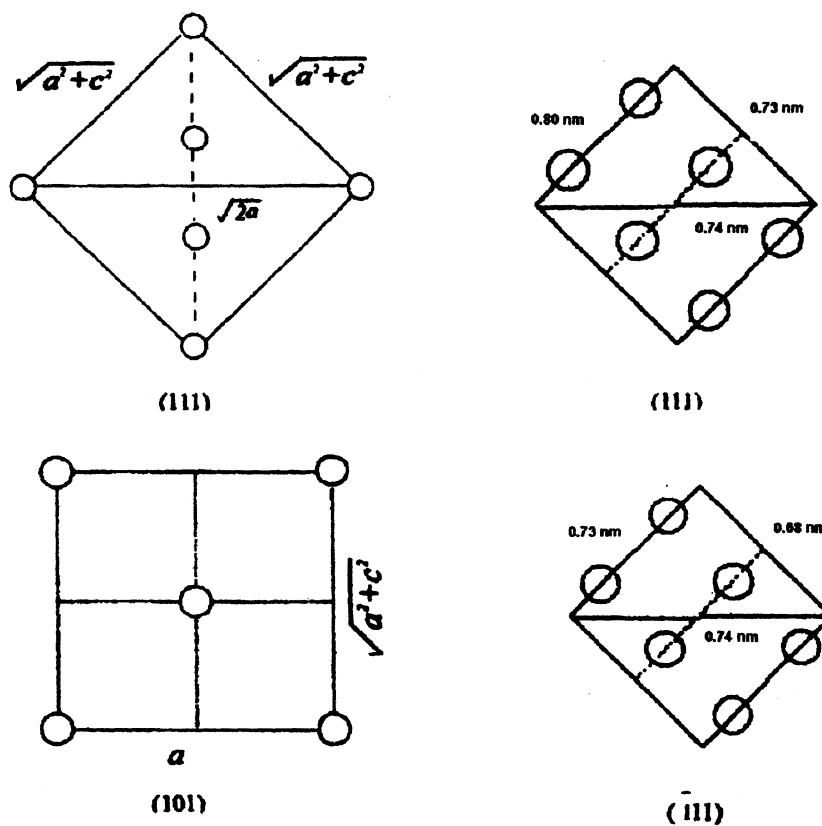


Figura 3: Ordenamiento catiónico de las formas tetragonal y monocónica (derecha).

Si bien la transformación monoclinica-tetragonal es reversible, el enfriamiento de la forma tetragonal ocurre con un largo proceso de histéresis, de modo que si bien el cambio de fase monoclinica-tetragonal se observa a 1100°C, el proceso reversible ocurre entre 850 y 1000°C. Existe una fase tetragonal metaestable (que denominaremos de baja temperatura para diferenciarla de la anterior), que puede obtenerse si la zirconia es preparada por precipitación de soluciones conteniendo tanto Zr(IV) como otras especies catiónicas (eventualmente aniónicas) bi o trivalentes, preferentemente de radio iónico grande, tales como Ca, Y y lantánidos. Asimismo, se ha reportado la formación de zirconia tetragonal de baja temperatura a partir de la presencia en la solución de partida precursora del  $ZrO_2$ , de contenidos relativamente bajos de iones monovalentes como potasio y sodio. En todos esos casos se forman estructuras del tipo fluorita deficientes de aniones (no estequiométricas), denominadas genéricamente zirconias estabilizadas tetragonalmente, con un ordenamiento catiónico inalterado, similar al observado en la estructura típica de fluorita. La no estequiometría de esta forma tetragonal metaestable, a partir de la deficiencia de oxígenos (provocada por la incorporación de cationes de menor carga) lleva a una disminución de la coordinación del Zr. La naturaleza de los defectos en estructuras tipo fluorita se encuentran asociadas a un estrecho encadenamiento de vacancias en la dirección de la diagonal del cubo, coincidente con el plano [111]. La coordinación del catión central es seis y dicho catión se encuentra rodeado por seiscientos cationes más cercanos. Este tipo de aglomerados o "clusters con defectos" se denominan a menudo clusters tipo Bevan (14). La  $ZrO_2$  estabilizada con  $Y_2O_3$  parece ser un ejemplo de tal tipo de defectos. Dado que los mismos se dan a lo largo de la diagonal del cubo, existen geoméricamente cuatro orientaciones diferentes pero equivalentes que pueden ser acomodadas fácilmente en una estructura cúbica tipo fluorita y que son responsables del amplio rango de estabilidad de las llamadas fases  $\alpha$  ( $MO_{1.7}-MO_2$ ) (15).

El efecto de los iones alcalinos en la estabilización de la fase tetragonal parece estar relacionada más efectivamente con un efecto del pH y con el proceso de digestión del promotor  $ZrO_2$  en  $H_2O$  obtenido de la hidrólisis del haluro de zirconio u oxiclورو de producto de partida para la obtención del óxido de zirconio, en un medio de NaOH o KOH (16). Tanto la polimerización del promotor, vía "oxolation" mediante la participación de grupos OH unidos a dos especies zirconio, como la incorporación de iones Na o K (preferentemente Na), en un medio de pH cercano a 14 y con un tiempo de digestión elevado, conduce a la estabilización de la fase tetragonal. Se ha sugerido que la incorporación de los cationes monovalentes ocurre a nivel superficial, favorecida por la elevada área superficial del promotor ( $\sim 200m^2/g$ ) en esas condiciones experimentales. En tal sentido, se han reportado valores de 0,065-0,18 átomos de Na por  $10^{15}$  átomos de zirconio por  $cm^2$  de superficie (16). En esas condiciones, el rango de estabilidad de la fase tetragonal se ve incrementado hasta  $\sim 1000^\circ C$ , mostrando la particularidad de mantener elevada el área superficial, aún a esa temperatura. Estos aspectos soportan las ideas de Garvie (17-18), quien propuso que la fase tetragonal metaestable depende directamente del tamaño cristalino y que no puede existir para valores mayores de 30 nm. Valores superiores implicarían una reducción de la energía de red la que

compensaría el incremento en la energía superficial, balance que facilitaría la transformación a la fase monoclinica.

La zirconia ha sido extensamente utilizada como sistema catalítico para diversas reacciones (síntesis de cetonas, síntesis de olefinas a partir de alcoholes, combustión de soot, combustión de metano). La presencia de aditivos o promotores catiónicos al sistema  $ZrO_2$  ha incrementado notablemente la actividad catalítica del sistema (preferentemente metales de transición) (19). La zirconia permite no solo la incorporación de especies catiónicas sino también de aniones, marcando así algunas diferencias con el sistema estudiado en el capítulo 4, 5 y 6. Al describir las fases óxido de aluminio y óxido de zirconio surgen claramente las diferencias estructurales que, en presencia del dopante, definen la actividad catalítica en ambos casos.

En relación a la acción de los aniones incorporados, se ha reportado acerca del rol de carbonatos, heptamolibdatos y particularmente sulfatos sobre la actividad catalítica del sistema para numerosas reacciones incluyendo la reacción de reducción de NO (20), proceso que probablemente se muestra beneficiado por una estabilización del área superficial (21-23). La presencia del  $SO_4^-$  conduce a un sistema catalítico de características superácidas, cuya acidez es de una magnitud  $\sim 10^4$  veces mayor que la del  $H_2SO_4$  puro (24). Si bien el mecanismo del incremento de la fuerza ácida se encuentra aún en discusión se ha postulado la existencia de especies sulfato de superficie mono y polidentadas, así como de sulfatos poliméricos responsables de ambos tipos de acidez (Lewis y Brønsted).

En los materiales zeolíticos también se encuentra la presencia de estos dos tipos de sitios ácidos y se atribuye a ellos participación en el mecanismo de reacción que conduce a la reducción de NO a  $N_2$  (25-26)

Por otro lado, la incorporación de cationes, facilitada por las características estructurales de la red de  $ZrO_2$ , proporciona la posibilidad de modificar, no sólo las propiedades ácido base del sistema sino también las propiedades redox del mismo, sobre todo considerando que la acidez no es el único factor determinante de la actividad.

En este sentido, en el capítulo 2 se ha hecho referencia al mecanismo bifuncional propuesto, atribuyendo al sitio metálico la responsabilidad de la oxidación catalítica del NO a  $NO_2$  (27-28) y al sitio ácido la adsorción y activación del hidrocarburo. Como en todo sistema catalítico el metal incorporado debe encontrarse distribuido en forma dispersa en la superficie del soporte. En los capítulos correspondientes a los catalizadores del tipo  $Co/Al_2O_3$  se ha hecho explícita referencia al efecto negativo de la baja dispersión metálica del cobalto, porque ello conduce a la formación de óxido de cobalto segregado y esta fase acelera la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo (29), compitiendo con la reacción principal de reducción de NO.

Entre los metales de transición más estudiados como dopantes de la zirconia se encuentran el cobre, la plata y metales nobles como el platino, el rodio y el paladio, y más recientemente al cobalto.

En la búsqueda realizada no se ha encontrado información referida a los efectos fisicoquímicos y estructurales derivados de la incorporación del cobalto en el sistema oxidico. El empleo de sistemas zeolíticos intercambiados con cobalto como catalizadores para la reducción de NO<sub>x</sub> mediante el uso de hidrocarburos como agentes reductores ha sido extensamente reportado, resultando materiales particularmente activos (30-32). Si bien el cobalto soportado en entornos oxidicos no zeolíticos resultó ser también activo, como se desarrolló detalladamente en el capítulo referido al sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existen también trabajos referidos a la aplicación de catalizadores soportados sobre zirconia (33-36).

Como es conocido, la naturaleza fisicoquímica de las fases de cobalto depende fuertemente del soporte y del método de preparación del catalizador. En este aspecto, la concentración del metal es una de las variables operativas importantes dado que un incremento en la carga metálica puede conducir a la formación de fases activas para la reacción secundaria de oxidación del hidrocarburo y consecuentemente a una disminución de la actividad para la reducción de NO. Asimismo, la naturaleza de los sitios metálicos depende de la interacción metal-soporte, incluyendo el estado de oxidación del metal y su coordinación. Algunas de estas propiedades pueden ponerse de manifiesto analizando la reducibilidad del catalizador.

El presente capítulo está dirigido al estudio del sistema Co/ZrO<sub>2</sub> como catalizador de la reacción de reducción de NO<sub>x</sub> empleando un hidrocarburo saturado, propano, como reductor en presencia de oxígeno. A tal efecto se procedió a la preparación del catalizador según diferentes métodos, así como a la caracterización del material obtenido durante las etapas de preparación, enfatizando el análisis de las características estructurales del soporte y de las propiedades fisicoquímicas de la especie de cobalto activa.

Sobre las muestras obtenidas se realizaron los ensayos de actividad, como se detallará oportunamente y los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en el capítulo 8, analizando las ventajas y desventajas de ambos sistemas.

## **9.2. Preparación de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio.**

El precursor ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O fue obtenido por hidrólisis de cloruro de zirconilo, ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (Fluka), mediante el agregado de la cantidad de hidróxido de amonio necesaria para alcanzar pH=10. El producto de hidrólisis fue filtrado y lavado hasta la no- identificación de ion cloruro en el agua de lavado. Finalmente el material fue secado a 100°C durante 24 hs.

El agregado de Co se llevó a cabo siguiendo dos métodos de impregnación:

El primer método consistió en la impregnación del precursor (ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O) con soluciones acuosas de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, empleando un equipo rotavapor a temperatura ambiente durante 6 hs. Las soluciones impregnantes fueron seleccionadas de modo de lograr catalizadores con concentraciones

nominales de 0.2 y 2 g de cobalto cada 100 g de catalizador. Luego de la impregnación los materiales fueron secados a 100 °C y calcinados a 600 °C durante 2 hs.

El segundo tratamiento consistió en la impregnación de la sal de cobalto, en medio amoniacal, sobre el óxido de zirconio obtenido por calcinación del hidróxido de circonio a 600°C durante dos horas. De éste modo el soporte de  $ZrO_2$ , presenta una estructura cristalina mayoritariamente monoclinica. La suspensión del óxido cristalino  $ZrO_2$  en la solución impregnante de  $Co(NO_3)_2$  en medio amoniacal fue sometida a agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 4 hs. La concentración nominal resultante de la isoterma de adsorción para este catalizador fue de 0.2. Luego de la impregnación el material fue lavado y secado a 100°C y posteriormente calcinado a 600°C durante 2 hs.

Los catalizadores obtenidos por la primera vía de impregnación fueron identificados como  $Co(0.2)/ZrO_2$  (rotavap) y  $Co(2)/ZrO_2$  (rotavap), donde 0.2 y 2 son los porcentajes de cobalto nominales y catalizador obtenido por la segunda vía de impregnación fue identificado como  $Co(0.2)/ZrO_2$  (monocl), donde 0.2 y 2 son los porcentajes de cobalto nominales.

### 9.3 Caracterización de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio

Tanto los precursores como los catalizadores fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante las siguientes técnicas de análisis: espectroscopía de absorción atómica, difracción por RX , espectroscopía de reflectancia difusa-UV-visible , espectroscopía FTIR, microscopía de barrido electrónico con analizador EDAX. Asimismo, se realizaron medidas de análisis térmicos (TGA, DSC, TPR ) y texturales (BET).

#### 9.3.1. Análisis químicos y texturales.

La Tabla 1 muestra los resultados del área específica de los materiales catalíticos obtenidos mediante los dos métodos de preparación mencionados así como el contenido nominal de cobalto y el contenido de cobalto determinado por AAS.

Los materiales catalíticos preparados por impregnación del hidróxido de zirconio mediante la técnica de rotavapor,  $Co(0.2)/ZrO_2$ (rotavap) y  $Co(2)/ZrO_2$  (rotavap), tienen un área superficial similar a la del hidróxido de circonio calcinado a la misma temperatura ( $ZrO_2$  monoclinico) y mayor que la del catalizador preparado por impregnación del óxido de zirconio previamente calcinado a 600°C  $Co(0.2)/ZrO_2$ (monocl).

Tabla 1: Contenidos de Co ( expresado en g Co/100 g de catalizador) y áreas superficiales (en  $m^2/g$ ) de los materiales estudiados

Material	Cobalto (g%) (AAS)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
ZrO <sub>2</sub>	-	49.5
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	0.20	50.1
Co(2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	2.10	48.0
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)	0.18	35.1

La diferencia entre el área del catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (monocl.) y los restantes catalizadores es atribuida a doble tratamiento térmico al que fue sometido, previo a la impregnación para la obtención de la zirconia monoclinica y posterior a la impregnación con la sal de cobalto.

Con el objeto de analizar los cambios texturales operados durante las reacciones catalíticas, reducción de NO en presencia y ausencia de vapor de agua, en la Tabla 2 se muestran, comparativamente, los resultados del área superficial del soporte (ZrO<sub>2</sub>) y del catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.) antes de ser utilizados en el reactor y con posterioridad a su utilización en el ensayo catalítico. Estos últimos son identificados como ZrO<sub>2</sub><sub>post</sub> y Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.)<sub>post</sub>.

Es evidente que todo tipo de tratamiento que implique una temperatura del orden de 600°C conduce al sinterizado del soporte, cuya área superficial disminuyen estos casos desde 49.5 a 33-35  $m^2/g$  . Es decir que el soporte sinteriza tanto durante la calcinación posterior a la impregnación como en el transcurso de la reacción. Por otro lado, el área superficial del catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.)no sufre modificaciones apreciables, presentando áreas comparables ya sea catalizador fresco, como tratado en atmósferas húmeda y seca.

Tabla 2: Areas superficiales de los materiales catalíticos empleados

Material	Tratamiento	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
ZrO <sub>2</sub>	Fresco	49.5
ZrO <sub>2</sub> <sub>post</sub>	Post reacción en atmósfera húmeda	33
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)	Fresco	35
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.) <sub>post</sub>	Post reacción en atmósfera seca	33
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.) <sub>post</sub>	Post reacción en atmósfera húmeda	34

### 9.3.2 Análisis estructural

Tal como fue mencionado la zirconia puede existir en las formas monoclinica, tetragonal, ortorómbica y cúbica (todas derivadas de la estructura de fluorita). La forma polimórfica monoclinica comúnmente baddeleyita, es estable hasta los 1100 °C transformando a la forma tetragonal. Esta última transforma nuevamente a la monoclinica por enfriamiento en un rango de temperatura de 1000 y 800° C. El interesante polimorfismo del  $ZrO_2$  se pone claramente de manifiesto en la estabilización de la fase tetragonal de baja temperatura cuando este óxido es dopado con cationes y eventualmente con aniones dependiendo asimismo de las condiciones experimentales de cristalización. La fase tetragonal no-estequiométrica es una estructura de fluorita distorsionada que usualmente se caracteriza por presentar una alta área superficial y una buena estabilidad térmica, si bien en el presente estudio no se ha observado que se cumpla el primer aspecto, no obstante la indudable identificación de esa fase mediante difracción por rayos X.. Existe un gran número de hipótesis acerca del mecanismo de transformación tetragonal metaestable  $\rightarrow$  monoclinica. Algunos autores sugieren que la existencia de sitios superficiales aniónicos juegan un rol muy importante en la cinética del proceso. Otros sugieren que la formación de vacancias de oxígeno con electrones atrapados estabilizan la fase metaestable. En tal caso la formación de especies  $Zr(III)$ , o vacancias de oxígeno, generados a partir de la fase coloidal de la zirconia conduce a una estructura con defectos responsables de la estabilización. Otros factores, como el efecto del pH han sido también analizados en el proceso de estabilización. A pH alto (22-24) el gel tiene una energía superficial elevada de modo que los cristales obtenidos a partir de la coprecipitación de zirconia en medio de NaOH o KOH conducen a la estructura tetragonal. Los iones sodio y potasio adsorbidos durante el proceso de digestión afectan la coalescencia de la partículas en suspensión formando una disposición porosa que se mantiene aún después de la formación de fase cristalina.

Como fue comentado, la literatura presenta abundante información referida a la estabilización por efecto de la incorporación de cationes de di y trivalentes tales como Ca(II), Mg(II), Y(III), La(III), etc. (37-38). El mecanismo que conduce a la estabilización de la fase tetragonal estaría vinculado a la formación de una capa oxidica de dopante, de naturaleza oxidica, sobre la superficie del precursor. Esta capa retarda el proceso de transformación a fase monoclinica durante la calcinación y sinterizado de los núcleos de cristalización (22). Sin embargo, parece existir un valor umbral que condiciona la dispersión superficial: superado el mismo se produce la formación de fases segregadas que pueden alterar la efectividad del sistema catalítico.

La tabla 3 muestra las fases cristalinas mayoritarias de los catalizadores estudiados. Se ha incluido con fines comparativos el valor correspondiente al óxido de zirconio puro obtenido en similares condiciones experimentales.



Tabla 3. Fase cristalina predominante en los catalizadores

Catalizadores	Fase mayoritaria por DRX	Cuantificación de fase monoclinica
ZrO <sub>2</sub> (puro)	Monocl>>tet.	84%
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Mon = Tet	68%
Co(2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Tet	25%
Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)	Mon	89%

El tratamiento semicuantitativo de DRX para la estimación de los tipos estructurales de zirconio en las muestras estudiadas se realizó en base al método establecido por Garvie y colaboradores (38) y que fuera posteriormente modificado por Su y colaboradores (39). La cantidad relativa de las fases depende del método de preparación del catalizador. La estructura de las fases corresponde a las fichas de identificación por DRX de PDF 88-1007 para la forma tetragonal y PDF 86-1451 para la forma monoclinica respectivamente.

De los datos presentados en la tabla 3 se observa que los materiales preparados por impregnación del ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O tienen estructura preferentemente tetragonal, mientras que el ZrO<sub>2</sub>, sin dopar, presenta estructura mayoritariamente monoclinica. Si bien ambas estructuras guardan una estrecha relación con la estructura de la fluorita, empaquetamiento cúbico compacto de cationes donde todos los huecos tetraédricos se encuentran ocupados por aniones, la presencia de cobalto genera un desorden a partir de vacancias aniónicas dando lugar a una estructura tipo fluorita deficiente de aniones. Los clusters de defectos en la estructura no-estequiométrica MO<sub>2-x</sub> corresponde a vacancias ordenadas a lo largo del plano [111]. Por consiguiente la coordinación catiónica es disminuida a seis. La naturaleza del catión huésped afecta la geometría de los clusters. La cantidad relativa de fase tetragonal estabilizada depende de la magnitud de la sustitución catiónica. Cabe aclarar que en todos los casos el ordenamiento catiónico permanece inalterado resultando virtualmente idéntico al presentado por la estructura típica de fluorita. El marcado efecto local observado en los sistemas Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> y CaO-ZrO<sub>2</sub> no sólo debe atribuirse al modelo de vacancias aniónicas sino también a la posible formación de superestructuras ordenadas locales (microdominios) (15). Los valores de los radios iónicos del Y(III) y del Ca(II) en coordinación octaédrica son 0.9 y 1.00 Å (41) respectivamente, mientras que el radio del Co(II) en esa coordinación es 0.65 Å. Este valor es aún menor que el de otras especies que estabilizan parcialmente a la zirconia ("partly stabilized zirconia") tales como el Mg(II), el Cu(II) y el Ni(II) cuyos radios iónicos octaédricos son 0.72, 0.73 y 0.69 Å respectivamente. Entendemos que la diferencia substancial del Co(II) con los cationes mencionados es la posibilidad y facilidad de oxidarse a la especie trivalente Co(III).

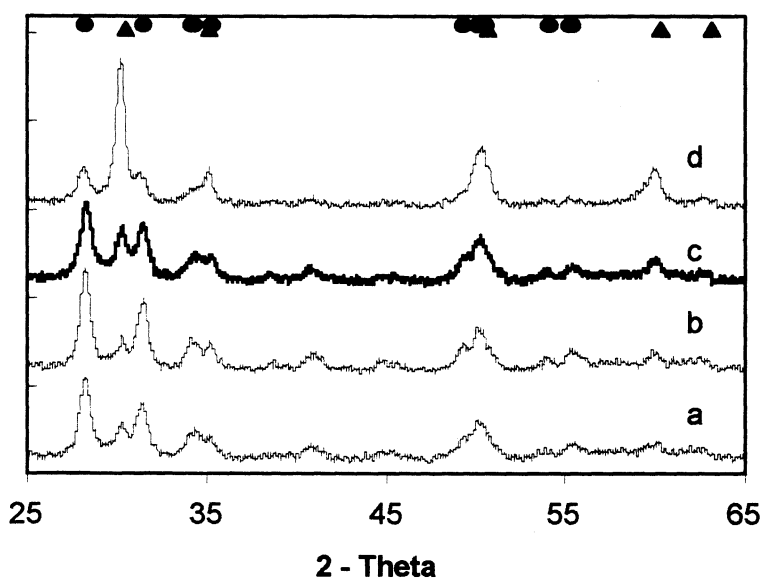


Figura 4. Diagramas de DRX de los catalizadores. a)  $ZrO_2$ , b)  $Co(0.2)/ZrO_2$ (monocl.), c)  $Co(0.2)/ZrO_2$  (rotavap) y d)  $Co(2)/ZrO_2$  (rotavap). (círculo) forma monoclinica, triángulo forma tetragonal.

La figura 4 muestra comparativamente los diagramas de DRX de los catalizadores y soporte indicados en la tabla 3. En dicha figura se aprecia claramente que la impregnación del óxido de zirconio cristalino por la sal de cobalto no modifica la estructura preestablecida durante el tratamiento térmico previo a dicha impregnación. La forma predominante continúa siendo la monoclinica. Sólo se aprecia un leve incremento en la cristalinidad de la zirconia del catalizador debido a que el óxido ha sido objeto de dos calcinaciones durante su preparación, una anterior a la impregnación y la segunda según el tratamiento usual de preparación de los catalizadores.

Los catalizadores  $Co(0.2)/ZrO_2$ (rotavap) y  $Co(2)/ZrO_2$ (rotavap), ambos preparados por impregnación del hidróxido de circonio, estabilizan la forma tetragonal metaestable. Dicha estabilización es atribuida a la incorporación del cobalto a la matriz oxídica del precursor durante las primeras etapas del tratamiento térmico. El proceso se ha revelado como fuertemente dependiente de la concentración de dopante: el mayor porcentaje de la fase tetragonal es observado en el catalizador con mayor contenido de cobalto,  $Co(2)/ZrO_2$ (rotavap). No se han observado líneas de DRX correspondientes a óxidos de cobalto segregados del tipo  $Co_3O_4$  espinela.

### 9.3.3 Análisis térmicos por DSC y TGA

Con el fin de analizar la formación de las fases cristalinas de óxido de zirconio a partir del precursor amorfo, hidróxido de zirconio  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , se realizaron los correspondientes análisis térmicos (DSC y TGA).

En relación al comportamiento térmico, Norman y colaboradores (42) sugieren que la transformación de  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  a óxido  $ZrO_2$  se establece en tres etapas: la primera es aquella en la

que se pierden las moléculas de agua y los grupos OH terminales débilmente unidos a la superficie de la zirconia hidratada. La segunda etapa esta referida a la oxolación de grupos OH, polimerización de puentes Zr-OH-Zr, tendientes a la nucleación incipiente de la fase cristalina oxídica y por último una tercera etapa referida al crecimiento de dichos núcleos para formar cristales bien desarrollados del óxido. Dichos autores sugieren que la etapa limitante del proceso resulta ser la segunda.

La figura 5 muestra el comportamiento térmico a partir de los diagramas de DSC de los precursores tanto del soporte como de los catalizadores.

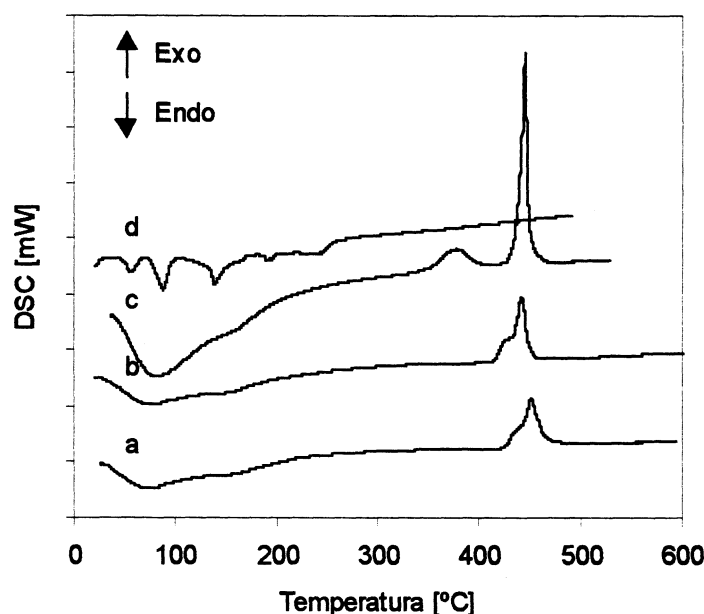
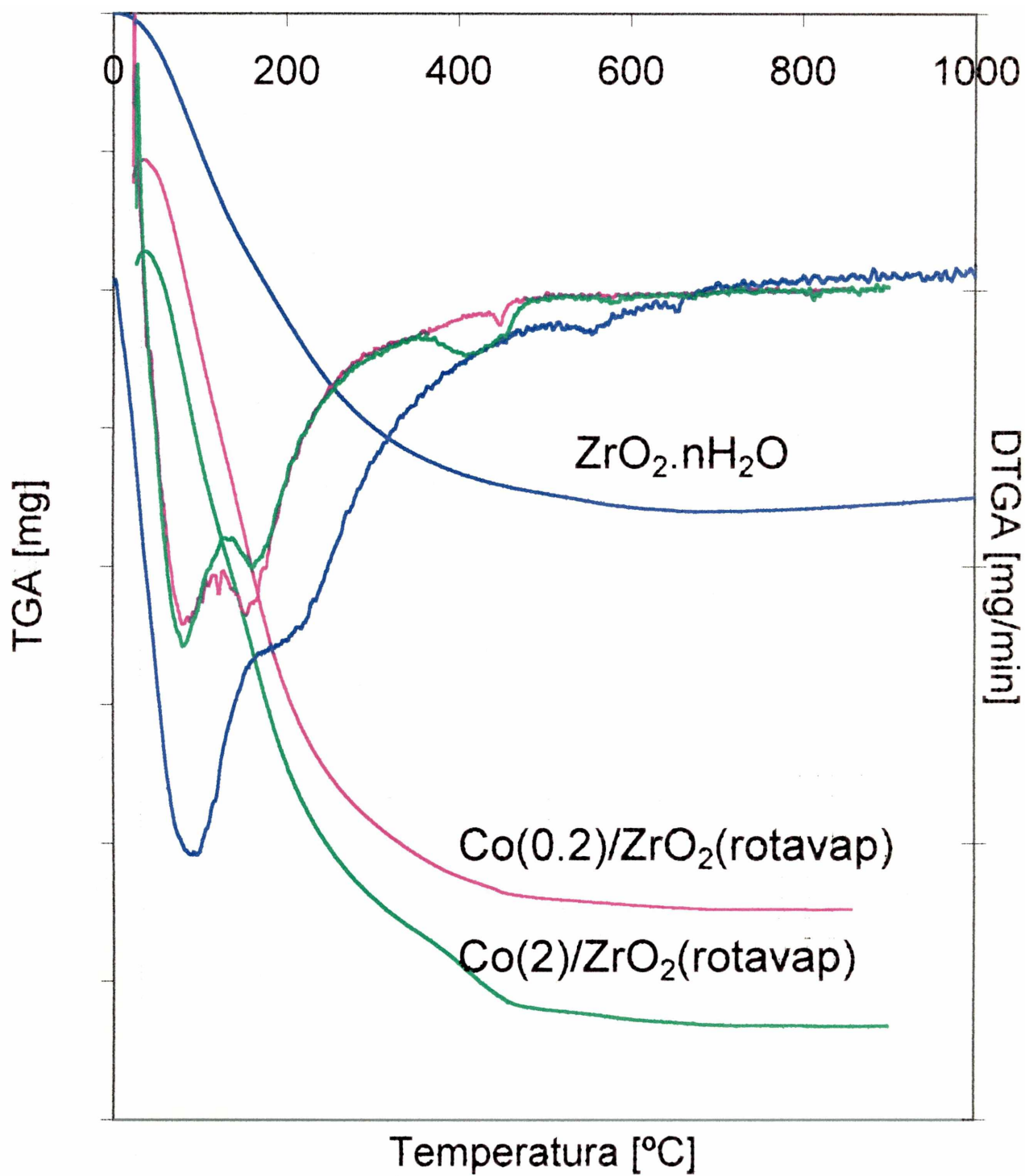


Figura 5: Diagramas de DSC de los precursores del soporte y de los catalizadores. A)  $\text{Co}(2)\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$ , b)  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$ , c)  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y d)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La curva correspondiente a la sal de cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , se incluye con fines comparativos. Esta última presenta una serie de señales endotérmicas sucesivas hasta  $\sim 350^\circ\text{C}$ , correspondientes a la pérdida de agua de cristalización y descomposición del nitrato, en coincidencia con los datos reportados en la literatura (43).

Las curvas de los precursores de los catalizadores se caracterizan por una serie de señales endotérmicas a baja temperatura correspondientes a la pérdida de agua, en tanto que los procesos exotérmicos asociados a la cristalización de los óxidos de zirconio se observan en el rango de temperatura entre  $350$  y  $600^\circ\text{C}$ .

La figura 6 (lámina 2) muestra los termogramas correspondientes a la sal de cobalto, así como a los precursores del soporte y de los catalizadores. Todas las curvas presentan una gradual pérdida de masa hasta aproximadamente los  $550^\circ\text{C}$ , atribuida a la eliminación de agua de hidratación y grupos oxidrilos. La comparación entre las figuras de DSC y TGA sugieren que todos los efectos



térmicos están asociados a cambios en la velocidad de pérdida de masa en la ruta de transformación de la fase amorfa a la fase cristalina.

Al analizar las transformaciones que sufren los precursores mediante la técnica de DSC, se observa que los diagramas del  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  y de los precursores de los catalizadores  $Co(0.2)/ZrO_2(\text{rotavap})$  y  $Co(2)/ZrO_2(\text{rotavap})$  presentan entre 350 y 550°C sólo señales exotérmicas. Los tres diagramas muestran una señal ubicada en la región de 443°C que se atribuye a la formación de la fase monoclinica. Sin embargo, se observa claramente una disminución en la intensidad de esta señal siguiendo el siguiente orden:  $ZrO_2 \cdot nH_2O >$  precursor de  $Co(0.2)/ZrO_2(\text{rotavap}) >$  precursor de  $Co(2)/ZrO_2(\text{rotavap})$ , en coincidencia con la disminución de la fase cristalina monoclinica. Asimismo, todos los diagramas muestran una segunda señal que puede ser atribuida a la formación de la fase tetragonal metaestable. En el diagrama del  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  esta señal es de muy baja intensidad y se encuentra a los 375°C. En los diagramas de los precursores de los catalizadores  $Co(0.2)/ZrO_2(\text{rotavap})$  y  $Co(2)/ZrO_2(\text{rotavap})$  esta segunda señal esta solapada con la señal que se observa a los 443°C. La deconvolución de las 2 señales, cuyos máximos se indican en la tabla 4, permiten establecer que la señal atribuida a la transformación amorfo-monoclinica es aguda y más definida que la correspondiente a la transformación amorfo-tetragonal. Esta diferencia tiene su origen en el proceso de ordenamiento reticular que involucra la formación de la fase metaestable y que depende del contenido de cobalto. La disolución de este metal en el precursor  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  genera una solución sólida con un ordenamiento de corto alcance, que reduce la amplitud y modifica la posición de la señal exotérmica. Los resultados están indicados en la Tabla 4.

Tabla 4 Temperatura [°C] de los máximos de las transiciones observadas en los diagramas de DSC

<b>Precursor</b>	<b>Amorfo-tetragonal</b>	<b>Amorfo-monoclinica</b>
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	375	444
$Co(0.2)/ZrO_2(\text{rotavap})$ sin calcinar	428	442
$Co(2)/ZrO_2(\text{rotavap})$ sin calcinar	451	443

El incremento de la estabilización de la zirconia tetragonal con el contenido de cobalto se relaciona con dicho proceso de reordenamiento estructural que requiere mayor energía que la formación de la fase monoclinica. Consecuentemente es observado a una temperatura mayor, si bien resulta clara la coexistencia de ambos procesos de transformación (sólido amorfo- fase monoclinica y sólidoamorfo- fase tetragonal).

No debe descartarse la posibilidad de una simultánea transformación tetragonal metaestable  $\rightarrow$ -monoclínica de acuerdo al conocido diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ .

### 9.3.4 Análisis por Espectroscopía infrarroja FTIR

Esta técnica aporta información en una reducida zona del espectro debido a que debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  resulta difícil diferenciar las vibraciones de los enlaces Zr-O de las diferentes variedades cristalinas. Sin embargo puede ser útil para aclarar algunos aspectos relacionados con el proceso de deshidratación a través de la comparación de los modos de vibración en la zona  $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de estiramiento del O-H.

La naturaleza y concentración de los grupos OH depende de la historia térmica del material. La zirconia amorfa presenta tres tipos de grupos OH: terminales (aislados), bi-punteados y tri-punteados mientras que las fases tetragonal y monoclínica presentan predominantemente grupos, bi-punteados y tri-punteados respectivamente (44).

Los tres modos vibracionales de los tres tipos de grupos OH (terminales, bipunteados o tripunteados) se caracterizan por la presencia de bandas localizadas en  $3765$ ,  $3745$  y  $\sim 3650\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Se asocian con un debilitamiento del enlace O-H según un incremento de su polimerización. Por lo tanto esta técnica resulta una herramienta más que contribuye a la interpretación de las características estructurales. La presencia de bandas en la zona de  $3580\text{ cm}^{-1}$  en nuestros resultados experimentales es claramente indicativa de la formación de puentes, resultado cualitativamente coincidente con la información bibliográfica (44).

### 9.3.5 Reducibilidad del sistema

#### Análisis por reducción a temperatura programada

En la Figura 7 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) correspondientes a las muestras en estudio. Se puede observar que todas ellas presentan muy bajo consumo de hidrógeno.

El  $ZrO_2$  mayoritariamente monoclínico presenta débiles señales de consumo de hidrógeno entre  $530$  y  $830^\circ\text{C}$ , atribuido a la formación de vacancias de oxígeno.

Por otra parte, el cobalto (II) como óxido binario libre se reduce a aproximadamente los  $400^\circ\text{C}$  (45-47). El catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  muestra una débil señal de TPR en el rango final de temperatura, debida a un proceso incipiente de reacción. En este catalizador tampoco es posible visualizar la señal de reducción observada en el soporte. Es evidente que durante la preparación del catalizador ha tenido lugar un proceso que ha modificado la reducibilidad de las especies precursoras del mismo. Ese efecto, similar a una pasivación, ha sido observado en el sistema  $\text{Co-TiO}_2$ . El mismo,

referido tanto a la imposibilidad de reducción del cobalto como del soporte sobre el catalizador de cobalto soportados sobre zirconia puede ser atribuido a la fuerte interacción cobalto-soporte, debido en parte, a la basicidad de los pares Z(IV)-O de la forma monoclinica.

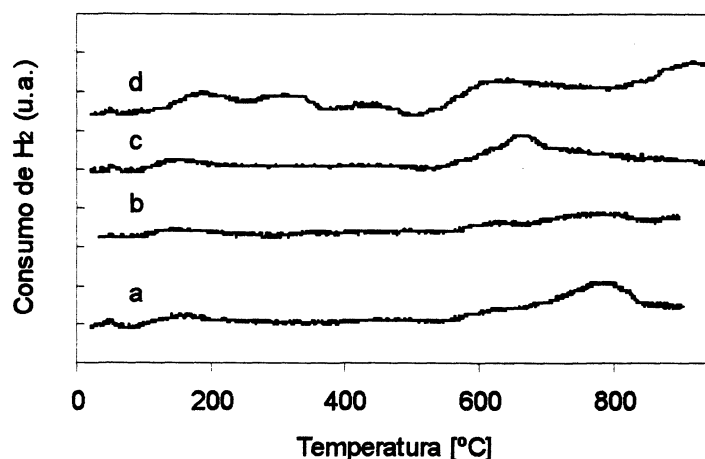


Figura 7. Perfiles de TPR de los catalizadores y del soporte: a) ZrO<sub>2</sub>, b) Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), c) Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) d) Co(2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap)

El catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) muestra una señal de reducción pequeña aproximadamente a los 650°C, la que se atribuye a la reducción de especies de cobalto de mediana interacción con el soporte. En la zirconia tetragonal, la densidad de iones Zr(IV) en los planos preferenciales (111) y (101) resulta menor que la de la forma monoclinica. Esta disposición estructural conduce a una mayor disponibilidad de las especies Co (de menor carga que el Zr(IV)) que por su ubicación preferencial en la red cristalina se encuentra asociada a una mayor proporción de vacancias aniónicas generando un tipo de defecto estructural, responsable de la mayor reactividad del metal frente al gas reductor, situación responsable de la mayor reducibilidad del cobalto (13).

A diferencia del comportamiento observado por los catalizadores anteriores con la técnica de TPR, la muestra Co(2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) presenta una serie de señales de TPR a baja temperatura (~330 C) las cuales pueden ser asignadas a la reducción de los iones Co (II, III)→Co provenientes de la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por esta razón, una concentración de cobalto mayor al 2 % no contribuye a una mayor estabilización de la fase tetragonal, dado que el exceso de cobalto se traduce en una mayor segregación de la fase espinela de cobalto (a partir de un proceso de nucleación y crecimiento cristalino del óxido). La imposibilidad de incorporación se asocia a la inestabilidad estructural que surge de la inserción de un catión divalente y al límite impuesto en la generación de vacancias aniónicas. Un comportamiento similar ha sido observado en el sistema CuO/ZrO<sub>2</sub> con concentraciones de solución impregnante de cobre que supere el valor umbral (48).

Las otras señales de TPR observadas a temperaturas mayores (superiores a 500°C), pueden ser asignadas a especies cobalto con una mayor interacción con el soporte (intermedia entre la

observada en los óxidos libres y la de la fase espinela de aluminato de cobalto de superficie). La reducibilidad del cobalto en la zona intermedia puede ser atribuida, en principio, a dos grandes factores: la disposición estructural de la fase tetragonal, y el sinergismo originado a partir de los productos de reducción de la fase espinela segregada.

### 9.3.6 Espectros de reflectancia difusa Uv-vis

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores se muestran en la figura 8, para el rango comprendido entre 400 y 800 nm. El Co(II) en un entorno oxidico de coordinación octaédrica se caracteriza por presentar un máximo de absorción aproximadamente a los 500 nm, mientras que en coordinación tetraédrica presenta dicho máximo en la zona de los 600 nm, con un coeficiente de extinción de mayor intensidad. Por ésta razón, es usual que en casos de existencia simultánea de ambas especies la banda originada por la absorción del cobalto tetraédrico puede llegar a dominar el espectro (49).

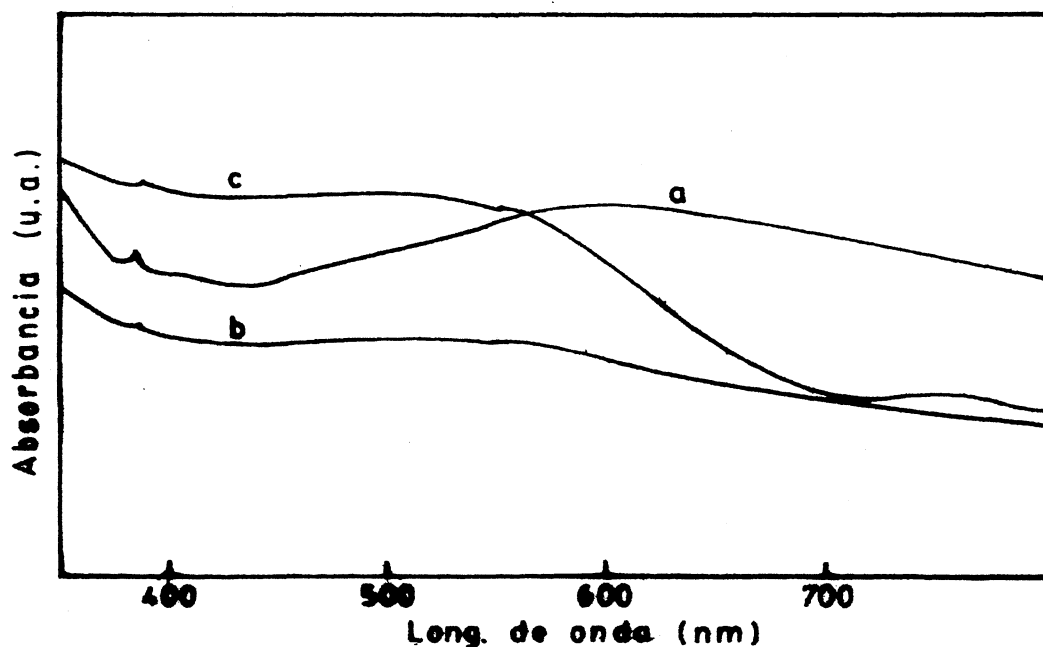


Figura 8. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores. a) Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), b) Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) y c) Co(2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap)



El espectro de reflectancia difusa del catalizador  $\text{Co}(0.2)\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  presenta un banda de absorción de muy baja resolución, que se extiende en un rango amplio de longitudes de onda (400 – 800 nm), con muy baja resolución. Sin embargo, se perfila un máximo de absorción aproximadamente a los 605 nm, característico de  $\text{Co}(\text{II})$  en coordinación tetraédrica. El espectro correspondiente al catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{rotavap})$  muestra también baja resolución pero su máximo de absorción se ubica en 520 nm, por lo que se puede postular que la especie de cobalto predominante se encuentra en coordinación octaédrica.

El espectro del catalizador  $\text{Co}(2)/\text{ZrO}_2(\text{rotavap})$  presenta una importante señal de fondo. Sin embargo, pueden ser sugeridas dos señales a 750 y 500 nm respectivamente. La primera de ellas se atribuye a la presencia  $\text{Co}(\text{III})$ , probablemente procedente del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (49) en tanto que la segunda es típica de las especies  $\text{Co}(\text{II})$  en coordinación octaédrica. Esta última también se puede observar en el espectro del catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{rotavap})$ .

### 9.3.7 Aspectos destacados del estudio estructural, espectroscópico y térmico.

De los estudios realizados resulta interesante destacar la influencia del método de preparación sobre las características estructurales de los catalizadores, particularmente en lo que se refiere al ordenamiento atómico del soporte y consiguientemente del metal activo. Esto significa que tanto el tipo estructural del  $\text{ZrO}_2$  como el entorno de la especie activa cobalto en la red huésped puede ser modificada por las condiciones experimentales de síntesis.

La incorporación de cobalto en el gel de zirconia hidratada conduce a un material cristalino con una elevada proporción de fase  $\text{ZrO}_2$  con estructura tetragonal metaestable, de baja temperatura. Esta estabilización de la fase tetragonal supone cambios puntuales en la coordinación del  $\text{Zr}(\text{IV})$ . Sin embargo parece existir un límite en la incorporación del cobalto fijado por la estabilidad estructural de la fase  $\text{ZrO}_2$  relacionada a la fluorita; superando el mismo se produce la segregación de las fases binarias. Contrariamente, en el caso de la alúmina la incorporación de cobalto a la fase espinela con vacancias el límite estaría dado por la formación del aluminato de cobalto (espinela estequiométrica) de tipo másico. Para la incorporación de la especie dopante dentro de la matriz oxidica el mismo está determinado por la formación de vacancias aniónicas en planos preferenciales que surgen de la diferencia de carga  $\text{Co}(\text{II})\text{-Zr}(\text{IV})$  más que de la diferencia de tamaño (el número máximo de vacancias permitidos es de 2.5). Un exceso de  $\text{Co}(\text{II})$  afecta la estabilidad estructural conduciendo a la segregación de fases oxidicas simples. A diferencia con la alúmina con un incremento en la temperatura de calcinación no se incrementa la cantidad de cobalto dentro de la red, es más, superando los 800°C probablemente el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  segrega y la zirconia se estabiliza como monoclínica.. La formación de clusters superficiales de iones cobalto aumentan con la concentración de cobalto en la solución impregnante. Este hecho, sumado a la posibilidad de oxidación del  $\text{Co}(\text{II})$  a

Co(III) en atmósfera oxidante contribuye a la formación de núcleos de la fase espinela los que superado el tamaño crítico segregan fácilmente.

La incorporación de Co(III) en la red de zirconia como estabilizante es muy poco probable debido a que el radio iónico de esta especie es sumamente pequeño (0.545 Å) respecto al radio del Zr(IV) (entre 0.72 y 0.84 Å para coordinaciones 6-8 respectivamente).

La principal diferencia entre los catalizadores preparados a partir del hidróxido  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  y del óxido  $ZrO_2$  (forma monoclinica), radica en las características estructurales de la matriz oxidica. Así, mientras el catalizador preparado a partir del hidróxido, se estabiliza como fase tetragonal, el catalizador preparado a partir del óxido de zirconio con estructura monoclinica no presenta posibilidades de reestructuración atómica pues ya tiene su estructura pre-establecida. Solamente pueden ocurrir cambios a nivel superficial sin que se afecte la estructura del soporte.

La estructura del catalizador se traduce en las características del metal de transición, afectando su comportamiento y accesibilidad para su participación en el proceso catalítico.

Cuando la fase cristalina es la monoclinica, el efecto de la impregnación con cobalto sobre la zirconia se manifiesta a través modificaciones en los factores topológicos, a nivel superficial. Estos cambios pueden ser desplazamientos de iones  $O^{2-}$  de los poliedros  $ZrO_7$ , para dar un empaquetamiento superficial prácticamente compacto, donde los cationes quedan ubicados en los huecos que dejan los aniones en una coordinación tetraédrica (Radio Co(II) tet=0.58 Å, Radio Zr(IV) tet= 0.59 Å). La presencia de un empaquetamiento casi compacto justificaría la no reducibilidad del Co(II) en las condiciones experimentales que se efectuaron los TPR, 10% de hidrógeno y temperatura menor que 1000°C. Esta hipótesis puede ser teóricamente soportada por la teoría del campo cristalino, dado que siendo el Co(II) un catión con configuración  $d^7$ , presenta gran tendencia a estabilizarse en configuración tetraédrica ( $eg^4-t_{2g}^3$ ), resultando imposible por las características de la red monoclinica su participación en forma similar a las ofrecidas por la red tetragonal (solamente posible a partir del precursor amorfo dopado). Sin embargo, la presencia de  $Co_3O_4$  modifica las condiciones de reducibilidad de mediana y alta temperatura, situación que solo puede apreciarse en los catalizadores con contenidos mayores al valor umbral mencionado.

En el catalizador con estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal, donde los iones Co(II) se ubican ordenadamente dentro de la matriz oxidica en planos preferenciales, se generan vacancias aniónicas y una disminución de la coordinación catiónica (de 8 a 6). Los poliedros de cobalto hexacoordinados y las vacancias aniónicas conducen a una red oxidica que facilita la difusión del reductor con un incremento en la reducibilidad de las especies catiónicas.

## 9.4 Actividad de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio

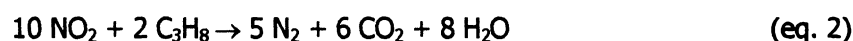
En esta sección se estudia el comportamiento de los sistemas catalíticos de cobalto soportado sobre óxido de zirconio, en la reacción de reducción catalítica de NO en presencia de oxígeno. Para llevar a cabo esta investigación se estudiaron distintas variables que pueden afectar la actividad de los catalizadores, estas variables son:

- Influencia del método de preparación y de la concentración de cobalto.
- Influencia de la presión parcial de oxígeno en la corriente de alimentación.
- Influencia de la velocidad espacial.
- Influencia de la presencia de agua en la corriente de alimentación.

Las medidas de actividad se realizaron en el reactor descrito en el Capítulo 3: "*Detalles experimentales*". Se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 2000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1500 ppm de NO, concentración de oxígeno variable (0.8 y 2.5%) e inerte (He) para cerrar el balance. El caudal total utilizado fue de 50 ml min<sup>-1</sup>, el rango de masa de catalizador utilizado fue de 200 – 400 mg y el rango de velocidades espaciales utilizado fue de 15000 a 30000 h<sup>-1</sup> (basado en la densidad aparente de la zirconia de 2 g/cm<sup>3</sup>). El rango de temperatura ensayado fue de 250°C a 700°C empleando una programación lineal de temperatura con una velocidad de calentamiento de 1.5°C/min.

Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (TCD), provisto con una columna concéntrica CTR I (Alltech). La conversión de NO a N<sub>2</sub> y la de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en CO<sub>2</sub> se determinó con el área de los picos de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> obtenidos cromatográficamente.

Las conversiones fueron calculadas a partir de las siguientes reacciones:



La conversión para la reducción de NO a N<sub>2</sub> fue calculada en términos de producción de nitrógeno como  $X_{\text{N}_2} = 2[\text{N}_2]/[\text{NO}]$ . La conversión de propano a CO<sub>2</sub> y CO originada por la oxidación del mismo por el oxígeno fue calculada como  $X_{\text{CO}_2\text{comb}} = (1/3 [\text{CO}_2] - 1/2.5 [\text{N}_2])/[\text{C}_3\text{H}_8]$  y  $X_{\text{CO}} = 1/3 [\text{CO}]/[\text{C}_3\text{H}_8]$ . Donde [N<sub>2</sub>], [CO<sub>2</sub>] y [CO] son las concentraciones de las fases gaseosas después de la

reacción y  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{C}_3\text{H}_8]$  son concentraciones de la corriente de alimentación. El balance de carbono fue siempre mejor que el 98 %.

La selectividad del propano fue definida como la cantidad de moléculas de propano utilizadas en la reacción principal, la reducción del NO, respecto a la cantidad de moléculas de propano total consumido.

#### 9.4.1. Influencia de la presencia de cobalto en una matriz de óxido de zirconio en la conversión de NO a $\text{N}_2$ utilizando propano como agente reductor.

En la figura 9 se muestran los resultados de la conversión de NO a  $\text{N}_2$  utilizando el soporte ( $\text{ZrO}_2$ ) y el catalizador de cobalto,  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$  (monocli).

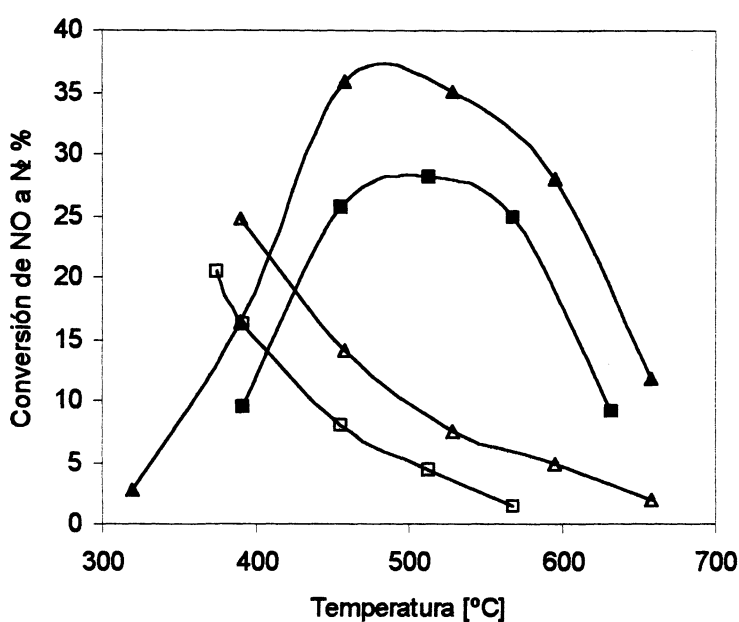


Figura 9. Conversión y selectividad de la reducción de NO en función de la temperatura.  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$ (monocli.): Conversión de NO a  $\text{N}_2$ (▲), selectividad (△);  $\text{ZrO}_2$ : Conversión de NO a  $\text{N}_2$  (■), selectividad (□). GHSV = 30000  $\text{h}^{-1}$ . Concentración de reactivos: 1500 ppm NO, 2000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2.5%  $\text{O}_2$  y He para balance.

Estos resultados se obtuvieron utilizando un caudal de 50 ml/min y una mezcla de reacción conteniendo 1500 ppm de NO, 2000 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2,5% de  $\text{O}_2$  y He para cerrar el balance. El reactor se cargó en ambas experiencias con 200 mg de catalizador y la velocidad espacial resultante (GHSV) fue de 30000  $\text{h}^{-1}$ , es decir una alta velocidad espacial. Tanto en el soporte como en el catalizador las curvas de conversión de NO a  $\text{N}_2$  en función de la temperatura alcanzan un valor máximo y luego decaen. La conversión alcanzada sobre el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$  (monocli.) es 50% mas elevada que la conversión alcanzada utilizando el soporte,  $\text{ZrO}_2$ . La conversión sobre ambos materiales alcanza el

valor máximo a la misma temperatura. Esto hace suponer que la función de los dos metales de transición (Zr y Co) es similar y que el agregado de cobalto no modifica el mecanismo de reacción.

La conversión de propano ( $C_3H_8$ ) a  $CO_2$  (Figura 10) aumenta con la temperatura tanto para el catalizador  $Co(0.2)/ZrO_2$  (monocli) como para el soporte,  $ZrO_2$ . La actividad para la combustión de propano es menor para el catalizador con cobalto, hasta los 550. En cambio el catalizador es más activo que el soporte, para la reacción principal, en todo el rango de temperatura estudiado. La selectividad respecto de la utilización del hidrocarburo para la reacción de reducción (eq.1) que presenta el catalizador que contiene cobalto (figura 9) es mas elevada que la del soporte.

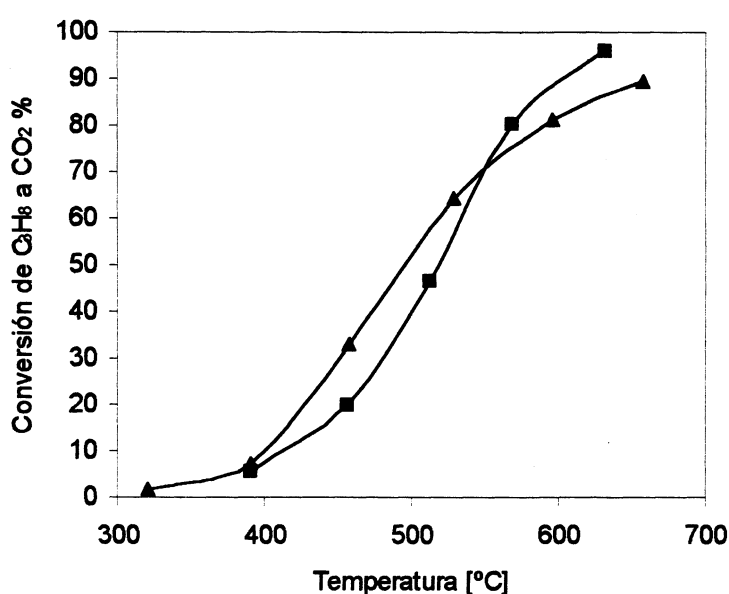


Figura 10. Conversión de propano a  $CO_2$  en función de la temperatura.  $Co(0.2)/ZrO_2$  (monocli.), (▲),  $ZrO_2$  (■). Las concentraciones de los reactivos son las mismas a las dadas en la figura 9

### 9.3.2. Influencia del método de preparación e influencia de la concentración de cobalto en la conversión de NO a $N_2$ .

En la Tabla 5 se indica la conversión de NO a  $N_2$  que presentan los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia para la reacción de reducción de óxido nítrico utilizando propano como agente reductor. Entre paréntesis se muestra la conversión total de propano a  $CO_2$ . Los distintos métodos de preparación de los materiales aquí presentados fueron expuestos en la sección 9.2.

Tabla 5. Influencia del método de preparación en la conversión de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>.

T [°C]	Conversiones porcentuales de NO a N <sub>2</sub> y Conversiones porcentuales de propano a CO <sub>2</sub> (total) (entre paréntesis)		
	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Co(2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)
325	1 (1)	2 (12)	4 (2)
375	2 (2)	6 (42)	13 (4)
425	8(4)	7 (76)	27 (20)
475	15(10)	6 (98)	37 (42)
525	21 (30)	8 (100)	35 (65)
575	24 (57)	10 (100)	31 (76)
625	17 (86)	2 (100)	20 (86)

Condiciones de reacción: 1500 ppm de NO, 2.5% de oxígeno y 2000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Caudal total = 50ml/min, masa de catalizador utilizada 200 mg y GHSV resultante = 30000 h<sup>-1</sup>

El catalizador que presenta mayor actividad para la reacción de reducción es el Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.). Se alcanzan conversiones del orden del 37% a los 475°C utilizando una velocidad espacial importante (GHSV= 30000 h<sup>-1</sup>). Como este catalizador es el que presenta menor área, si los resultados se expresan por unidad de área superficial la diferencia de actividad es aún más marcada (Tabla 6). El catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.) es por lo menos dos veces más activo que los otros dos.

Comparando la actividad de los dos materiales con igual carga de cobalto y distinta estructura cristalina del soporte, se observa que el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), que contiene iones Co(II) en coordinación tetraédrica soportados en una matriz monoclinica, presenta una actividad máxima del orden del 37%, mientras que el material Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) que contiene iones Co(II) en coordinación octaédrica en una matriz tetragonal presenta una conversión máxima del 24 % a los 575°C. Existe una influencia importante del método de preparación, el cual condiciona la coordinación y la disponibilidad del cobalto en la matriz oxidica.

El material Co(2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) muestra muy baja actividad para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> en todo el rango de temperaturas ensayado. En este catalizador se observa claramente la presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el cual acelera la combustión del propano (28).

Tabla 6 Conversión de NO a N<sub>2</sub> expresados por unidad de área

T [°C]	Conversiones porcentuales de NO a N <sub>2</sub> referidos por unidad de área [conversión /m <sup>2</sup> ]		
	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Co(2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)
327	0.02	0.14	0.11
377	0.04	0.12	0.38
427	0.16	0.14	0.78
477	0.29	0.12	1.05
527	0.42	0.16	1.00
577	0.48	0.20	0.88
627	0.34	0.40	0.57

La actividad depende marcadamente de las propiedades fisicoquímicas del material, las que dependen del método de preparación. El catalizador que muestra mayor actividad es el que presenta estructura cristalina preferentemente monoclinica para el soporte de ZrO<sub>2</sub>. En el mismo el cobalto está presente como especie Co(II) ocupando, preferentemente, sitios de coordinación tetraédrica. Estas especies de cobalto son no reducibles hasta los 1000°C.

#### 9.4.3 Influencia de la concentración de oxígeno y de la velocidad espacial

La influencia de la concentración de oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> fue estudiada variando la concentración de oxígeno en la corriente de alimentación (Concentración de O<sub>2</sub>: 0,8% y 2,5%) utilizando dos velocidades espaciales (velocidades espaciales usadas: 15000 y 30000 h<sup>-1</sup>). Para lograr los dos valores de velocidad espacial, se modificó la masa de material catalítico; para la primera velocidad espacial se utilizaron 400 mg de catalizador y para la segunda velocidad espacial se utilizaron 200 mg, manteniendo siempre el caudal total de 50 ml/min.

En la figura 11 se muestra la dependencia con la temperatura de la conversión de NO a N<sub>2</sub> sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.). Cuando el sistema opera con una velocidad espacial de 15000 h<sup>-1</sup> se observa que la conversión de NO a N<sub>2</sub> no se modifica hasta los 425°C cuando la concentración de oxígeno en la alimentación se incrementa de 0.8 a 2.5%. Por encima de esta temperatura al disminuir la concentración de O<sub>2</sub> aumenta la conversión de N<sub>2</sub>. La conversión de NO a N<sub>2</sub> obtenida operando con un 2.5% de oxígeno presenta un máximo de conversión cercano al 44 % a los 485°C. En cambio, cuando la concentración de oxígeno en la alimentación es del 0.8% la reducción del NO es total, es decir se alcanza un 100% de conversión. Tal como se puede observar en

dicha figura la conversión de NO a N<sub>2</sub> crece muy abruptamente a partir de los 545°C. El CO generado por combustión incompleta (figura 11) puede intervenir como reactivo en la reacción de reducción de NO mediante una reacción de reducción no-selectiva (50)

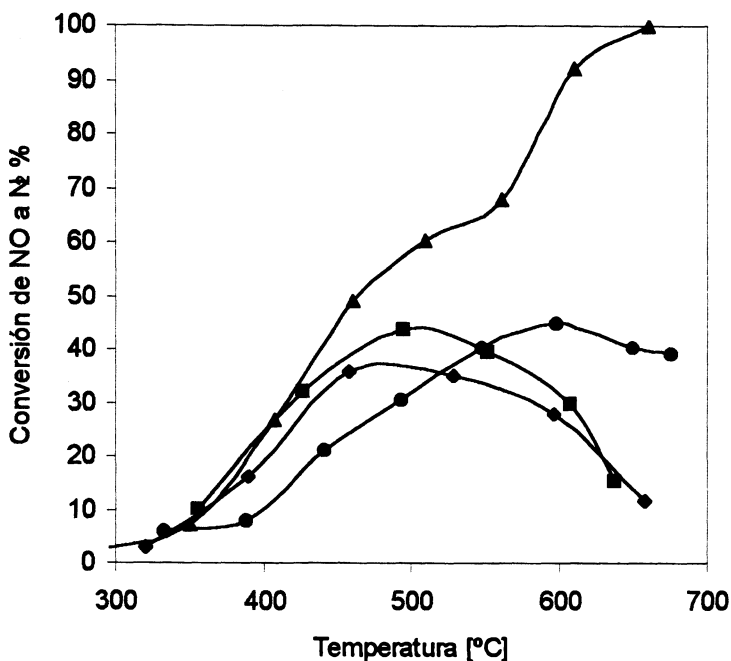


Figura 11. Conversión de NO a N<sub>2</sub> sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.). 15000 h<sup>-1</sup>(GHSV): (▲) 0.8% O<sub>2</sub>, (■) 2.5% O<sub>2</sub>. 30000 h<sup>-1</sup> (GHSV): (●) 0.8 % O<sub>2</sub> , (◆) 2.5% O<sub>2</sub>. Concentración de reactivos: 1500 ppm NO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.8 or 2.5% O<sub>2</sub> and He as balance.

Cuando el sistema opera con una velocidad espacial de 30000 h<sup>-1</sup> (figura 11) se observa que la conversión de NO a N<sub>2</sub> es mayor para la alimentación que contiene mayor concentración de oxígeno hasta 525°C. Algunos autores han reportado que el rol de los sitios ácidos es el de promover la oxidación del NO (9,51). Para el mecanismo de la reducción de NO a N<sub>2</sub> utilizando hidrocarburos como agentes reductores en presencia de oxígeno es casi universalmente aceptado que uno de los pasos determinantes de la velocidad de reacción es la transformación catalítica del NO a NO<sub>2</sub> (52). El aumento de la concentración de oxígeno en la alimentación incrementa la concentración de NO<sub>2</sub> y la velocidad de formación de N<sub>2</sub>. (27,28, 53-57).

Cuando la temperatura es muy elevada, hay dos factores que pueden disminuir la velocidad de reducción de NO. La concentración de equilibrio de NO<sub>2</sub>, disminuye con la temperatura, además la combustión del hidrocarburo con oxígeno compite con la reacción principal (eq. 2) disminuyendo la concentración de hidrocarburo disponible para la reacción. En la figura 12 se muestra que la conversión del hidrocarburo en la reacción de combustión (eq. 3) para 635°C es de 87%, lo que significa que quedan solo 260 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> para reaccionar en la reacción de reducción del óxido de



nitrógeno (eq. 2). Con esa cantidad de hidrocarburo se podrían reducir 1300 ppm de NO dando una conversión del 86%. Como el valor de conversión obtenido a 635°C es inferior a ese valor, se supone que otra causa es la disminución de NO<sub>2</sub> por el desplazamiento del equilibrio hacia el NO.

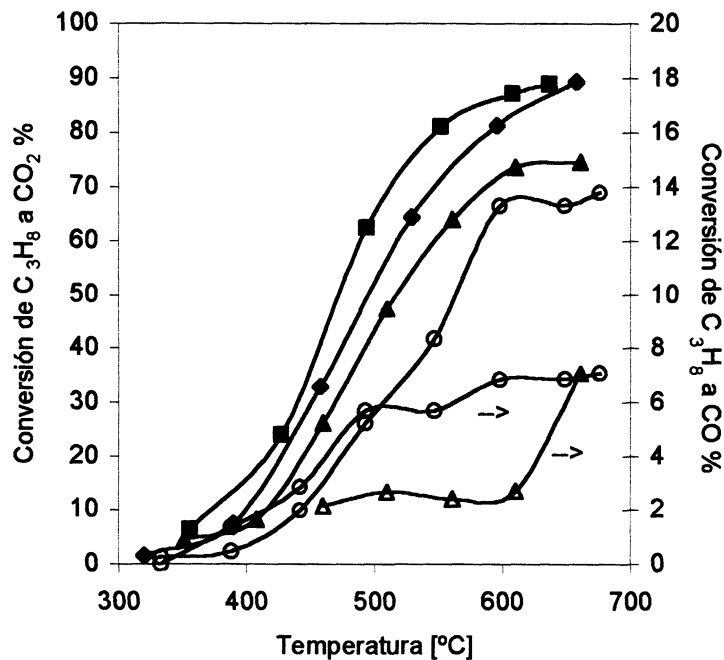


Figura 12. Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a CO<sub>2</sub> (generado únicamente por la combustión) sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (monocl.). 15000 h<sup>-1</sup>(GHSV): (▲) 0.8% O<sub>2</sub>, (■) 2.5 O<sub>2</sub>. 30000 h<sup>-1</sup> (GHSV): (●) 0.8 % O<sub>2</sub>, (◐) 2.5% O<sub>2</sub>. Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a CO con los respectivos símbolos vacíos. Las condiciones de reacción son las mismas dadas en la figura 3.

La figura 13 muestra la selectividad que presenta el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), la selectividad se define como la relación entre el propano utilizado para la reacción principal y el total utilizado. Cuando la concentración de oxígeno es elevada la selectividad se mantiene sin cambios al duplicar la velocidad espacial de 15000 a 30000 h<sup>-1</sup>. Por lo que, este catalizador puede ser utilizado en un amplio rango de velocidades espaciales con un exceso de oxígeno en la alimentación dando conversiones medias a bajas temperaturas (400 – 550°C).

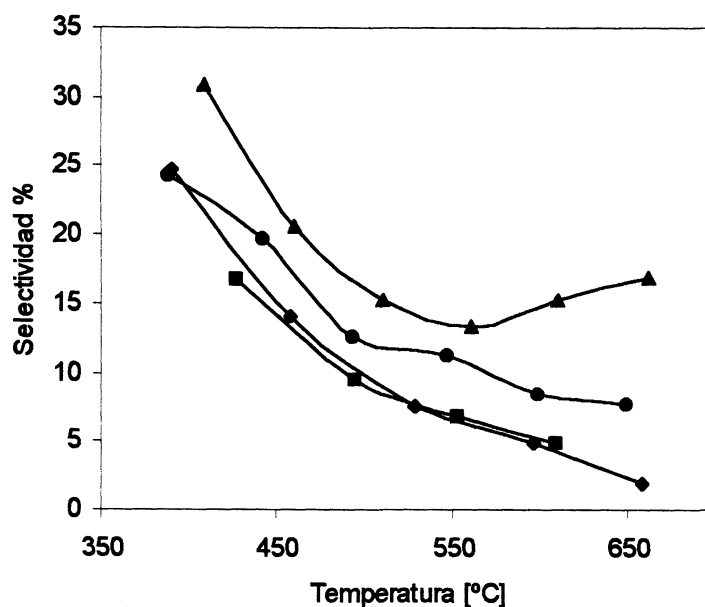


Figura 13. Selectividad del sistema  $\text{Co}/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  para la reducción de NO. Influencia de la velocidad espacial y de la concentración de oxígeno.  $15000 \text{ h}^{-1}(\text{GHSV})$ : (▲) 0.8%  $\text{O}_2$ , (■) 2.5%  $\text{O}_2$ ,  $30000 \text{ h}^{-1}(\text{GHSV})$ : (●) 0.8%  $\text{O}_2$ , (◆) 2.5%  $\text{O}_2$ .

#### 9.4.4 Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad del sistema $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$ (monocl.)

La presencia de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor es una de las variables operativas imposibles de ignorar pues el vapor de agua está presente en los gases de emisión de todos los procesos de combustión tanto de fuentes móviles como de fuentes fijas. Como todas las salidas de gases que contienen al NO como contaminante también contienen entre 2 y 18% de vapor de agua (4,57), la respuesta de un catalizador en presencia de vapor de agua es muy interesante. El soporte ( $\text{ZrO}_2$ ) así como el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  fueron probados en reacción en una atmósfera conteniendo 8% de vapor de agua. Las figuras 14 y 15 muestran la conversión de NO a  $\text{N}_2$  y la conversión de propano para el soporte ( $\text{ZrO}_2$ ) y el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$  (monocl.) respectivamente. Los datos obtenidos muestran que ambos sistemas tienen menor actividad para la reducción del óxido nítrico cuando se opera en presencia de vapor de agua. Para poder discriminar si los efectos del agua sobre la conversión son efectos reversibles o irreversibles la reacción en atmósfera seca también se llevó a cabo sobre la masa de catalizador utilizada en la reacción en presencia de agua.

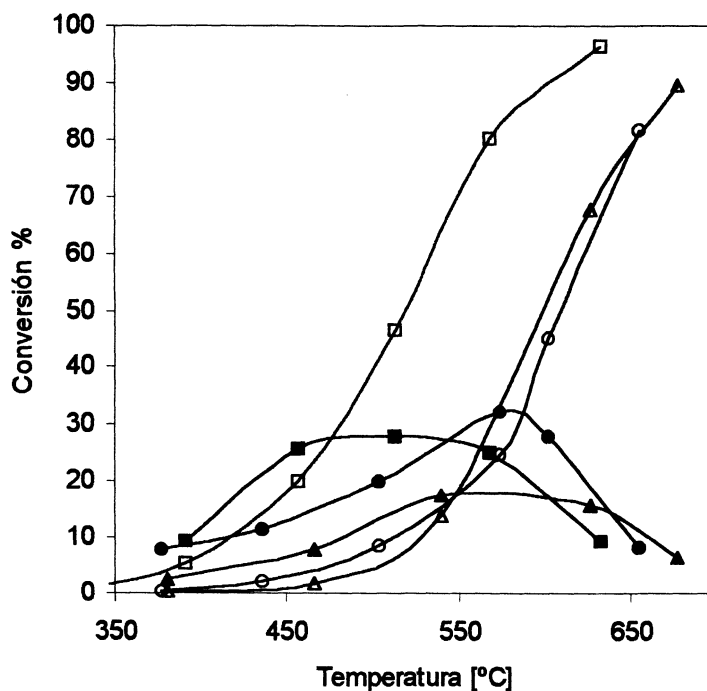


Figura 14. Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad catalítica del soporte,  $ZrO_2$ : (■) atmósfera seca, (▲), alimentación húmeda (con un 8% de vapor de agua) y (●) alimentación seca sobre la masa utilizada en alimentación húmeda. Los respectivos símbolos sin relleno corresponden a las conversiones de  $C_3H_8$  a  $CO_2$ .  $GHSV=30000\text{ h}^{-1}$ . Concentración de reactivos: 1500 ppm NO, 2000 ppm  $C_3H_8$ , 2.5%  $O_2$  y Helio para balance.

La disminución de actividad es más importante en el catalizador  $Co(0.2)/ZrO_2$ (monocl.) que en el soporte. Para el catalizador la conversión de NO a  $N_2$  cae del 36 al 12 % y la temperatura a la cual ocurre la máxima conversión de NO se desplaza hacia mayor temperatura aproximadamente  $60^\circ C$ . Mientras que en el soporte la actividad cae del 28 al 17% con similar corrimiento de la temperatura del máximo de actividad.

La disminución de la actividad del soporte podría atribuirse al sinterizado de mismo, el área superficial del soporte disminuye de 49.5 a  $33.2\text{ m}^2/g$  y esa disminución del área es concordante con la disminución de la actividad. También se observa una drástica reducción de la actividad para la reacción secundaria de combustión de propano en presencia de vapor de agua, por ejemplo a  $575^\circ C$  con alimentación seca la conversión de propano es cercana al 100% mientras que con alimentación húmeda el catalizador presenta una conversión de propano del 70%, nuevamente el cociente entre las conversiones (100 y 70%) y las áreas del  $ZrO_2$  (49.5 y 33.2) son concordantes.

En el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  no hay cambios significativos del área superficial antes y después de la reacción con alimentación húmeda.

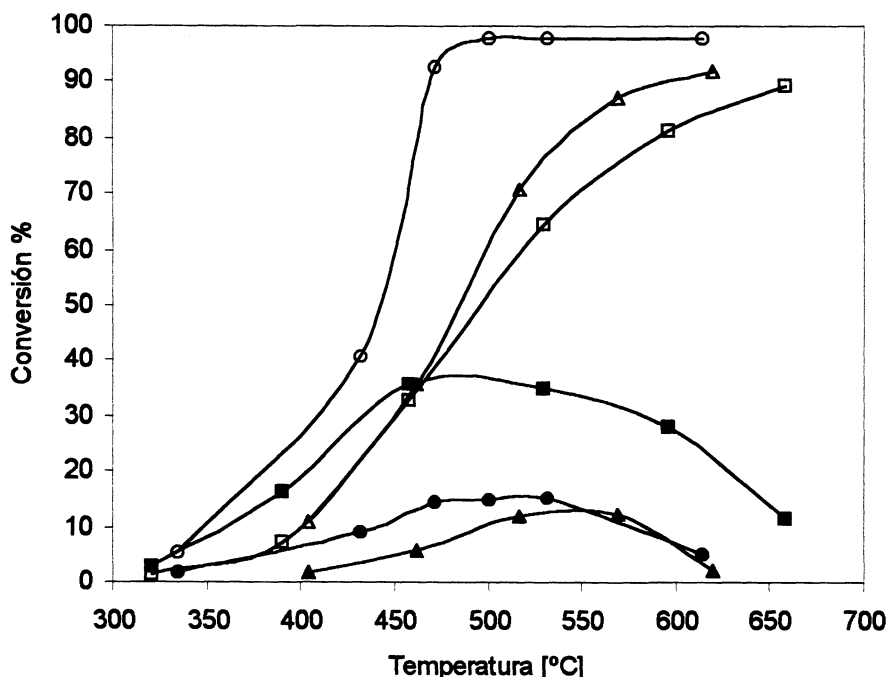


Figura 15. Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad catalítica del catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$  (monocl.): (■) atmósfera seca, (▲), alimentación húmeda (con un 8% de vapor de agua) y (●) alimentación seca sobre la masa utilizada en alimentación húmeda. Los respectivos símbolos sin rellenar corresponden a las conversiones de  $\text{C}_3\text{H}_8$  a  $\text{CO}_2$ . GHSV=30000  $\text{h}^{-1}$ . Concentración de reactivos: 1500 ppm NO, 2000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2.5%  $\text{O}_2$  y Helio para balance.

La figura 15 muestra que la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación afecta ligeramente la combustión del hidrocarburo sobre el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  y que la actividad para la reducción de NO decrece considerablemente. Esta caída en la actividad para la reacción principal podría ser originada por dos factores: el aumento de la combustión paralela del hidrocarburo y en una disminución de los sitios activos disponibles para la reacción provocada por una adsorción competitiva del agua. El aumento de la combustión del propano podría estar asociado con un incipiente cambio en el estado de oxidación de los iones cobalto, de  $\text{Co}(\text{II})$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el cual es favorecido por un incremento de la temperatura, por efecto del ambiente hidrotérmico.

El catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2$  (monocl.) con cobalto sufre una desactivación irreversible para la reacción de reducción de NO a  $\text{N}_2$  luego de ser expuesto a alta temperatura a una corriente de

alimentación que contiene vapor de agua, su actividad es aún menor que la que presenta el soporte sólo.

La combustión del hidrocarburo con alimentación seca, medida sobre el catalizador que fue utilizado en reacción en presencia de vapor de agua hasta 630°C, se incrementa notablemente, la combustión completa se logra a una temperatura 200°C menor que con el catalizador fresco. Esto muestra que durante la reacción con alimentación húmeda a alta temperatura puede haber ocurrido un cambio significativo en el material. Este incremento de la velocidad de combustión puede traer aparejado una disminución importante de la concentración de hidrocarburo disponible para la reducción de NO y de este modo la generación de N<sub>2</sub> se ve disminuida

El catalizador con cobalto, Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.) sufre una desactivación irreversible para la reacción de reducción de NO, mientras que la reacción con alimentación húmeda hasta los 675°C generó un catalizador muy activo para la reacción de combustión. La causa puede ser un cambio en la naturaleza de las especies de cobalto, los iones Co(II) podrían oxidarse generando la fase segregada Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estas fases oxídicas se pueden haber formado durante la corrida a alta temperatura en atmósfera húmeda. La presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> acelera la combustión (28).

El soporte sometido a reacción con agua hasta los 680°C da la misma conversión que el soporte fresco para la reacción de reducción de NO pero esto sucede a mayor temperatura. La reacción de combustión del hidrocarburo sobre la masa utilizada en presencia de vapor de agua se ve disminuida, por lo tanto no se recuperó la alta combustión que presentaba el material fresco.

#### **9.4.5 Influencia de la presión parcial de oxígeno y de la presencia de vapor de agua en la alimentación en la conversión del catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap), preparado a partir de ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O.**

En la Figura 16 se puede observar la influencia de la presión de oxígeno sobre la conversión de NO a N<sub>2</sub> y en la conversión de propano a CO<sub>2</sub> generado solo por la reacción de combustión. Las experiencias para analizar esta influencia fueron efectuadas utilizando 2000 ppm de propano, 1500 ppm de NO y dos concentraciones de oxígeno (0.8 y 2.5%). Las reacciones fueron realizadas utilizando una velocidad espacial de 30000 h<sup>-1</sup>.

A diferencia del comportamiento observado sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), la conversión de NO a N<sub>2</sub> sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) no se muestra significativamente influenciada por la presión parcial de oxígeno. Sí se puede notar un incremento de la velocidad de reacción de la combustión secundaria de propano. Evidentemente la incorporación de oxígeno en la alimentación no produce un aumento de la selectividad del propano hacia la reacción de reducción, tal como fuese observado en el sistema Co/alúmina estudiado en el capítulo 8.

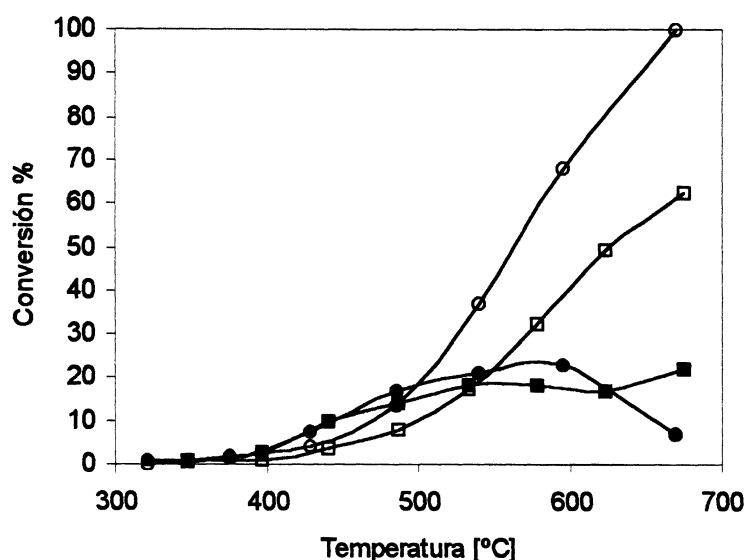


Figura 16: Influencia de la presión parcial de oxígeno en la conversión de NO a N<sub>2</sub> sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap). Conversión de NO a N<sub>2</sub> (■) 0.8% de oxígeno, (●) 2.5% de oxígeno. Los respectivos símbolos abiertos representan las conversiones de propano a CO<sub>2</sub>.

En los párrafos anteriores se analizó como influye la presión parcial de oxígeno en el comportamiento de la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap). A continuación se analizará la influencia de la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación.

En la figura 17 se puede observar que el material Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) no muestra desactivación para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua. Este comportamiento es diferente al observado sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.). La estructura superficial y la coordinación del cobalto vuelven a ser factores importantes en el comportamiento de los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia. Mientras que en el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.) los iones cobalto se encuentran distribuidos en la superficie del soporte, zirconia monoclinica, formando una estructura donde los iones Co(II) se encuentran en coordinación tetraédrica, en el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(rotavap) los iones Co(II) se encuentran distribuidos entre la red tetragonal de la zirconia y en la superficie predominado la coordinación octaédrica. Evidentemente este último material sufre menos el tratamiento hidrotérmico.

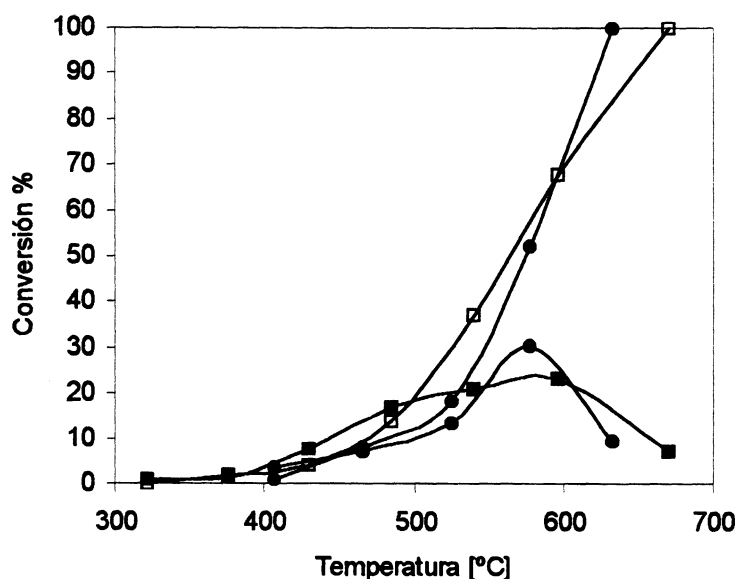


Figura 17. Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad del catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{rotavap.})$ . Conversión de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ : (■) en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , (●) en presencia de 8% de vapor de agua. Los respectivos símbolos abiertos representan las combustiones.

#### 9.4.7 Influencia del soporte

En la tabla 7 se indican los resultados de la conversión de  $\text{NO}$  a nitrógeno resultante al utilizar los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia, el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  y el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{rotavap.})$ . Estos resultados fueron comparados con los resultados de la conversión que genera un catalizador de cobalto preparado sobre alúmina con un contenido de 0.4 gramos de cobalto cada 100 g de catalizador calcinado a  $1000^\circ\text{C}$ . En las condiciones experimentales utilizadas para realizar las medidas, el catalizador  $\text{Co}(0.2)/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$  es más activo que el catalizador  $\text{Co}(0.4)/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la reacción de reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  utilizando propano como agente reductor. Además mientras que el primer material no muestra combustión parcial de propano a  $\text{CO}$  (eq.4), sobre el catalizador  $\text{Co}(0.4)/\text{Al}_2\text{O}_3$  la conversión de propano a  $\text{CO}$  es muy alta, aproximadamente de 25%. Este último material es el que, además, muestra la mayor actividad para la reacción de combustión del propano.

Tabla 7 Resultados de la conversión de NO a N<sub>2</sub> sobre catalizadores de cobalto soportado.

T [°C]	Conversiones de NO a N <sub>2</sub> (%) y Conversiones de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> a CO <sub>2</sub> (%). (entre paréntesis)		
	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (rotavap)	Co(0.2)/ZrO <sub>2</sub> (monocl.)	Co0.4Al1000
325	1 (1)	4 (2)	-
375	2 (2)	13 (4)	-
425	8(4)	27 (20)	3 (4)
475	15(10)	37 (42)	6 (10)
525	21 (30)	35 (65)	17 (65)
575	24 (57)	31 (76)	27 (90)
625	17 (86)	20 (86)	20 (100)

Condiciones de reacción: 1500 ppm de NO, 2.5% de oxígeno y 2000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Caudal total = 50ml/min, masa de catalizador utilizada 200 mg y GHSV resultante = 30000 h<sup>-1</sup>

## 9.5 CONSIDERACIONES MECANÍSTICAS

La fase de cobalto en el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (monocl.) resulta de baja reducibilidad pero activa para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub>.

En primer lugar, la termodinámica de la reducción de un sistema oxidico con H<sub>2</sub> implica el proceso de formación de agua y de reducción del catión metálico a partir de la generación de vacancias aniónicas (O<sup>-</sup>) y de difusión del gas reductor a partir de una interfase de reacción. Las presiones parciales de agua e hidrógeno respectivamente determinan la energía libre del proceso, el que puede interpretarse por un simple modelo de contracción de una esfera por reacción sólido-gas. El cobalto en la superficie del soporte se encuentra fuertemente interaccionado a partir de su incorporación a la red en un entorno oxidico que no implica una simple deposición.

En el caso del Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.) la distribución superficial de Co(II) presenta una coordinación tetraédrica (eg<sup>4</sup> t<sub>2g</sub><sup>3</sup>) situación que estaría facilitada por la estabilidad de ese catión de configuración electrónica d<sup>7</sup>. El enlace Co-O resulta así de menor longitud (o mayor fuerza) que el correspondiente a una coordinación mayor. A su vez, la interacción de las entidades superficiales, poliedros de CoO<sub>4</sub>, con la matriz del soporte, contribuyen al anclaje de las mismas, dificultando el



acceso del gas reductor a la especie metálica y la consecuente ruptura de enlaces para la formación de agua.

Comparativamente, en el caso de la estabilización de la fase tetragonal, las especies catiónicas se localizan a lo largo de planos específicos en la red derivada de la fluorita, presentando el Co(II) una disposición octaédrica de bajo espín ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ). Tanto la longitud de los enlaces en coordinación octaédrica como la configuración electrónica no equivalente  $e_g^1$ , incrementan la predisposición a la transferencia electrónica involucrada en el proceso de reducción (baja energía de activación de ruptura del enlace).

Utilizando argumentos y modelos habituales para metales en sistemas enzimáticos, podría asegurarse que la actividad del metal en la fase monoclinica del soporte se debe al denominado estado entático. La idea básica del mismo es que la química y la energía del centro metálico en una enzima genera un estado estructural y/o electrónico forzado (altamente tensionado) de manera que, pese a su fuerte interacción, se exalta su potencialidad catalítica. Se ha sugerido que cuando los centros metálicos se encuentran en esferas de coordinación incompletas o altamente distorsionadas la actividad catalítica se ve incrementada.

Asimilando el comportamiento del Co-biológico con el sistema Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(monocl.), la actividad de éste último estaría basada en la distorsión de la simetría del centro metálico contribuyendo a que el contenido energético del sistema se encuentre próximo al requerido por el "estado de transición". La tensión generada por los cambios geométricos debidos al desplazamiento oxidico superficial (asociados al substancial cambio de la carga catiónica), redundaría en una importante disminución de la energía de activación (aspecto energético), que facilita la frecuencia del encuentro con las moléculas reactivas (aspecto estadístico) y aumenta la velocidad de la reacción (aspecto cinético). La existencia de un "estado entático" favorece así la reducción del NO (NO<sub>2</sub>). Cabe pensar entonces en un proceso de interacción gas-sólido de diferente tipo a la reducción con H<sub>2</sub> a partir de la interacción con un oxígeno fuertemente unido para formar agua. En tal sentido, el NO, molécula impar con un electrón pi antienlazante, posee también una buena capacidad de donación de electrones (basicidad de Lewis), para actuar como ligante de metales. Sin embargo, el orbital pi vacante hace de esa molécula impar también posible la aceptación de densidad electrónica por parte de los orbitales metálicos (retrodonación) para formar un tipo de enlace pi complementario al sigma originado por la donación de pares no compartidos del NO. De ésta manera, el NO presenta cierto grado de acidez o carácter pi. Esta perspectiva permite diferenciar la reactividad del catalizador frente a los dos tipos de moléculas gaseosas, dado que el H<sub>2</sub> no tiene capacidad de donar ni aceptar electrones.

Desde el punto de vista catalítico existen explicaciones variadas respecto al mecanismo de reacción de reducción de NO; algunos autores han postulado que la reducción del NO ocurre a través de la formación de NO<sub>2</sub> y su posterior reducción a N<sub>2</sub> mediante el hidrocarburo, proceso que se lleva a cabo en presencia de oxígeno. En tal sentido, el proceso de transferencia electrónica podría ocurrir

inductivamente vía vértice oxídico del distorsionado tetraédrico  $\text{CoO}_4$  superficial, con un desplazamiento de cargas que debilitaría el enlace Co-O favoreciendo su ruptura y formación de  $\text{NO}_2$ . La reducción de éste último por el HC, así como la presencia de oxígeno contribuiría a la reversibilidad del proceso mencionado con la restitución del sitio activo superficial de coordinación tetraédrica. Las hipótesis de interacción directa con el metal en base a su distorsión según los argumentos del estado entáxico serían también valederos, en base a la explicación precedente, por lo que no podría asegurarse un mecanismo definitivo de interacción.

## Conclusiones

- El sistema catalítico  $\text{Co}/\text{ZrO}_2$  es activo para la reducción de NO con propano. La actividad depende fuertemente de la velocidad espacial (GHSV) cuando el sistema opera con baja concentración de oxígeno (disminuye al aumentar la velocidad espacial) y es independiente de la velocidad espacial cuando el sistema opera con exceso de oxígeno, lo que se podría adjudicar a un importante aumento de la velocidad de la reacción de reducción.
- La zirconia presenta actividad aunque la presencia de cobalto hace el sistema más activo, lo que se atribuye a la presencia de iones  $\text{Co(II)}$  que de acuerdo a la bibliografía son los sitios responsables de la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ , el cual es posteriormente reducido a  $\text{N}_2$  por el hidrocarburo.
- La presencia de vapor de agua en la alimentación provoca una desactivación irreversible tanto en el catalizador como en el soporte. Siendo esta desactivación más importante en el material  $\text{Co(0.2)}/\text{ZrO}_2(\text{monocl.})$ . El catalizador  $\text{Co(0.2)}/\text{ZrO}_2$  (rotavap), donde el cobalto se encuentra más interaccionado con el soporte (ocupando posiciones octaédricas) se desactiva menos que el anterior, donde el cobalto se encuentra preferentemente en posiciones tetraédricas. La desactivación por efecto de la presencia de vapor de agua es probablemente debida a cambios en el estado de oxidación del cobalto, el cual originariamente se encuentra como iones  $\text{Co(II)}$  y puede oxidarse formando estructuras del tipo espinela de óxido mixto de  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$  (óxidos cobaltoso y cobáltico) por lo que se acelera posteriormente la reacción de combustión del hidrocarburo.
- El catalizador de cobalto soportado sobre alúmina, el que fue utilizado como referencia, presenta menor actividad que el catalizador  $\text{Co(0.2)}/\text{ZrO}_2$ . Sin embargo existen numerosas similitudes entre los sistemas catalíticos  $\text{Co}/\text{alúmina}$  y  $\text{Co}/\text{zirconia}$ , por ejemplo en ambos sistemas existen iones de  $\text{Co(II)}$  coordinados tetraédricamente, fuertemente interaccionados con el soporte. De esta fuerte interacción con el soporte surgen estructuras superficiales de alta densidad (no másicas), del tipo

espinela cuando el soporte es alúmina y de un ordenamiento compacto cuando el soporte es zirconia. Por lo que pueden ser sugeridas dos tipos de especies activas de cobalto tetraédrico: tetraedros del tipo "CoO<sub>4</sub>" sobre el ZrO<sub>2</sub> y dominios de "CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" con estructura del tipo espinela sobre el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Bibliografía

- 1- M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u and N. Missuno. Appl. Catal. 69 (1991) L15
- 2- S. Soto, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Misuno and M. Iwamoto, Appl. Catal. 70 (1991) L1
- 3- H. Hamada, Catal. Today 22 (1994) 21
- 4- L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, Catal. Lett. 72 (2001) 71
- 5- L. Ren, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, J. Tang, L. Lin, Appl. Catal. B 35 (2002) 317
- 6- L. B. Gutierrez, A. V. Boix, E.A. Lombardo y J.L.G. Fierro, J. Catal 199 (2001) 60
- 7- Greenwood N.N., "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría", Ed Alhambra, 1970).
- 8- Gaudin C., Duprez D., Mabilon G. and Prigent M., J. Catal., 160, 10 (1996).
- 9- J. Petunchi, J. and Hall W K., Appl. Catal. B 2 (1993) L17
- 10- A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press. N.Y. (1986) 542
- 11- F. Haase, J Sauer, J Amer. Chem. Soc., 120 (1998) 13503
- 12- C Morterra , G. Cerrato, L. Ferroni, L. Montanaro, Mater. Chem. Phys, 37 (1994) 243
- 13- Yubao Zhao, Wei Li, Minghui Zhang, Keyi Tao, Catal. Commun. 3 (2002) 239
- 14- M. R. Thornber, D.J. M Bevan, J.Solid. State Chem, 1, 536 (1970)
- 15- C.N.R Rao , J Gopalakrishnan, "New Directions in solid State Chemistry", Cambridge University Press, London, 1986)
- 16- G.K. Chuah, S. Jaenicke, Appl. Catal., A 163 (1997) 261
- 17- R.C. Garvie, J. Phys. Chem. 69, 1238 (1965)
- 18- R.C. Garvie, J. Phys. Chem, 82, 218 (1978)
- 19- K. Tanabe, T. Yamaguchi, Catalysis Today 20 (1994) 185
- 20- T. Yamaguchi, Catalysis Today 20 (1994) 199.
- 21- C.J. Norman, P.A. Goulding, I. Mc Alpine, catal. Today 20, 313 (1994).
- 22- P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, J. Mater. Chem., 4 1653 (1994)

- 23- R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 9, 1 (1991)
- 24- X. Song , A Sayari, *Catal. Rev-Sci Eng*, 38, 329 (1996)
- 25- Y. Li and N. Armor, *J Catal.* 145, (1994) 1.
- 26- E. Kikucji, K. Yogo, *Catal. Today* 22 (1994) 73.
- 27- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, *J. of Catal* 175 (1998) 294
- 28- T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl.Catal B : Environmental* 26 (2000) 173
- 29- J. Y. Yan, M C. Kung, W. M. H. Sachtler and H. Kung, *J. of Catal* 172 (1997) 178-186
- 30- Y.G. Kim, Y. C.Kim, S. B. Hang, M.H. Kim, Y. P. Kim and Y. S. Uh. *Catal Lett* 57 (1999) 179-185
- 31- J. R. Regalbuto, T. Zheng, J.T. Miller, *Catal. Today* 54 (1999) 495-505.
- 32- L. Ren, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, J. Tang, L. Lin, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 317
- 33- N Li, A Wang, J. Tang, X. Wang, D. Liang, T Zhang, *Appl. Catal. B.* 43 (2003)195.
- 34- V. Indovina, D. Pietrogiacomi, M C. Campa, *Appl. Catal. B.* 39 (2002)115.
- 35- V. Indovina, D. Pietrogiacomi, M C. Campa, *J Molec. Catal. A* 204-205 (2003) 655.
- 36- H Hamada, *Catal. Today* 22 , (1994) 21.
- 37-D.e Jiang, G. Pan, B. Zhao, G. Ran, Y. Xie, E. Min, *Appl. Catal. A* 201 (2000)169.
- 38-S. Yin, Y. Fujishiro, S. Uchida, T. Sato, *J. Supercritical fluids* 13 (1998) 363
- 39-Ronald C. Garvie and Patrick S. Nicholson, *J. Amer. Ceram. Soc* 55 (1972) 303
- 40- Caili Su, Junrong Li, Dehua He, Zhengxing Cheng, Chiming Zhu. *Appl. Catal A* 202 (2002) 81
- 41- R.D. Shanon, *Acta Crystallogr.A* 32, (1976) 751
- 42- C. J. Norman, P.A. Goulding and I. Mc Alpine, *Catalysis Today* 20 313-322 (1994)
- 43- C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis.*
- 44- K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A* 163 (2000) 27.
- 45-E. van Steen, Gary S. Sewell, R. A. Makhothe, C. Micvkehwhite, H. Mansstein, M. Lange and C. O'Connor, *J. Catal.* 162 (1996) 220.
- 46-B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. Goodwin, *J. Catal* 204 (2001) 98
- 47- P. Arnoldy and J. A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985) 38
- 48- Ren-xian Zhou, Tie-ming Yu, Xiao-yuan Jiang, Fang Chen, Xiao-ming Zheng, *Appl. Surf Sci* 148 (1999) 263
- 49- M. LoJacono, A. Cimino, G. C. A. Schuiat, *Gazzeta Chim Italiana* 103, 1281 (1973)

- 
- 50- R Hierl, H.P. Urbach and H. Knözinger, Proc. 10th. Inter. Cong. Catal. New Frontier in Catalysis (1992) 2697.
- 51- E. Kikuchi and K. Yogo, Catal. Today 22 (1994) 73
- 52- A. Boix, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, Catal. Lett. 68 (2000) 169.
- 53- K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma and T. Hattori, Appl. Catal. B 18 (1998) 163.
- 54- N. Okazaki, Y. Katoh, Y. Shiina, A. Tada, and M. Iwamoto, Chem. Lett. (1997) 889.
- 55- N. Okazaki, Y. Yamamoto, H. Itoh, and A. Tada, Chem. Lett. (1998) 807.
- 56- F. C. Meunier, J. R. H. Ross, Appl. Catal. B 24 (2000) 23.
- 57- C. E. Quincoces, A. Kikot, E.I. Basaldella and M. G. González, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 4236.
- 58- E.J. Baran , Química Bioinorgánica, Mc Graw Hill, 1994.
- 59- W. Kaim , B Schwederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life, Wiley, 1994.

## Conclusiones generales

Los resultados que han sido presentados detallados y analizados a lo largo de este trabajo ameritan algunos comentarios finales. Los mismos comprenden el estudio de dos sistemas catalíticos dirigidos al estudio de la reducción de los óxidos de nitrógeno utilizando hidrocarburos livianos en presencia de oxígeno: cobalto soportado sobre alúmina y cobalto soportado sobre zirconia.

En general, se ha observado que ambos materiales son activos para la reacción principal cuando el cobalto se encuentra fuertemente interaccionado con el soporte. La presencia de fases espurias de óxidos de cobalto que pueden generarse durante el proceso de preparación debe minimizarse para evitar que aceleren la velocidad de la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo. Por lo tanto en el diseño del catalizador debe contemplarse este aspecto.

En lo que respecta al catalizador cobalto alúmina, la interacción cobalto soporte se encuentra fuertemente influenciada por el método de preparación del precursor y la temperatura de calcinación del mismo. Las mejores condiciones operativas de síntesis del catalizador resultaron ser el uso de soluciones impregnantes diluidas y temperaturas de calcinación del orden de los 900°-1000°C. La caracterización fisicoquímica ha revelado que el catalizar más efectivo es aquel en el que el cobalto se encuentra estructuralmente en forma de aluminato de cobalto, ocupando el metal fundamentalmente las posiciones tetraédricas de esa red. Eventualmente la posibilidad de que el cobalto se encuentre coordinado octaédricamente, estaría asociada a la presencia de cierto grado de inversión en la estructura de la espinela normal.

Cuando el soporte utilizado es el óxido de zirconio, la interacción entre el cobalto y el soporte se logra a menor temperatura (600°C) que la necesaria para el soporte  $\gamma$ -alúmina, este efecto tiene que ver con las características estructurales de la zirconia. Si la impregnación se lleva a cabo utilizando óxido de zirconio con estructura monoclinica como soporte, el cobalto preferentemente se encuentra coordinado en forma tetraédrica. En cambio cuando la impregnación se efectúa sobre el hidrogel de zirconio, el cobalto en el catalizador ocupa posiciones octaédricas.

La actividad en ambos sistemas puede relacionarse con la ubicación del cobalto en un sitio de simetría tetraédrica. En tal sentido puede hacerse referencia que tanto en la formación de la fase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  de superficie como en la coordinación del cobalto superficial en el  $\text{ZrO}_2$  monoclinico, la simetría local tetraédrica se encontraría alterada por efecto de la matriz oxidica.

Si se utiliza como criterio la velocidad de reacción por unidad de masa, el propano como gas reductor y una baja concentración de oxígeno (0.8%) el material de cobalto sobre óxido de zirconio monoclinico es el más activo. Para este material se logró el 100 % de conversión de NO a Nitrógeno con una velocidad especial de 15000 hs-1.

Uno de los resultados más interesantes al analizar comparativamente los dos sistemas utilizando propano como gas reductor, surge del hecho que el catalizador de cobalto soportado sobre alúmina es más activo a medida que se incremente la concentración de oxígeno.

En lo que respecta al efecto comparativo de los reductores empleados en la eliminación de óxidos de nitrógeno, puede destacarse que para una misma cantidad de átomos de carbono provenientes de distintos hidrocarburos en la alimentación el metano resulta solo un 20% menos efectivo que el propano lo que muestra la potenciabilidad del mismo como agente reductor por su abundancia y disponibilidad.



Biblioteca Central  
Facultad de Exactas  
U.N.L.P.

DONACION .....

A .....

Fecha 03-09-04

Inv. B..... inv..... 57143

