



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de Doctor en Ingeniería Química

**“Emisiones de Motores Diesel:
Mecanismo y Cinética de Oxidación Catalítica de Hollín”**

Por Ing. Martín Sebastián Gross

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE –
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Dirección de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini
Co-Dirección de Tesis: Dra. María Alicia Ulla**

2009

Dedicado a Lore...
el motorcito de mis días

INDICE

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS.....	3
Capítulo 1. Introducción General.....	5
Capítulo 2. Experimental.....	19
2.1. Preparaciones	21
2.1.1. Preparación de los Catalizadores.....	21
2.1.2. Preparación del Hollín	24
2.1.3. Pretratamiento de los Catalizadores	24
2.1.4. Preparación de las mezclas hollín:catalizador	25
2.2. Determinaciones de Actividad	26
2.2.1. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	26
2.2.1.1 Combustiones completas	28
2.2.1.2 Combustiones ‘parciales’.....	28
2.2.1.3 Combustiones isotérmicas	28
2.2.1.4 Reducciones carbotérmicas	29
2.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	29
2.3. Caracterización.....	30
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.3.2. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	30
2.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	31
2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	31
2.3.5. Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX).....	31
2.3.6. Pulsos de Alta Frecuencia de CO ₂	32
2.3.7. Pulsos de Alta Frecuencia de CO	33
2.3.8. Determinación de K, Ba y Co mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	34
2.4. Balances de masa	34
Capitulo 3. Catalizador de CeO ₂	43
3.1 Introducción	45
3.2 Experimental.....	53
3.2.1 Ensayos de actividad.....	53

3.2.2 Ensayos de caracterización.....	54
3.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos.....	54
3.3 Resultados y Discusión.....	54
3.3.1 Ensayos de actividad. Mezclas hollín:catalizador en contacto íntimo.	54
3.3.2 Caracterización de catalizadores calcinados a 450°C y 800°C.	60
3.3.3 Ensayos de actividad del catalizador calcinado a 450°C. Mezcla hollín catalizador en contacto flojo	71
3.3.4 Simulaciones con modelos existentes en la literatura	74
3.3.5 Formulación del modelo cinético	80
3.3.5.1 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para CeO_2^{450}	84
3.3.5.2 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para CeO_2^{800}	94
3.3.5.3 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para mezclas catalizador:hollín en contacto flojo.....	99
3.4 Conclusiones	99
Capítulo 4. Catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{CeO}_2$ y $\text{Ba},\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{CeO}_2$.....	103
4.1 Introducción	105
4.2 Experimental.....	108
4.2.1 Ensayos de actividad.....	109
4.2.2 Ensayos de caracterización.....	109
4.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos.....	109
4.3 Resultados y Discusión.....	110
4.3.1 Ensayos de actividad de catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(\text{x})/\text{CeO}_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.....	110
4.3.2 Ensayos de caracterización	119
4.3.3 Combustiones parciales empleando catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(\text{x})/\text{CeO}_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.....	123
4.3.4 Experiencias de temperatura programada con gas inerte en alguna etapa de la experiencia. Catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{CeO}_2^{450}$	131
4.3.5 Estabilidad de los catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{CeO}_2^{450}$	135
4.3.5.1 Ensayos de actividad a catalizadores $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{800}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.....	136
4.3.5.2 Ensayos de caracterización al catalizador $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{CeO}_2^{800}$	139
4.3.6 Ensayos de actividad a catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{CeO}_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en distintas proporciones.	144
4.3.7 Ensayos de actividad a catalizadores $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{CeO}_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.	145

4.3.8 Catalizadores promovidos con bario: $K_{NO_3}(7)Ba(x)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo	148
4.3.9 Formulación del modelo cinético para los catalizadores $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$	150
4.3.9.1 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$	153
4.3.9.2 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$	159
4.3.9.3 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para los catalizadores $K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$ y $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$	164
4.3.10 Formulación del modelo cinético para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$..	169
4.3.10.1 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$	171
4.4 Conclusiones	174
Capitulo 5. Catalizadores de MA/CeO₂. Otros precursores..	179
5.1 Introducción	181
5.2 Experimental.....	184
5.2.1 Ensayos de actividad.....	184
5.2.2 Ensayos de caracterización.....	185
5.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos.....	185
5.3 Resultados y Discusión	185
5.3.1 Ensayos de actividad a catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	185
5.3.2 Combustiones parciales empleando catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	191
5.3.3 Ensayos de caracterización a catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$	193
5.3.4 Ensayos de actividad con catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{800}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	199
5.3.4.1 Combustiones parciales empleando $K_{xx}(7)/CeO_2^{800}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	202
5.3.5 Ensayos de actividad a catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.	204
5.3.5.1 Combustiones parciales empleando catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.....	206
5.3.6 Catalizadores MA(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰ . Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	207

5.3.7 Formulación de los modelos cinéticos.....	216
5.3.7.1 Formulación del modelo cinético para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$	216
5.3.7.2 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$	217
5.3.7.3 Formulación del modelo cinético para los catalizadores $K_{CO_3}(7)/CeO_2^{450}$ y $K_{OH}(7)/CeO_2^{450}$	222
5.3.7.4 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para los catalizadores $K_{CO_3}(7)/CeO_2^{450}$ y $K_{OH}(7)/CeO_2^{450}$	225
5.4 Conclusiones.....	231

Capítulo 6. Catalizadores de K/MgO, K,Co/MgO, K/La₂O₃ ..235

6.1 Introducción	237
6.2 Experimental.....	242
6.2.1 Ensayos de actividad.....	243
6.2.2 Ensayos de caracterización.....	243
6.3 Resultados y Discusión.....	243
6.3.1 Ensayos de actividad para los diferentes soportes calcinados a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	243
6.3.2 Ensayos de actividad para el catalizador $K_{NO_3}(7)/La_2O_3^{450}$ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	245
6.3.3 Ensayos de actividad para el catalizador $K_{NO_3}(7)/MgO^{450}$ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	247
6.3.4 Ensayos de actividad para el catalizador $K_{NO_3}(7)Co(12)/MgO^{450}$ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.	249
6.3.5 Ensayos de caracterización	252
6.4 Conclusiones	259

Capítulo 7. Conclusiones y Proyecciones Futuras.....263

7.1 Conclusiones	265
7.1.1 Sobre el óxido de cerio	265
7.1.2 Sobre los catalizadores de $K_{NO_3}(x)/CeO_2$	266
7.1.3 Sobre los catalizadores de $K_{xx}(7)/CeO_2$	268
7.1.4 Sobre los catalizadores de $MA(7)/CeO_2$	269
7.1.5 Sobre los catalizadores de $K_{NO_3}(7)/MgO$, $K_{NO_3}(7),Co/MgO$, $K_{NO_3}(7)/La_2O_3$	270
7.2 Cuestiones Pendientes	270
7.3 Proyecciones Futuras	271

Anexo I.....	273
Anexo II.....	285

RESUMEN

Los principales contaminantes de los motores Diesel son los materiales particulados (hollín) y los óxidos de nitrógeno. Se han propuesto diferentes tecnologías para disminuir los niveles de estos contaminantes, siendo el tratamiento de los gases de escape con filtros catalíticos una de las más estudiadas y promisorias.

En este trabajo de tesis se estudiaron catalizadores para la combustión catalítica de hollín. Estos catalizadores son necesarios para disminuir la temperatura a la cual el material carbonoso se quema, y pueda ser posible su eliminación en el rango de temperaturas en las que normalmente opera un vehículo. El sistema reaccionante es complejo. Involucra dos fases sólidas, hollín y catalizador, y una fase gaseosa. Las fases involucradas deben estar en contacto para que la reacción de combustión catalítica se pueda llevar a cabo.

Se ha evaluado el comportamiento catalítico de diferentes soportes, óxido de cerio, óxido de magnesio y óxido de lantano, prestando especial atención al óxido de cerio. Este óxido posee buena actividad en reacciones de oxidación. Esto se debe a la facilidad con la que puede cambiar su estado de oxidación ($Ce^{+3} \leftrightarrow Ce^{+4}$) generando vacancias de oxígeno sin modificar su estructura cristalina. Se han estudiado además los catalizadores de metales alcalinos soportados sobre los óxidos de los metales de transición. Se evaluaron diferentes cationes: sodio, potasio y cesio. Para el caso del sodio y del potasio se ha estudiado el efecto que tiene la sal precursora. Para esto se utilizó nitrato, carbonato, hidróxido y cloruro de los metales mencionados. El potasio es conocido porque forma compuestos con elevada movilidad, mejorando de esta manera el contacto entre el catalizador y el hollín. Existe un efecto sinérgico entre el potasio y el cerio, debido a que los catalizadores preparados con nitrato de potasio sobre óxido de cerio poseen mejor actividad que cada uno de los compuestos por separado. Para estudiar este comportamiento se prepararon catalizadores con diferentes cargas del metal alcalino sobre el óxido de cerio.

La complejidad del sistema reaccionante es la causa de que no se encuentren en la bibliografía modelos cinéticos detallados. Se han encontrado no obstante modelos

pseudohomogéneos que no tienen la capacidad de predecir o modelar los fenómenos superficiales que se producen durante la combustión catalítica del hollín.

En este trabajo de tesis se propone un mecanismo de reacción heterogéneo para el caso en el que se emplea óxido de cerio como catalizador. Tomando este mecanismo como referencia, se proponen además mecanismos de reacción para el caso en el que se ha empleado potasio como promotor a partir de los diferentes precursores y también para las diferentes cargas metálicas obtenidas con nitrato de potasio. En todos los casos los resultados de las regresiones no lineales, como así también las simulaciones realizadas con los diferentes modelos fueron satisfactorias, pudiéndose simular incluso fenómenos que no han sido reportados hasta la fecha y que no pueden ser reproducidos por los modelos pseudohomogéneos del tipo ley de potencia.

OBJETIVOS

Las emisiones de los gases de escape de los motores de combustión interna son una de las principales fuentes de contaminación ambiental. Es por este motivo que desde hace varios años que se trabaja intensamente en el desarrollo de tecnologías que permitan reducir los niveles de contaminantes emitidos. Para el caso de los motores Otto se ha encontrado una tecnología catalítica que permite la eliminación de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. En cambio para el caso de los motores Diesel aún no se ha encontrado un catalizador lo suficientemente activo para eliminar el material particulado y los óxidos de nitrógeno.

Con este trabajo de tesis se pretende contribuir al entendimiento de los fenómenos que ocurren en la superficie del catalizador durante la combustión catalítica de hollín. El objetivo principal es el estudio de los mecanismos de reacción en la eliminación catalítica del material particulado. Se trabajó con los siguientes catalizadores:

- soportados en óxido de cerio: promovidos con potasio, sodio, cesio y bario
- soportados en óxido de magnesio: promovidos con potasio y cobalto
- soportados en óxido de lantano: promovidos con potasio

Los objetivos particulares que se plantean en el estudio de los catalizadores soportados sobre óxido de cerio son:

- evaluar la actividad catalítica y estabilidad térmica del soporte
- desarrollar un mecanismo de reacción para el óxido de cerio
- analizar el efecto que tiene el agregado de metales alcalinos como promotores sobre la actividad catalítica y sobre el mecanismo de reacción
 - analizar el efecto que tiene el agregado de diferentes cantidades de potasio sobre la actividad catalítica y mecanismo de reacción
 - analizar el efecto que tienen diferentes sales precursoras de un mismo metal alcalino sobre la actividad catalítica y mecanismo de reacción
 - determinar y evaluar los parámetros cinéticos de las expresiones de velocidad derivadas de los mecanismos propuestos

En el estudio de los catalizadores preparados con óxido de magnesio y óxido de lantano, tiene por objetivo verificar si los fenómenos observados en el óxido de cerio también tiene lugar en otros soportes y representa un comportamiento generalizado, o si cada soporte sigue mecanismos completamente diferentes.

1

Introducción General

El incremento sostenido de la población de las últimas décadas acompañado por el número de vehículos particulares y de transporte público, hizo que en 1970 en Estados Unidos y Europa aparecieran las primeras regulaciones para las emisiones de los gases de escape de los automotores. En aquel entonces los motores Otto (que funcionan con nafta) se consideraban mucho más contaminantes que los Diesel, razón por la cual estos últimos no recibieron demasiada atención. Con la introducción exitosa de los catalizadores de tres vías y legislaciones cada vez más exigentes la situación se revirtió [1]. Por otro lado los motores Diesel han ganado popularidad debido a la eficiencia, confianza y durabilidad [2]. Actualmente las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos de los motores Diesel son comparables con las de los motores Otto equipados con tecnología catalítica, sin embargo no ocurre lo mismo con las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado. Las elevadas relaciones de compresión y concentraciones de oxígeno en la cámara de combustión son la causa de la elevada eficiencia de combustible y baja emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos, pero son estos mismos factores los que generan las elevadas emisiones de NO_x [2]. Por esta razón en 1982 comenzó la investigación y desarrollo para encontrar tecnologías para eliminar o reducir la cantidad de NO_x y particulados emitidos por los motores Diesel [1].

Las concentraciones de emisiones tales como CO, hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado son mayores en zonas urbanas que en rurales, ya que el transporte y la actividad humana en general contribuyen significativamente con las emisiones de estos compuestos. En ciudades con elevada densidad de población los niveles de concentración de estos contaminantes pueden alcanzar valores muy peligrosos, provocando efectos adversos en la salud, tales como disminución de la capacidad pulmonar o cáncer de pulmón y alergias [3].

El smog se forma durante los períodos con elevada concentración de HC y NO_x combinados con elevada radiación solar. Las reacciones fotoquímicas pueden producir compuestos muy reactivos, de los cuales el ozono es considerado uno de los más activos biológicamente. Los efectos adversos del ozono sobre la salud son disminución de la capacidad pulmonar e irritación de las vías respiratorias superiores. Estos efectos aumentan con el tiempo de exposición y con la actividad física. Por otro lado, el ozono también afecta a la vegetación [1].

Por otra parte los NO_x son uno de los responsables de la lluvia ácida. En la atmósfera el NO es fácilmente oxidado a NO_2 , este óxido es muy soluble en agua, por lo tanto reacciona con la humedad ambiente para dar HNO_3 , acidificando la lluvia, nieve o niebla.

El material particulado es tan pequeño que puede penetrar en el sistema respiratorio llegando hasta los pulmones de animales y humanos. En el ambiente el material particulado proveniente de los automóviles diesel contribuyen a la concentración total de los Particulados Totales Suspendidos (TSP). La fracción de TSP cuyo tamaño es menor a $10\mu\text{m}$, denominada como PM_{10} , es la que penetra hasta la región alveolar de los pulmones. Casi la totalidad del material particulado diesel se puede clasificar como PM_{10} [1].

Las legislaciones de los países más desarrollados establecen reducciones, progresivamente más significativas para los próximos años, en los límites máximos permitidos de emisiones. Estos límites varían según las regulaciones en cada país. Particularmente en Argentina se toma como referencia las regulaciones de la Unión Europea. En la **Tabla 1.1** se muestran los valores históricos y a futuro de los niveles de emisiones máximos permitidos para los automóviles particulares. En la **Tabla 1.2** se muestra la misma información para los vehículos comerciales livianos. Si bien las emisiones de CO_2 no se encuentran legisladas, existen diferentes acuerdos con la industria automotriz para regular las emisiones de este gas.

Debido a la complejidad del problema, el campo de investigación para alcanzar estos límites involucra a la ingeniería química (procesamiento de combustibles y tecnologías catalíticas) e ingeniería automotriz. Estas disciplinas contribuyen cada una en varios parámetros, todos necesarios para encontrar una solución óptima al problema.

Existen diversas tecnologías para lograr la reducción de contaminantes presentes en los efluentes de motores diesel. Pueden citarse las siguientes¹:

- ❑ Modificaciones en el combustible
- ❑ Modificaciones en el motor
- ❑ Post-tratamiento: al momento parece ser la solución más viable para el problema planteado. Consiste en tratar los gases de combustión en el caño de escape del vehículo. Existen distintas variantes:

¹ Se encuentra descrito con mayor detalle en los Anexos I y II

- Remoción de NO_x
- Remoción de material particulado; para esto se manejan dos alternativas:
 - Filtros no catalíticos
 - Filtros catalíticos

Tabla 1.1: Emisiones estándar según la Unión Europea para vehículos particulares (categoría M₁*) (en g/Km)

Etapas	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	PM
Motores Diesel						
Euro 1**	07/1992	2,72 (3,16)	---	0,97 (1,13)	---	0,14 (0,18)
Euro 2, IDI	01/1996	1,0	---	0,7	---	0,08
Euro 2, DI	01/1996 ^a	1,0	---	0,9	---	0,10
Euro 3	01/2000	0,64	---	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01/2005	0,50	---	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09/2009 ^b	0,50	---	0,23	0,18	0,005 ^e
Euro 6	09/2014	0,50	---	0,17	0,08	0,005 ^e
Motores Otto						
Euro 1**	07/1992	2,72 (3,16)	---	0,97 (1,13)	---	---
Euro 2	01/1998	2,2	---	0,5	---	---
Euro 3	01/2000	2,30	0,20	---	0,15	---
Euro 4	01/2005	1,0	0,10	---	0,08	---
Euro 5	09/2009 ^b	1,0	0,10 ^c	---	0,06	0,005 ^{d,e}
Euro 6	09/2014	1,0	0,10 ^c	---	0,06	0,005 ^{d,e}

* Para las Etapas Euro 1 a 4 los vehículos M₁ (vehículos diseñados y construidos para el transporte de pasajeros con no más de ocho asientos sin contar con el del conductor) con más de 2500Kg se consideraban como N₁ (vehículos diseñados y construidos para el transporte de bienes con una carga inferior a las 3,5 toneladas)

** Valores entre paréntesis son límites de conformidad de producción

^a hasta el 30/09/1999, después de esta fecha los motores DI deben alcanzar los límites de los motores IDI

^b para enero de 2011 todos los modelos

^c y NMCH = 0,068 g/Km

^d aplicable únicamente a los vehículos con motores DI

^e propuesto para ser cambiado a 0,003 g/Km usando el procedimiento PMP de medida

La oxidación directa del material particulado requiere elevadas temperaturas (alrededor de 600°C), y cuando los automóviles son equipados con trampas no catalíticas se requieren altas temperaturas en los procesos de regeneración. Este tipo de regeneración no es conveniente y además es ineficiente [3]. Las elevadas temperaturas de regeneración de los filtros no catalíticos generalmente se alcanzan quemando combustible que se inyecta en la corriente de los gases de escape. Esta estrategia conduce a una reacción exotérmica no controlada que puede destruir el filtro [4].

Tabla 1.2: Emisiones estándar según la Unión Europea para vehículos comerciales livianos (en g/Km)

Categoría*	Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
Motores Diesel							
N ₁ , Clase I ≤ 1305Kg	Euro 1	10/1994	2,72	---	0,97	---	0,14
	Euro 2, IDI	01/1998	1,00	---	0,70	---	0,08
	Euro 2, DI	01/1998 ^a	1,00	---	0,90	---	0,10
	Euro 3	01/2000	0,64	---	0,56	0,50	0,05
	Euro 4	01/2005	0,50	---	0,30	0,25	0,025
	Euro 5	09/2009 ^b	0,50	---	0,23	0,18	0,005 ^e
	Euro 6	09/2014	0,50	---	0,17	0,08	0,005 ^e
N ₁ , Clase II 1305-1760Kg	Euro 1	10/1994	5,17	---	1,40	---	0,19
	Euro 2, IDI	01/1998	1,25	---	1,00	---	0,12
	Euro 2, DI	01/1998 ^a	1,25	---	1,30	---	0,14
	Euro 3	01/2000	0,80	---	0,72	0,65	0,07
	Euro 4	01/2005	0,63	---	0,39	0,33	0,04
	Euro 5	09/2009 ^b	0,63	---	0,295	0,235	0,005 ^e
	Euro 6	09/2014	0,63	---	0,195	0,105	0,005 ^e
N ₁ , Clase III >1760Kg	Euro 1	10/1994	6,90	---	1,70	---	0,25
	Euro 2, IDI	01/1998	1,50	---	1,20	---	0,17
	Euro 2, DI	01/1998 ^a	1,50	---	1,60	---	0,20
	Euro 3	01/2000	0,95	---	0,86	0,78	0,10
	Euro 4	01/2005	0,74	---	0,46	0,39	0,06
	Euro 5	09/2009 ^b	0,74	---	0,350	0,280	0,005 ^e
	Euro 6	09/2014	0,74	---	0,215	0,125	0,005 ^e
Motores Otto							
N ₁ , Clase I ≤ 1305Kg	Euro 1	10/1994	2,72	---	0,97	---	---
	Euro 2	01/1998	2,20	---	0,50	---	---
	Euro 3	01/2000	2,30	0,20	---	0,15	---
	Euro 4	01/2005	1,00	0,10	---	0,08	---
	Euro 5	09/2009 ^b	1,00	0,10 ^f	---	0,06	0,005 ^{d,e}
	Euro 6	09/2014	1,00	0,10 ^f	---	0,06	0,005 ^{d,e}
	N ₁ , Clase II 1305-1760Kg	Euro 1	10/1994	5,17	---	1,40	---
Euro 2		01/1998	4,0	---	0,65	---	---
Euro 3		01/2001	4,17	0,25	---	0,18	---
Euro 4		01/2006	1,81	0,13	---	0,10	---
Euro 5		09/2010 ^c	1,81	0,13 ^g	---	0,075	0,005 ^{d,e}
Euro 6		09/2015	1,81	0,13 ^g	---	0,075	0,005 ^{d,e}
N ₁ , Clase III >1760Kg		Euro 1	10/1994	6,90	---	1,70	---
	Euro 2	01/1998	5,00	---	0,80	---	---
	Euro 3	01/2001	5,22	0,29	---	0,21	---
	Euro 4	01/2006	2,27	0,16	---	0,11	---
	Euro 5	09/2010 ^c	2,27	0,16 ^h	---	0,082	0,005 ^{d,e}
	Euro 6	09/2015	2,27	0,16 ^h	---	0,082	0,005 ^{d,e}

* Para las Normas Euro 1 y 2 la categoría N₁ (vehículos diseñados y construidos para el transporte de bienes con una carga inferior a las 3,5 toneladas) eran: Clase I ≤ 1250Kg, Clase II 1250-1700Kg, Clase III >1700Kg

^a hasta el 30/09/1999, después de esta fecha los motores DI deben alcanzar los límites de los motores IDI

^b para enero de 2011 todos los modelos

^c para enero de 2012 todos los modelos

^d aplicable únicamente a los vehículos con motores DI

^e propuesto para ser cambiado a 0,003 g/Km usando el procedimiento PMP de medida

^f y NMCH = 0,068 g/Km

^g y NMCH = 0,090 g/Km

^h y NMCH = 0,108 g/Km

Con respecto a la tecnología catalítica aplicada a sistemas para la combustión de hollín (o materiales carbonosos en general), existen numerosos trabajos donde se han realizado estudios con un gran número de formulaciones catalíticas. Entre las formulaciones reportadas se encuentran: distintas sales de metales alcalinos soportados sobre óxido de cerio [6-13], óxido de magnesio [6,7,14-19], óxido de lantano [7,20-23], óxido de circonio [11,24,25] u óxido de aluminio [26-29]; catalizadores de potasio-cobre-vanadio soportados en alúmina [30-33]; potasio-hierro-vanadio soportados en alúmina [28]; cobre-potasio-molibdeno soportado en óxido de titanio [34]; óxidos metálicos simples [35-38]; cloruros metálicos [39]; metales alcalinos soportados sobre óxidos tipo perovskitas [40-46]; óxidos tipo espinelas [47]; óxido de cerio dopado [5,11,12,48-55]; sales fundidas [56,57], entre otros.

El sistema bajo estudio es particularmente complejo. Involucra diferentes fases sólidas, el catalizador, el hollín y la fase gaseosa. El catalizador a su vez no presenta una superficie uniforme, se encuentran los promotores y el soporte, cada uno de ellos con funciones marcadamente distintas. Todas estas fases deben estar en contacto para que la reacción de combustión catalítica se lleve a cabo [14].

Existen diferentes publicaciones que abordan el mecanismo de combustión de materiales carbonosos, ya sea de manera no catalítica [58-65] o catalítica [13,30,31,33,34,37-39,42,48-50,52,53,59,65-75], pero en general no se encuentran estudios detallados y los modelos cinéticos que se pueden encontrar son simplificados debido a las complejidades del sistema ya mencionadas. En muchos trabajos se han encontrado expresiones cinéticas que responden a modelos pseudohomogéneos del tipo de ley de potencia [30,31,33,42,60,65,66] en cuyos casos los valores de los parámetros cinéticos que se reportan son los globales. En otros trabajos se encuentran modelos cinéticos heterogéneos [11,13,24,37,39,40,42,48-50,52,53,63,69,75], pero no se encuentran reportados los valores de los parámetros cinéticos de cada una de las etapas de reacción. Una revisión detallada de los mecanismos de reacción propuestos en la bibliografía se presenta en los capítulos 3 y 4.

El tipo de contacto entre el catalizador y el hollín es un factor limitante importante en la velocidad de reacción [35,38,76-79]. En condiciones de contacto pobre (condiciones de contacto que se dan realmente en un filtro catalítico) los fenómenos intrínsecamente cinéticos pueden quedar enmascarados por fenómenos de transferencia de masa.

Además de los diferentes tipos de contacto, la relación catalizador:hollín también tiene influencia sobre el valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, que es un parámetro utilizado para determinar cuan activo es un catalizador [35,76]. Se puede ver que tan sólo con estas dos variables, modo de contacto y relación catalizador:hollín, se pone de manifiesto la complejidad del sistema mencionada en el párrafo anterior, y deben ser tenidas muy en cuenta al momento de elegir u ordenar los catalizadores según su actividad.

Existe una correlación débil pero significativa entre la actividad de los catalizadores en condiciones de contacto flojo (o pobre) y la temperatura de fusión o presión de vapor de los componentes catalíticos. La mayoría de los metales u óxidos metálicos con elevada actividad en condiciones de contacto flojo poseen elevadas presiones de vapor o bajos puntos de fusión. En general se puede decir que los catalizadores que poseen una buena actividad a expensas de una elevada presión de vapor, no son adecuados debido a que en las condiciones de operación en el caño de escape con las elevadas velocidades espaciales que se manejan, se perdería el material activo disminuyendo la vida útil del catalizador. Por lo tanto se prefieren aquellos catalizadores que poseen un bajo punto de fusión o baja temperatura Tamman de manera que se permita la formación de especies con elevada movilidad. Lamentablemente, la mayoría de los compuestos que poseen esta característica tienen una elevada presión de vapor, por lo que no son aptos para este tipo de aplicaciones [35].

En trabajos previos realizados por nuestro grupo se estudiaron catalizadores de Co y K soportados en MgO, CeO₂ y La₂O₃ [6,15,20], habiéndose mostrado que los catalizadores K/La₂O₃ y K/CeO₂ son muy efectivos para la eliminación de hollín. Estos catalizadores en mezclas mecánicas con el hollín presentan una velocidad máxima de combustión entre 350 y 400°C. El catalizador de potasio soportado sobre óxido de cerio tiene muy buena actividad para la combustión de hollín, y cuando se incluye bario en la formulación, es capaz de funcionar como trampa de NO_x [6-8,21]. También se propusieron mecanismos de reacción para la combustión catalítica de hollín empleando estos catalizadores [7].

Debido a que las propiedades del material particulado dependen fuertemente de las condiciones de operación del motor (velocidad, temperatura, carga, etc), en muchas publicaciones se trabajó con materiales carbonosos modelo [5,13,16,17,19,25,27,31,39,44,50,59,60,69,72,77,79-82], dado que el hollín es difícil de recolectar con propiedades

uniformes [78]. Las características del hollín, y el efecto que tienen las variables de funcionamiento del motor se discuten en los Anexos I y II.

El **objetivo central** y general de esta tesis es estudiar el mecanismo de la reacción de combustión catalítica de hollín de motores diesel. Para ello se combinarán determinaciones cinéticas realizadas con diferentes formulaciones de catalizador, y ensayos de caracterización fisicoquímica del sistema.

Se estudian catalizadores preparados con diferentes óxidos de metales de transición: óxido de cerio, óxido de lantano y óxido de magnesio, poniendo especial énfasis en el primer óxido mencionado.

Se analiza además el efecto en la combustión catalítica de hollín que tiene el agregado de diferentes promotores de metales alcalinos, como el sodio, potasio y cesio, sobre el óxido de cerio. Para los casos en los que se ha trabajado con el sodio y el potasio se estudia la influencia sobre la actividad catalítica que tienen diferentes sales de estos metales: nitrato, cloruro, hidróxido y carbonato. De esta manera se logra obtener información tanto del catión como del anión de la sal precursora.

La actividad de los diferentes catalizadores preparados se determina mediante diferentes experiencias de TPO. Dentro de estas experiencias se encuentran combustiones completas, combustiones parciales, combustiones isotérmicas y reducciones carbotérmicas.

Mediante técnicas de caracterización como FTIR, DRX, SEM, EDX, XPS, pulsos de alta frecuencia con CO_2 y CO ha sido posible reunir información para proponer un mecanismo de reacción heterogéneo.

Aplicando regresiones no lineales a partir de los datos experimentales de las combustiones completas fue posible obtener los valores de los parámetros cinéticos de cada una de las etapas del mecanismo de reacción. En primer lugar se estudia el mecanismo de reacción correspondiente al óxido de cerio. Luego se analiza como influye en el mismo el agregado de diferentes precursores de potasio. En el caso particular del catalizador formulado con nitrato de potasio, se estudia la influencia que tiene la cantidad agregada del metal alcalino.

Para verificar la calidad de los modelos se han realizado simulaciones de experiencias de combustión en condiciones diferentes de las que fueron obtenidos los parámetros cinéticos. De esta manera se han encontrado modelos heterogéneos lo suficientemente robustos para reproducir algunos comportamientos encontrados en las combustiones parciales no reportados hasta el momento y que no pueden ser reproducidos por los modelos que se encuentran en la bibliografía.

Referencias

- [1] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Processing Technology* 47, 1996, 1
- [2] J.C. Summers, S. Van Houtte, D. Psaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 10, 1996, 139
- [3] D.W. Dockery, C.A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris, F.E. Speizer, *The New England Journal of Medicine* 329, 1993, 1753
- [4] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon* 39, 2001, 2247
- [5] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 2007, 189
- [6] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53, 1999, 631
- [7] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E E Miró, *Catalysis Today* 75, 2002, 465
- [8] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Journal of Catalysis* 220, 2003, 424,
- [9] Y. Zhang, X. Zou, L. Sui, *Catalysis Communications* 7, 2006, 855
- [10] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Journal of Catalysis* 242, 2006, 118
- [11] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catalysis Communications* 8, 2007, 1274
- [12] E. Aneggi, M. Boaro, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412, 2006, 1096
- [13] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 136, 2008, 3
- [14] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 1998, 5
- [15] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 1999, 165
- [16] R. Jimenez, X. Garcia, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 297, 2006, 125
- [17] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 314, 2006, 81
- [18] V.G. Milt, M.A. Peralta, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catalysis Communications* 8, 2007, 765
- [19] R. Jiménez, X. García, T. López, A.L. Gordon, *Fuel Processing Technology* 89, 2008, 1160
- [20] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2000, 731

- [21] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermochimica Acta* 404, 2003, 177
- [22] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 2003, 397
- [23] M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Latin American Applied Research* 33, 2003, 345
- [24] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catalysis Communications* 4, 2003, 124
- [25] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2003, 692
- [26] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 2008, 3834
- [27] K. Krishna, M. Makkee, *Catalysis Today* 114, 2006, 48
- [28] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 2003, 381
- [29] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136, 2008, 11
- [30] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99, 1994, 413
- [31] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, *Catalysis Today* 27, 1996, 99
- [32] C. Badini, G. Saracco, V. Serra, *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997, 307
- [33] V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997, 329
- [34] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 1996, 57
- [35] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Journal* 64, 1996, 295
- [36] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Studies in Surface Science and Catalysis* 96, 1995, 549
- [37] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, *Chemistry of Materials* 20, 2008, 4489
- [38] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.F. Brilhac, *Fuel* 87, 2008, 740
- [39] G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 33
- [40] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Arita, M. Inoue, I. Mochida, *Energy & Fuels* 11, 1997, 832
- [41] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chemical Engineering Science* 58, 2003, 951

- [42] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 2003, 243
- [43] H. An, P.J. McGinn, *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 2006, 46
- [44] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* 229, 2005, 459
- [45] H. An, P.J. McGinn, *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 2006, 46
- [46] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, *Catalysis Communications* 8, 2007, 2257
- [47] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 237
- [48] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 230, 2005, 237
- [49] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Journal of Alloys and Compounds* 323-324, 2001, 584
- [50] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catalysis Today* 121, 2007, 237
- [51] M. Zhao, M. Shen, J. Wang, *Journal of Catalysis* 248, 2007, 258
- [52] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *Journal of Hazardous Materials* 140, 2007, 205
- [53] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Catalysis Communications* 9, 2008, 202
- [54] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Catalysis Communications* 9, 2008, 250
- [55] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Journal of Catalysis* 259, 2008, 123
- [56] B.A.A.L. van Setten, R. van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 1999, 51
- [57] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 35, 2002, 159
- [58] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, *AIChE Journal* 26, 1980, 379
- [59] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 36, 1998, 1269
- [60] A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, H.A. Eadler, W.S. Epling, C.H.F. Peden, *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 2005, 120
- [61] R. López-Fonseca, I. Landa, U. Elizundia, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Combustion and Flame* 144, 2006, 398
- [62] W. Guo, H. Xiao, E. Yasuda, Y. Cheng, *Carbon* 44, 2006, 3269
- [63] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* 44, 2006, 307
- [64] W. Guo, H. Xiao, *Carbon* 45, 2007, 1058
- [65] P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.M. Trichard, G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today* 199, 2007, 252

- [66] M.N. Bokova, C. Decarne, E. Abi-Aad, A.N. Pryakhin, V.V. Lunin, A. Aboukaïs, *Thermochimica Acta* 428, 2005, 165
- [67] K.J. Hüttinger, R. Minges, *Fuel* 65, 1986, 1112
- [68] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *Journal of Hazardous Materials* 140, 2007, 205
- [69] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179, 1998, 258
- [70] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 237
- [71] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 2003, 381
- [72] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 50, 2004, 185
- [73] C.A. Querini, S.C. Fung, *Applied Catalysis A: General* 117, 1994, 53
- [74] D. Reichert, T. Finke, N. Atanassova, H. Bockhorn, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, 803
- [75] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33, 1995, 1155
- [76] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chemical Engineering Journal* 152, 2009, 234
- [77] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 28, 2000, 253
- [78] Y.N.H. Nhon, H.M. Magan, C. Petit, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 2004, 127
- [79] A. Setiabudi, N.K. Allaart, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 2005, 241
- [80] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, P. Ehrburger, *Fuel* 84, 2005, 1949
- [81] H. Muckenhuber, H. Grothe, *Carbon* 44, 2006, 546
- [82] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 76, 1997, 1129

2

Experimental

2.1. Preparaciones

2.1.1. Preparación de los Catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación por vía húmeda, empleando soluciones acuosas 0,1M del precursor, salvo que se indique lo contrario. La cantidad de soporte empleada en cada una de las preparaciones fue de 1 g aproximadamente. La suspensión se mantuvo bajo agitación vigorosa y con calentamiento controlado hasta la evaporación total. El catalizador en estas condiciones se dejó en estufa a 120°C durante toda la noche. El polvo catalítico así obtenido fue homogeneizado mediante molienda manual en mortero. Posteriormente se procedió a la calcinación, empleando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. El diseño del reactor empleado en las calcinaciones es tal que minimiza los gradientes de temperatura radial. La cantidad de muestra que se carga es tal que se minimizan gradientes axiales, de manera de asegurar que la totalidad de la masa se encuentre a la misma temperatura. La corriente gaseosa que circula por el reactor es aire que se pasa por una trampa de humedad (silicagel) antes de ingresar al reactor. El caudal de aire con el que se trabajó es 60 ml/min. El control de la temperatura de calcinación se realizó con controlador electrónico. El programa de calentamiento empleado fue el siguiente: desde temperatura ambiente hasta la temperatura final (generalmente 450°C u 800°C) en dos horas y luego se mantuvo la temperatura final por dos horas adicionales. Una vez transcurrido este tiempo el reactor se deja enfriar a temperatura ambiente dentro del horno, manteniendo siempre la circulación de la corriente gaseosa. Finalmente se retiró el catalizador del reactor y se lo molió nuevamente en mortero y se lo colocó en recipiente plástico con tapa a presión.

Los reactivos que fueron empleados para la preparación de los diferentes catalizadores son los siguientes:

- Soportes: Óxido de cerio IV, 99,9%, Aldrich
Óxido de lantano III, 99,9%, Strem Chemicals
Óxido de magnesio, pro-análisis, Merk
Óxido de silicio, pro-análisis, Merk
- Promotores: Nitrato de potasio, pro-análisis, Cicarelli
Carbonato de potasio, anhidro pro-análisis, Cicarelli
Cloruro de potasio, pro-análisis, Cicarelli

Hidróxido de potasio, pro-análisis, Cicarelli
 Acetato de bario, mín. 99,5%, BDH
 Nitrato de sodio, pro-análisis, Cicarelli
 Cloruro de sodio, pro-análisis, Cicarelli
 Hidróxido de sodio, pro-análisis, Cicarelli
 Acetato de cesio, mín. 99,5, Sigma
 Nitrato de cobalto, pro-análisis, Anedra

Los catalizadores de $K(x)/CeO_2$ fueron preparados mediante impregnación húmeda empleando diferentes volúmenes de diferentes soluciones acuosas del precursor sobre el soporte para obtener una carga de $x\%$ de potasio con respecto al soporte. En la **Tabla 2.1** se listan los diferentes catalizadores preparados con CeO_2 como soporte.

Tabla 2.1: Catalizadores de $K_{yy}(x)/CeO_2$.

Soporte	Precursor	Carga Nominal	Denominación
CeO ₂	---	0	CeO ₂
	KNO ₃	4	K _{NO₃} (4)/CeO ₂
		7	K _{NO₃} (7)/CeO ₂
		10	K _{NO₃} (10)/CeO ₂
		14	K _{NO₃} (14)/CeO ₂
	K ₂ CO ₃	7	K _{CO₃} (7)/CeO ₂
	KOH	7	K _{OH} (7)/CeO ₂
	KCl	7	K _{Cl} (7)/CeO ₂

Los catalizadores de $K_{NO_3}(7)Ba(x)/CeO_2$ fueron preparados mediante coimpregnación húmeda, empleando siempre el mismo volumen de solución acuosa de KNO₃ como precursor de potasio, y diferentes volúmenes de la solución acuosa de acetato de bario como precursor de bario. Los catalizadores se prepararon de manera de obtener una carga de 7% de potasio y $x\%$ de bario con respecto al soporte. En la **Tabla 2.2** se listan los diferentes catalizadores preparados.

Tabla 2.2: Catalizadores de $K_{NO_3}(7)Ba(x)/CeO_2$.

Soporte	Precursor	Carga Nominal	Denominación
CeO ₂	KNO ₃ , Ba(H ₃ C ₂ O ₂) ₂	7, 10	K _{NO₃} (7)Ba(10)/CeO ₂
		7, 16	K _{NO₃} (7)Ba(16)/CeO ₂
		7, 22	K _{NO₃} (7)Ba(22)/CeO ₂

De la misma manera, se han preparado catalizadores de $Na_{yy}(7)/CeO_2$, mediante impregnación húmeda empleando diferentes soluciones acuosas de nitrato, cloruro o hidróxido de sodio 0,1M sobre el soporte. En la **Tabla 2.3** se muestran las diferentes preparaciones.

Tabla 2.3: Catalizadores de $\text{Na}_{\text{vvy}}(7)/\text{CeO}_2$.

Soporte	Precursor	Carga Nominal	Denominación
CeO ₂	NaNO ₃	7	NaNO ₃ (7)/CeO ₂
	NaOH	7	NaOH(7)/CeO ₂
	NaCl	7	NaCl(7)/CeO ₂

El catalizador Cs(7)/CeO₂ se preparó con la misma técnica, empleando solución acuosa de acetato de cesio 0,1M.

Para los catalizadores preparados con SiO₂ como soporte, los promotores empleados fueron KNO₃ y Co(NO₃)₂. Los catalizadores KNO₃(7)/SiO₂ y Co(12)/SiO₂ se prepararon por impregnación húmeda, y el catalizador KNO₃(7)Co(12)/SiO₂ se hizo mediante coimpregnación, empleando las soluciones acuosas 0,1M de ambos precursores. En la **Tabla 2.4** se listan los catalizadores.

Tabla 2.4: Catalizadores con SiO₂ como soporte.

Soporte	Precursor	Carga Nominal	Denominación
SiO ₂	---	0	SiO ₂
	KNO ₃	7	KNO ₃ (7)/SiO ₂
	Co(NO ₃) ₂	12	Co(12)/SiO ₂
	KNO ₃ , Co(NO ₃) ₂	7, 12	KNO ₃ (7)Co(12)/SiO ₂

También se emplearon La₂O₃ y MgO como soportes. En estos casos los precursores usados fueron KNO₃ y Co(NO₃)₂. Al igual que los catalizadores anteriores, estos catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación húmeda o coimpregnación en los casos de contener más de un precursor, con soluciones acuosas 0,1M. En la **Tabla 2.5** se listan los catalizadores preparados.

Tabla 2.5: Catalizadores preparados con La₂O₃ o MgO como soporte.

Soporte	Precursor	Carga Nominal	Denominación
La ₂ O ₃	---	0	La ₂ O ₃
	KNO ₃	7	KNO ₃ (7)/La ₂ O ₃
MgO	---	0	MgO
	KNO ₃	7	KNO ₃ (7)/MgO
	Co(NO ₃) ₂	12	Co(12)/MgO
	KNO ₃ , Co(NO ₃) ₂	7, 12	KNO ₃ (7),Co(12)/MgO

2.1.2. Preparación del Hollín

Existen diversas alternativas respecto del material a usar en el ensayo de catalizadores de combustión de hollín. En la introducción se mencionó que, debido a problemas de heterogeneidades del hollín, en muchas oportunidades se emplean sustancias carbonosas modelo. Existe una gran variedad de materiales carbonosos, siendo los más utilizados: carbón amorfo Graphpac [1]; Vulcan 6, Cabot [2,3]; Monarch 430, Cabot [4-7]; hollín de llama Printex-U, Degussa [7-24].

El hollín empleado en este trabajo de tesis se obtuvo mediante combustión de diesel comercial (Repsol-YPF, Argentina). Para el quemado del combustible se encendió el diesel en un vaso de precipitado de dos litros y se dejó ardiendo hasta que se agotara. Una vez frío se recogió el hollín de las paredes del vaso y se lo llevo a estufa por 24 horas a 120°C. Se determinó el área específica de este hollín dando un valor de 55 m²/g. También se determinó la cantidad total de hidrocarburos adsorbidos y de grupos parcialmente oxidados presentes en la muestra. Para esto se realizaron experiencias de temperatura programada empleando helio como gas carrier y un detector de ionización de llama. Al calentar la muestra en inerte y alimentar los gases de salida de la celda directamente al detector, se pudo determinar la cantidad de hidrocarburos. Por otro lado, al pasar la corriente de salida de la celda por un metanador y luego al detector, se pudo determinar la cantidad total de compuestos adsorbidos y grupos superficiales conteniendo carbono, incluyendo los que descomponen en CO y CO₂, que resultó ser 9.3% [25].

2.1.3. Pretratamiento de los Catalizadores

Los catalizadores son sometidos a calcinación antes de realizar los diferentes análisis, tal como se detalló en la sección 2.1.1. Generalmente los catalizadores fueron calcinados a 450°C, salvo en los casos en los que se evaluó la estabilidad térmica que poseían determinadas formulaciones, y que se calcinaron también a 800°C. En la **Tabla 2.5** se muestran las temperaturas a las que fueron calcinados los diferentes catalizadores.

Tabla 2.5: Pretratamientos de los diferentes catalizadores.

Soporte	Precursor	Temperatura Calcinaación (°C)	Denominación	
CeO ₂	---	450	CeO ₂ ⁴⁵⁰	
	---	800	CeO ₂ ⁸⁰⁰	
	KNO ₃		450	KNO ₃ (4)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KNO ₃ (4)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
			450	KNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
			450	KNO ₃ (10)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KNO ₃ (10)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
			450	KNO ₃ (14)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KNO ₃ (14)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
	KNO ₃ , (H ₃ C ₂ O ₂) ₂ Ba		450	KNO ₃ (7)Ba(10)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			450	KNO ₃ (7)Ba(16)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			450	KNO ₃ (7)Ba(22)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
	K ₂ CO ₃		450	KCO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KCO ₃ (7)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
	KOH		450	KOH(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KOH(7)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
	KCl		450	KCl(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
			800	KCl(7)/CeO ₂ ⁸⁰⁰
	NaNO ₃		450	NaNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰
NaOH		450	NaOH(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	
NaCl		450	NaCl(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	
CsO ₂ H ₃ C ₂		450	Cs(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	
SiO ₂	---	450	SiO ₂ ⁴⁵⁰	
	KNO ₃	450	KNO ₃ (7)/SiO ₂ ⁴⁵⁰	
	Co(NO ₃) ₂	450	Co(12)/SiO ₂ ⁴⁵⁰	
	KNO ₃ , Co(NO ₃) ₂	450	K(7),Co(12)/SiO ₂ ⁴⁵⁰	
La ₂ O ₃	---	450	La ₂ O ₃ ⁴⁵⁰	
	KNO ₃	450	K(7)/La ₂ O ₃ ⁴⁵⁰	
MgO	---	450	MgO ⁴⁵⁰	
	KNO ₃	450	K(7)/MgO ⁴⁵⁰	
	Co(NO ₃) ₂	450	Co(12)/MgO ⁴⁵⁰	
	KNO ₃ , Co(NO ₃) ₂	450	K(7),Co(12)/MgO ⁴⁵⁰	

2.1.4. Preparación de las mezclas hollín:catalizador

Las mezclas de hollín:catalizador generalmente se hicieron con una relación en masas de 1:20 (una parte de hollín con veinte partes de catalizador), aunque también se han realizado algunas experiencias con las relaciones 1:30, 1:40 y 1:50 (una parte de hollín con 'x' partes de catalizador).

La mayor parte de las experiencias se realizó usando el tipo de contacto íntimo entre el hollín y el catalizador. Para esto, se colocan las masas perfectamente conocidas de

ambos sólidos en un mortero y se procedió al mezclado mecánico por un tiempo de seis minutos. También se realizaron algunas experiencias con modo de contacto flojo, para lo cual se colocaron las masas de los sólidos perfectamente conocidas dentro de un recipiente con tapa y se agitó manualmente para mezclarlos. Con este último tipo de contacto, la relación hollín:catalizador siempre fue de 1:20.

A no ser que se especifique lo contrario, en esta tesis los ensayos se realizan con la mezcla hollín:catalizador en contacto íntimo con una relación de masas de 1:20. Peralta y cols. [26] determinaron que para esta relación hollín:catalizador y en condiciones de contacto íntimo los fenómenos de limitaciones de transferencia de masa no se producen.

En la literatura consultada se pudieron encontrar diferentes maneras de realizar las mezclas hollín:catalizador. Por ejemplo para el modo de contacto íntimo, en lugar de emplear un mortero como se ha hecho en este trabajo, o como han hecho otros grupos [3-6,13,14,21-23,27-29], se ha empleado un molino de bolas [8,10-12,30]. Matarrese y col. denominan contacto íntimo a la preparación obtenida mediante impregnación por humedad incipiente del hollín directamente con los precursores [24]. También se encontraron variantes en el modo de preparación de lo que se denomina la mezcla en contacto flojo. En algunos trabajos [8,12,21,22,27,28,31] se denominan así a las mezclas obtenidas luego de mezclar los sólidos con una espátula, en otros al igual que en el presente trabajo mezclan los sólidos en un recipiente con tapa [4,5]. Se ha encontrado también que se han realizado deposiciones húmedas, sumergiendo el catalizador en una solución alcohólica de hollín [20].

Estas variantes en el modo de preparar las mezclas hollín:catalizador, pueden hacer que un mismo catalizador muestre resultados completamente diferentes, por lo tanto no es una cuestión menor, y debe ser tenido en cuenta al momento de realizar comparaciones con datos que se encuentran en la bibliografía.

2.2. Determinaciones de Actividad

2.2.1. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Para la determinación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores se han realizado experiencias de oxidación a temperatura programada con diferentes mezclas de hollín:catalizador. El reactor empleado para las experiencias de oxidación a temperatura

programada (TPO) es tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro. El lecho se encuentra soportado sobre un tapón de lana de cuarzo. Típicamente se emplean unos 10 mg de muestra pesados en forma exacta, salvo en aquellos experimentos en donde se quieren comparar resultados con igual carga de hollín para diferentes relaciones hollín:catalizador. En estos casos a mayor relación hollín:catalizador menor masa de muestra empleada. En todos los casos el caudal gaseoso de reactivo que circula por el reactor es de 40 ml/min de O₂ al 5% en N₂. En algunos casos se ha empleado N₂ puro como inerte con el mismo caudal que para el gas reactivo.

En este trabajo se ha empleado la técnica de TPO modificada [32]. La modificación consiste en hacer pasar los gases que salen de la celda de análisis, por un reactor de metanación en donde el CO y CO₂ son convertidos a CH₄, midiendo luego el CH₄ con un detector de ionización de llama (FID). El reactor de metanación opera con catalizador de níquel a 400°C de temperatura. Con estas condiciones de operación se verificó una conversión del 100% de los óxidos de carbono a metano. Esta técnica modificada tiene ventajas respecto de las convencionales. En primer lugar, cuando se emplea un detector de conductividad térmica (TCD) es necesario separar el CO₂ del O₂ y el H₂O en una columna cromatográfica disminuyendo notablemente la resolución del perfil de TPO, mientras que con el uso del metanador-FID se puede monitorear de manera continua los gases de salida, dado que el FID solo detecta el metano en esta corriente. Por otra parte el FID presenta una sensibilidad mucho mayor que la del TCD.

El control de temperatura y adquisición de datos se hizo mediante el software QuickLog PCTM v2.1.0 Strawberry Tree Incorporated.

En la literatura se pueden encontrar diferentes técnicas experimentales para la determinación de la actividad de los catalizadores y realizar estudios cinéticos. Además del TPO, técnica más difundida, [12,25,27,33-46], se encuentran determinaciones mediante análisis termogravimétricos (TGA) [4-6,8,14,15,20-22,28,30,31,47-49], TGA acoplado a un espectrómetro de masas (MS) [30,47], TPO acoplado a un MS [24], TPO acoplado a un detector IR [9,21,23,50-53], y calorimetría de barrido diferencial (DSC) [8,50].

2.2.1.1 Combustiones completas

Con el término ‘combustión completa’ se designa a las experiencias de TPO que se han realizado con velocidad de calentamiento constante desde temperatura ambiente hasta 650-740°C. Se han empleado las siguientes velocidades de calentamiento: 4, 8, 12 y 16°C por minuto.

Este tipo de experiencias se ha realizado con el fin de determinar como varía la velocidad de reacción con la temperatura.

2.2.1.2 Combustiones ‘parciales’

Con el término de ‘combustión parcial’ se hace referencia a las experiencias de TPO que se han realizado con velocidad de calentamiento de 12°C/min hasta una dada temperatura y luego se mantiene ésta constante hasta que se agota el material carbonoso, o bien la velocidad de quemado se reduce prácticamente a cero. Esta temperatura se elige en función de los valores de TI (temperatura a la cual comienza la combustión) y TM (temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción) obtenidos con las experiencias descritas en 2.2.1.1.

Este tipo de experiencias en general se realiza para determinar el orden de reacción en el carbono [54], y permite visualizar fenómenos que no se pueden apreciar en un TPO completo. En este trabajo de tesis además se emplean los datos experimentales así obtenidos para analizar la capacidad predictiva de los modelos cinéticos.

2.2.1.3 Combustiones isotérmicas

Se denominan así a las experiencias de TPO que se realizaron de la siguiente manera: el calentamiento se realiza en corriente de gas inerte (N_2) y alcanzada la temperatura de interés, que generalmente es la misma que la usada en la experiencia de combustión parcial, se cambia por la corriente gaseosa reactiva (5% O_2 en N_2) manteniéndose las

condiciones de operación constantes hasta que se agota el hollín. En varias publicaciones [9,51,53] se encuentran reportados este tipo de experiencias.

Estos experimentos, realizándolos a diferentes temperaturas, permiten calcular el valor de la energía de activación global.

2.2.1.4 Reducciones carbotérmicas

Se denominan así a las experiencias que se realizaron calentando la mezcla hollín:catalizador en atmósfera inerte (N_2) desde temperatura ambiente hasta 650-740°C.

Este tipo de experiencias se realizaron para analizar la capacidad que posee el catalizador para quemar el hollín en ausencia de oxígeno molecular.

En la bibliografía se pueden encontrar este tipo de experiencias, usando helio como gas inerte [47].

2.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las experiencias se realizaron en un equipo TGA Metler Toledo, utilizando aire sintético, desde 50 hasta 750°C. Se colocaron 10 mg de muestra en un crisol de alúmina. Este material permite llegar hasta temperaturas de 900°C. La velocidad de calentamiento fue de 12 °C/min y el caudal de aire fue 90 ml/min.

El objetivo principal de estas experiencias fue estudiar los cambios de masa debidos a procesos de descomposición térmica que se llevan a cabo en el catalizador durante la combustión catalítica del hollín, así como el proceso de combustión mismo. Son un complemento de las experiencias de TPO. Anteriormente se dijo que este tipo de técnica es empleado para realizar estudios cinéticos de la combustión catalítica de hollín. En este trabajo de tesis no se han usado los datos obtenidos mediante TGA para hacer estudios cinéticos debido a que esta técnica es mucho menos sensible que el TPO modificado.

2.3. Caracterización

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se obtuvieron usando el espectrómetro Shimadzu IRPrestige 21. Las muestras se prepararon en forma de pastilla (aprox. 1% de muestra en KBr). Todos los espectros involucraron una acumulación de 40 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Mediante esta técnica de caracterización se puede determinar e identificar la presencia de distintas especies superficiales y además el modo en el que éstas interactúan con la superficie del catalizador.

2.3.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las mediciones de XPS fueron obtenidas con un instrumento Specs multi-técnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al (radiación $\text{Al K}\alpha$ 1486,6 eV) operado a 100 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Para cada muestra se tomaron los espectros de las regiones relacionadas con los niveles energéticos de Ce 3d, O 1s, K 2p y C 1s. Las energías de enlace fueron referidas a la señal del Ce $3d_{3/2}$ u''' (916,6 eV). El ajuste de las señales y la contribución del background se realizaron utilizando el software que dispone el instrumento. Los análisis cuantitativos se efectuaron usando los factores Scofield apropiados.

Mediante esta técnica se puede determinar la composición superficial de los catalizadores, y el estado de oxidación de cada elemento.

2.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se realizaron en condiciones ambientes con un instrumento Shimadzu XD-D1, con monocromador y radiación $\text{CuK}\alpha$, con una velocidad de barrido de 1 grado por minuto.

Estos análisis se realizaron para identificar diferentes fases volumétricas de los catalizadores y determinar los tamaños de los cristales de las especies que se han identificado.

2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se tomaron porciones representativas de las muestras y se adhirieron sobre cinta de doble faz sobre portamuestras metálicos. Posteriormente se cubrieron con oro depositado por bombardeo (sputtering) empleando un evaporador marca VECCO, modelo VE-300 operado en atmósfera de argón. Las muestras así preparadas se observaron por microscopía electrónica de barrido y se obtuvieron las micrografías. El microscopio electrónico empleado es marca JEOL modelo JSM-35C.

Las micrografías de SEM se tomaron con el fin de poder observar y analizar la morfología de la superficie del catalizador.

2.3.5. Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX)

El microscopio electrónico JEOL JSM-35C se encuentra equipado con un sistema dispersivo de energía, marca EDAX que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica sólo permite detectar aquellos elementos cuyos números atómicos estén comprendidos entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando el espectro de rayos X con el software del sistema EDAX. Los resultados semicuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere el empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de 20kV. La metodología analítica

empleada considera como el cien por cien al total de elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

Mediante esta técnica semicuantitativa se determinaron relaciones atómicas entre los elementos que se encuentran en la superficie del catalizador.

2.3.6. Pulsos de Alta Frecuencia de CO₂

Para realizar estas experiencias se cargaron aproximadamente 20 mg de catalizador o eventualmente de mezcla hollín:catalizador pesados en forma exacta. La celda utilizada y las condiciones de operación son las mismas que las descritas para las experiencias de TPO. La técnica básicamente consiste en enviar pulsos de 0,135 μmol de CO₂ con una frecuencia de 0,1Hz. El gas carrier utilizado fue 5% de O₂ en N₂ para el caso en el que se analizaron los catalizadores, en cambio cuando se analizaron las mezclas hollín:catalizador el carrier gaseoso empleado fue N₂. Los pulsos fueron enviados a diferentes temperaturas, elegidas en función de los valores de TM para cada catalizador.

Típicamente, para los catalizadores, el procedimiento fue el siguiente: el catalizador se calentó por encima del valor de TM y a esa temperatura se envió una serie de 20 pulsos. Luego se dejó enfriar hasta una temperatura cercana a TM, donde se envió una nueva serie de pulsos, se dejó enfriar nuevamente hasta una temperatura inferior a TM y se realizó una serie más de pulsos y finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente, donde se envió la última serie de pulsos, concluyendo así el primer ciclo de pulsos. Luego de este primer ciclo de pulsos se efectuó un tratamiento térmico calentando hasta 700°C, a 12°/min como se describió en 2.2.1.1. Durante este tratamiento, se registró la desorción de CO₂ para analizar la temperatura de descomposición de los carbonatos superficiales o volumétricos que no descompusieron a la temperatura a la que se enviaron los pulsos. Luego de esto se envió una nueva serie de pulsos a las mismas temperaturas en las que se trabajó en el primer ciclo, para completar el segundo ciclo de pulsos. El CO₂ se detectó mediante FID luego de metanación, como se describió en 2.2.1.

El pico de CO₂ sale de la celda con una distorsión que depende de la interacción del mismo con el catalizador. La ausencia de un pico de CO₂ a la salida de la celda significa que la interacción es alta, mientras que por el contrario, si sale un pico de CO₂ bien agudo significa que no hay interacción. Cuando se envían varios pulsos consecutivos a la celda,

el sistema puede alcanzar un pseudo estado estacionario, con amplitud constante de oscilación, siempre que el proceso de adsorción-desorción sea suficientemente rápido. Si la amplitud es menor que la amplitud de referencia (sin catalizador o con catalizador a una temperatura donde no hay interacción) la dinámica del proceso permite que la superficie pueda adsorber-desorber el CO_2 a la misma velocidad promedio que la inyección. Estos tipos de respuestas se esquematizan en la **Figura 2.1**.

Con este tipo de experiencias se pretende analizar como es la interacción del CO_2 con el catalizador, con el hollín o con ambos materiales. Esta técnica ya ha sido utilizada en el grupo en varios estudios [45,55,56].

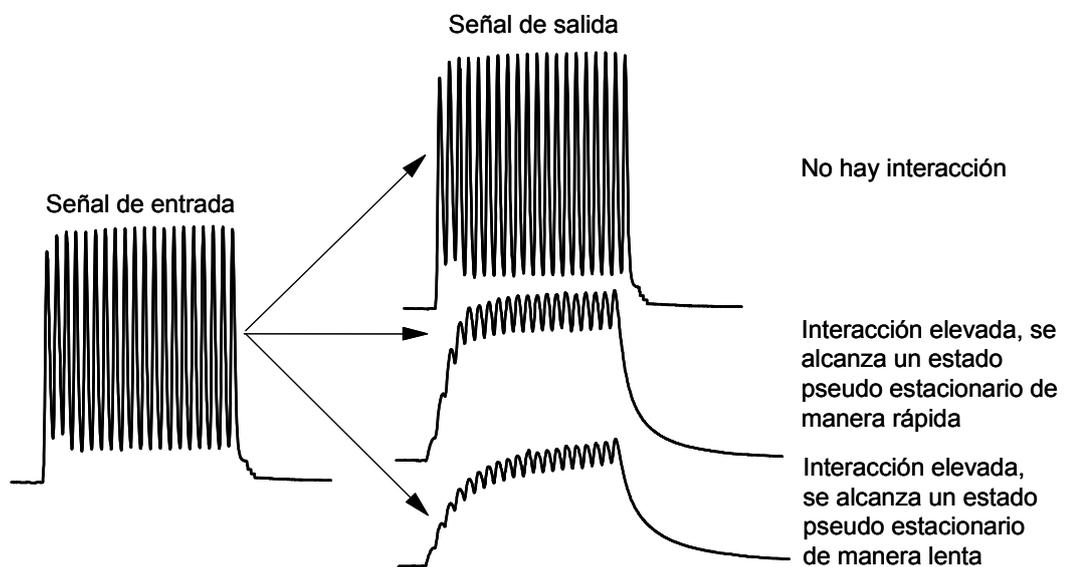


Figura 2.1: Posibles respuestas de un sistema ante el envío de pulsos de CO_2 a alta frecuencia.

2.3.7. Pulsos de Alta Frecuencia de CO

Estas experiencias de caracterización son similares a las descritas en 2.3.6., pero en lugar de emplear CO_2 se utiliza CO para evaluar cómo este gas interacciona con el catalizador o eventualmente con el hollín.

2.3.8. Determinación de K, Ba y Co mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

Se utilizó esta técnica para determinar el contenido de K, Ba o Co según la formulación de los catalizadores. Estas determinaciones se hacen debido a que estos componentes pueden perderse por volatilización luego de los tratamientos térmicos y también para determinar la carga real de los promotores. Para determinar el contenido de K, Ba y Co de los catalizadores, fue preciso disolverlos previamente con ácidos, y luego analizarlos por Absorción Atómica.

2.4. Balances de masa

El reactor que se emplea para las experiencias de TPO es un reactor tubular de lecho fijo. A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones de los balances de masa para la fase sólida y gaseosa. Debido a que se trabaja con lechos pequeños (reactores diferenciales) se considera que no existen problemas de transferencia de energía, por lo tanto no se plantean los respectivos balances energéticos.

Balance de masa para un modelo 1-D sin dispersión axial:

$$\text{Ec. 2.1} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(C_i \cdot v_z)}{\partial z} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

$[C_i]$: concentración de la especie i , en moles por unidad de volumen

$[t]$: unidad de tiempo

$[v_z]$: velocidad en la dirección axial, unidad de longitud por unidad de tiempo

$[z]$: unidad de longitud axial (de espacio reaccionante)

$[\nu_{ij}]$: coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j

$[r_j]$: velocidad de reacción de la reacción j , en moles por unidad de tiempo y volumen

si los reactivos están diluidos y si se multiplica y divide el término convectivo por la sección del reactor (la que se considera constante):

$$\text{Ec. 2.2} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(C_i \cdot Q)}{\partial V} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

[Q] : caudal volumétrico, unidad de volumen por unidad de tiempo

[V] : unidad de volumen de reacción

el tiempo de residencia viene dado por:

$$\text{Ec. 2.3} \quad \tau = \frac{V}{Q} = \frac{z}{v_z}$$

considerando que el caudal volumétrico permanece constante (condiciones de reactivos y productos diluidos), el balance puede re-escribirse:

$$\text{Ec. 2.4} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

considerando además que el reactor trabaja en estado estacionario:

$$\text{Ec. 2.5} \quad \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

Esta consideración es válida ya sea porque efectivamente se alcanza el estado estacionario o bien porque se considera que las variaciones temporales son mucho menores que las espaciales.

La ecuación anterior puede reordenarse:

$$\text{Ec. 2.6; 7} \quad \frac{\partial(C_i \cdot Q)}{\partial V} = \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \quad ; \quad \frac{\partial(F_n \cdot y_i)}{\partial V} = \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

[F_n] : caudal molar, moles por unidad de tiempo

[y_i] : fracción molar de la especie i

Como ya se supuso más arriba, si se consideran reactivos diluidos (por lo tanto también los productos lo estarán) F_n puede considerarse constante:

$$\text{Ec. 2.8} \quad F_n \cdot \frac{\partial y_i}{\partial V} = \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j$$

dividiendo ambos miembros de la igualdad por la densidad del catalizador:

$$\text{Ec. 2.9} \quad F_n \cdot \frac{\partial y_i}{\partial w} = \sum_j \nu_{ij} \cdot R_j$$

[w] : unidad de masa (mezcla hollín:catalizador)

[R_j] : velocidad de la reacción j , en moles por unidad de tiempo y masa

siendo la expresión **Ec. 2.9** la correspondiente al balance de masa para la fase gaseosa. Para el caso en el que el subíndice 'i' corresponde al CO₂, el flujo de este gas es directamente conocido a partir de los datos experimentales, ya que la señal de FID registrada en las experiencias de TPO, es la velocidad neta de formación de CO₂.

Por otra parte, en la fase sólida (mezcla hollín:catalizador) no existe flujo convectivo, por lo tanto el balance queda reducido a:

$$\text{Ec. 2.10} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nu_{ij} \cdot r_j$$

dividiendo ambos miembros por la densidad del sólido:

$$\text{Ec. 2.11} \quad \frac{\partial C_{wi}}{\partial t} = \nu_{ij} \cdot R_j$$

[C_{wi}] : concentración de la especie i , en moles por unidad de masa

Con las expresiones **Ec. 2.9** y **Ec. 2.11** se puede encarar el problema cuando se trabaja en condiciones isotérmicas.

Experimentalmente, el valor de la concentración de hollín esta dado en porcentaje en peso, es decir en gramos de hollín por 100 g de catalizador. La relación entre estas composiciones es:

$$\text{Ec. 2.12} \quad \frac{W_i \% P/P}{12 \cdot 100} = C_{wi}$$

Como ya se dijo, los datos experimentales que se obtienen a partir de los ensayos de TPO están directamente relacionados con la velocidad total de formación de CO_2 en función de la temperatura. Debido a que el calentamiento se realiza a velocidad constante puede hacerse:

$$\text{Ec. 2.13} \quad T = v_c \cdot t + T_{amb}$$

[T] : temperatura en el instante de tiempo t

[v_c] : velocidad con la que se realiza el calentamiento, en grados por unidad de tiempo

[T_{amb}] : temperatura inicial, generalmente coincidente con la ambiente

realizando el diferencial total de la recta de calentamiento:

$$\text{Ec. 2.14} \quad dT = v_c \cdot dt$$

Reemplazando **Ec. 2.14** en **Ec. 2.11**:

$$\text{Ec. 2.15} \quad \frac{\partial C_{wi}}{\partial T} = \frac{1}{v_c} v_{ij} \cdot R_j$$

Por lo tanto, las expresiones **Ec. 2.9** y **Ec. 2.15** son los balances de masa en la fase gaseosa y sólida respectivamente con las que podrá abordarse el problema cuando se trabaja en condiciones no isotérmicas a velocidad de calentamiento constante.

La concentración inicial de hollín en la mezcla bajo análisis se encuentra integrando el área bajo la curva de TPO. De esta manera siempre se alcanza conversión unitaria al finalizar una experiencia debido a que se ha considerado que todo el hollín que se encontraba en la muestra se ha quemado. En los casos en que en el modelo cinético se propone más de un tipo de especie de material carbonoso, ya no es posible tener a priori la concentración inicial de cada una de las especies carbonosas. No obstante, se conoce que:

Ec. 2.16 $C_0 = \sum C_i$

Con cualquiera de las expresiones encontradas sólo quedan como incógnitas los valores de R_j . La forma funcional de esta velocidad se analizará en los diferentes capítulos en donde se aborda el estudio cinético. Para todos los casos R_j es función de la presión parcial de oxígeno. Se debe tener en cuenta que esta presión es variable debido al consumo originado por la combustión de hollín. Por lo tanto se plantea un balance de masa para el O_2 que será función de la estequiometría de la reacción, y será presentado en cada uno de los modelos que se propongan en los siguientes capítulos.

Símbolos

$[C_i]$: concentración de la especie i , en moles por unidad de volumen

$[t]$: unidad de tiempo

$[v_z]$: velocidad en la dirección axial, unidad de longitud por unidad de tiempo

$[z]$: unidad de longitud axial (de espacio reaccionante)

$[v_{ij}]$: coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j

$[r_j]$: velocidad de reacción de la etapa j , en moles por unidad de tiempo y volumen

$[Q]$: caudal volumétrico, unidad de volumen por unidad de tiempo

$[V]$: unidad de volumen de reacción

$[F_n]$: caudal molar, moles por unidad de tiempo

$[y_i]$: fracción molar de la especie i

$[w]$: unidad de masa reaccionante

$[R_j]$: velocidad de reacción de la etapa j , en moles por unidad de tiempo y masa

$[C_{wi}]$: concentración de la especie i , en moles por unidad de masa

$[T]$: temperatura en el instante de tiempo t

$[v_c]$: velocidad con la que se realiza el calentamiento, en grados por unidad de tiempo

$[T_{amb}]$: temperatura inicial, generalmente coincidente con la ambiente

Referencias

- [1] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, *Catalysis Today* 27, 1996, 99
- [2] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, P. Ehrburger, *Fuel* 84, 2005, 1949
- [3] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* 229, 2005, 459
- [4] R. Jimenez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 297, 2006, 125
- [5] R. Jimenez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 314, 2006, 81
- [6] R. Jiménez, X. García, T. López, A.L. Gordon, *Fuel Processing Technology* 89, 2008, 1160
- [7] H. Muckenhuber, H. Grothe, *Carbon* 44, 2006, 546
- [8] G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 33
- [9] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 76, 1997, 1129
- [10] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 36, 1998, 1269
- [11] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179, 1998, 258
- [12] B.A.A.L van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 28, 2000, 253
- [13] S.S. Hong, G.D. Lee, *Catalysis Today* 63, 2000, 397
- [14] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2003, 692
- [15] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 50, 2004, 185
- [16] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 2004, 9
- [17] A. Setiabudi, N.K. Allaart, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 2005, 233
- [18] A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, H.A. Eadler, W.S. Epling, C.H.F. Peden, *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 2005, 120
- [19] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 230, 2005, 237
- [20] H. An, P.J. McGinn, *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 2006, 46
- [21] K. Krishna, M. Makkee, *Catalysis Today* 114, 2006, 48

- [22] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 2007, 189
- [23] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 136, 2008, 3
- [24] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136, 2008, 11
- [25] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Journal of Catalysis* 220, 2003, 424
- [26] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chemical Engineering Journal*, en prensa
- [27] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catalysis Communications* 4, 2003, 124
- [28] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Catalysis Communications* 9, 2008, 250
- [29] C. Badini, G. Saracco, V. Serra, *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997, 307
- [30] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 1996, 57
- [31] A. Bueno López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catalysis Today* 121, 2007, 237
- [32] S.C. Fung, C.A. Querini, *Journal of Catalysis* 138, 1992, 240
- [33] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2000, 731
- [34] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 1999, 165
- [35] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 1998, 5
- [36] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53, 1999, 631
- [37] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Journal of Catalysis* 242, 2006, 118
- [38] P. Palmisano, N. Russo, P. Fino, D. Fino, C. Badini, *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 2006, 85
- [39] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catalysis Communications* 8, 2007, 1274
- [40] X. Wu, Q. Liang, D. Weng, Z. Lu, *Catalysis Communications* 8, 2007, 2110
- [41] P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.M. Trichard, G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today* 119, 2007, 252
- [42] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *Journal of Hazardous Materials* 140, 2007, 205
- [43] D. Reichert, T. Finke, N. Atanossova, H. Bockhorn, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, 803

- [44] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 2008, 3834
- [45] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 2003, 397
- [46] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 2003, 381
- [47] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99, 1994, 413
- [48] R. Cousin, S. Capelle, E. Abi-Aad, D. Courcot, A. Abouk'is, *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 2007, 247
- [49] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, *Chemistry of Materials* 20, 2008, 4489
- [50] V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997, 329
- [51] T. Miyazaki, N. Tokobuchi, M. Arita, M. Inoue, I. Mochida, *Energy and Fuels* 11, 1997, 832
- [52] Y. Zhang, X. Zou, L. Sui, *Catalysis Communications* 7, 2006, 855
- [53] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Journal of Catalysis* 259, 2008, 123
- [54] C.A. Querini, S.C. Fung, *Applied Catalysis A: General* 117, 1994, 53
- [55] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Termochimica Acta* 404, 2003, 177
- [56] M.L. Pisarello, V.G. milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Latin American Applied Research* 33, 2003, 345

3

Catalizador de
CeO₂

3.1 Introducción

En este capítulo se estudia el óxido de cerio como catalizador para la combustión catalítica de hollín. Este óxido será empleado como soporte de otros componentes activos, principalmente metales alcalinos, por lo que en este capítulo se analizará en detalle su comportamiento durante la combustión, en ausencia de promotores.

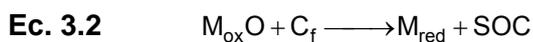
La aplicación comercial más importante del óxido de cerio en catálisis es el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna [1]. El óxido de cerio presenta un comportamiento particular respecto de sus estados de oxidación, especialmente necesaria en los ciclos de funcionamiento del motor que causan la oscilación de mezclas ricas a pobres en oxígeno en los gases de escape [2]. Este tipo de oscilaciones se da únicamente en los motores Otto, ya que los motores Diesel operan siempre en condiciones de exceso de aire. Esta característica del óxido de cerio se denomina capacidad de almacenamiento de oxígeno (en inglés oxygen storage capacity, OSC) y deriva de la habilidad que posee el óxido de cerio en cuanto a facilidad y reversibilidad en la reducción a CeO_{2-x} (en donde x puede tomar valores: 0 < x < 0.5), lo que lleva a la formación de composiciones no estequiométricas deficientes en oxígeno. A pesar de esta pérdida de oxígeno en la red cristalina, el óxido de cerio no pierde su estructura tipo fluorita, en la cual cada catión de Ce⁴⁺ está rodeado por ocho aniones O²⁻ formando las esquinas de un cubo, y cada O²⁻ se encuentra coordinado con cuatro cationes Ce⁴⁺ [3]. Esta estructura facilita la reoxidación, es decir el llenado de las deficiencias de oxígeno con oxígeno proveniente de la atmósfera [4]. Cuando el óxido de cerio es reducido (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) se generan defectos en las proximidades de los cationes Ce³⁺. Estos defectos son compensados por vacancias de oxígeno [5]. La propiedad que facilita estos ciclos redox es la movilidad de las vacancias de oxígeno, sobre todo las que se encuentran en la superficie [6], habiéndose encontrado que las vacancias de oxígeno se generan con mayor facilidad en la superficie que en el seno del cristal [7].

La OSC que posee el óxido de cerio es el factor gobernante en el comportamiento de los catalizadores que lo incluyen en su formulación. La sustitución de cationes Ce⁺⁴ por Zr⁺⁴ o La⁺³ favorece la creación de defectos estructurales, acelera la difusión del oxígeno e induce a la formación de mayor cantidad de especies oxigenadas activas [8]. El CeO₂ dopado con circonio presenta una estabilidad térmica mayor que el CeO₂ puro, habiéndose encontrado que los óxidos de Ce-Zr calcinados a 1000°C son catalizadores más activos para la combustión catalítica de hollín que el CeO₂ puro [9].

En particular en los motores Diesel, que son los que particularmente nos interesan en este trabajo, los gases de escape presentan siempre exceso de oxígeno. Sin embargo se ha demostrado que la combustión del material particulado se conduce mediante el oxígeno que aporta el óxido de cerio y no por el oxígeno molecular de la atmósfera gaseosa [10,11], como se verá más adelante.

Como ya se mencionó en la introducción general, el sistema en estudio es complejo, existen dos fases sólidas y una fase gaseosa que deben ponerse en contacto para que la combustión catalítica se lleve a cabo. El modo en el que estas fases interactúen y las propiedades que cada una de ellas tengan son los factores que definirán el mecanismo de reacción. En la bibliografía se han encontrado cuatro mecanismos de reacción para procesos de oxidación catalítica, los cuales se describen a continuación.

A- *Redox*: También conocido como mecanismo de Mars - van Krevelen. Se encontró una correlación entre la capacidad de intercambio de O_2 y la actividad de los óxidos metálicos en la oxidación de CO , H_2 y CH_4 . En este tipo de mecanismo el metal participa en un ciclo redox, en el cual en una de las etapas el carbono reduce al catalizador ('reducción carbotérmica' del óxido metálico) y en otra de las etapas el metal que forma parte del catalizador es re-oxidado por el oxígeno molecular. Las siguientes etapas de reacción ilustran el mecanismo:



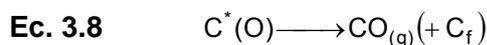
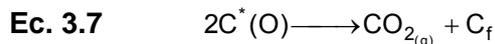
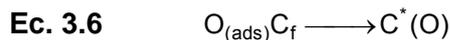
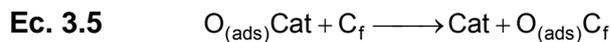
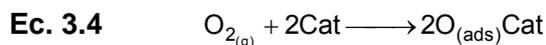
en donde M_{red} y M_{ox} representan los estados reducido y oxidado del metal catalítico, C_f y SOC son los sitios de carbono y complejos oxigenados superficiales [10,12]. Makkee y cols. [13] sostienen que sólo si es termodinámicamente posible la reducción carbotérmica del óxido metálico (reducción del óxido metálico con carbón), ese óxido metálico será capaz de catalizar la oxidación del carbón.

B- *Push-pull*: se deriva del mecanismo redox, y ha sido propuesto para la oxidación de CO sobre ZnO . El CO se adsorbe sobre el ZnO para luego oxidarse a CO_2 mediante la

incorporación del oxígeno de la red cristalina. Esta oxidación no se produce en ausencia de O₂ gaseoso [13].

C- *Asociativo* (LHHW): involucra la adsorción de ambos reactivos (por ejemplo CO y O₂). No se consume el oxígeno de la red cristalina del óxido metálico [13].

D- *Spill-over*: mediante este mecanismo se explican las reacciones que ocurren sobre óxidos mixtos. El O₂ gaseoso se adsorbe y se activa sobre un óxido metálico (donante) y se transfiere al segundo óxido metálico (receptor). Se ha sugerido la formación de SOCs sobre el carbón mediante este mecanismo. De acuerdo con la escala de donantes/receptores propuesta por Delmon, el carbono es un fuerte aceptor de oxígeno proveniente de 'spill-over'. Está bien aceptado que los SOCs son intermediarios muy importantes en la combustión no catalítica de materiales carbonosos. Con el empleo de catalizadores la formación de SOCs se ve fuertemente incrementada, sin embargo la introducción del catalizador no afecta las frecuencias vibracionales de los SOCs, indicando que no existen interacciones metal-carbono-oxígeno [14]. El siguiente mecanismo es bien conocido en la gasificación catalítica de carbón [15] y fue adaptado para la combustión catalítica de hollín [16,17]:



el oxígeno se adsorbe disociativamente sobre el catalizador (**Ec. 3.4**) y luego se transfiere a un sitio reactivo libre sobre el carbón (C_f) (**Ec. 3.5**) posiblemente mediante un mecanismo de spill-over para formar después los SOCs (**Ec. 3.6**). Finalmente estos complejos oxigenados superficiales se descomponen o desorben para dar dióxido o monóxido de carbono (**Ec. 3.7** y **Ec. 3.8**)

La formación de los SOCs se puede explicar si se definen tres tipos de oxígenos [13]:

- *oxígeno adsorbido superficial*: se define como el oxígeno activado localizado sobre la superficie del óxido metálico (no se encuentra incorporado a la capa superficial). Estas especies son las que pueden migrar superficialmente (mecanismos de difusión o spill-over)

- *oxígeno superficial*: se define como el oxígeno activado que forma parte de la capa más externa del cristal del óxido metálico. Pueden migrar mediante difusión superficial sobre el catalizador hasta la interfase carbón-catalizador.

- *oxígeno reticular*: es el oxígeno que se encuentra en el seno del cristal.

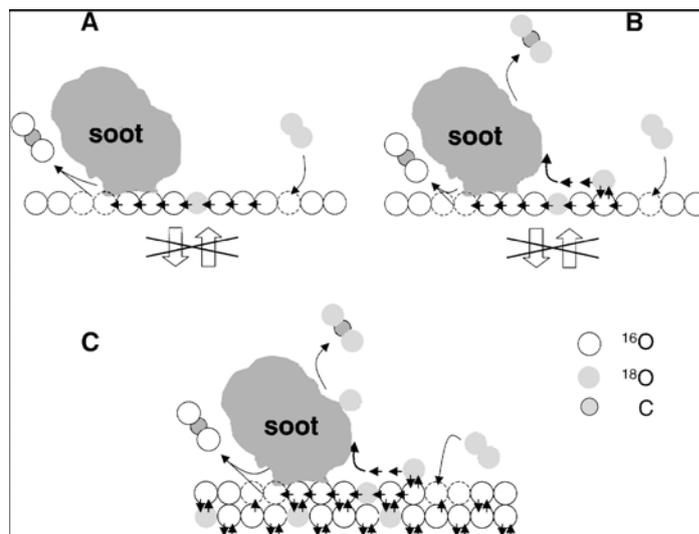


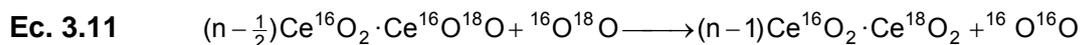
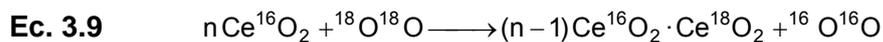
Figura 3.1: Esquemas de combustión catalítica de hollín [13].

En la **Figura 3.1** se muestran diferentes mecanismos de combustión catalítica de hollín, en los mismos el oxígeno gaseoso es el isótopo $^{18}\text{O}_2$. En el Esquema A de la misma figura se representa un mecanismo redox modificado. En primer lugar los átomos de oxígeno reaccionan en la interfase catalizador:hollín y son reemplazados por los oxígenos superficiales que difunden superficialmente generando vacancias que son completadas por el oxígeno molecular, el cual genera nuevos oxígenos atómicos. Este mecanismo sólo es posible si hay oxígeno molecular presente en el sistema. Aparentemente este último es necesario para mantener un gradiente de concentración (o potencial químico) para lograr la difusión en cadena de los átomos de oxígeno hacia la interfase catalizador:hollín. Si la superficie del óxido de cerio se encuentra reducida la difusión superficial se encuentra impedida ya que el oxígeno atómico se encuentra enlazado con mayor fuerza debido a que existen deficiencias de oxígeno, pero esto no llega a ocurrir debido a que la velocidad con la que el óxido de cerio se reoxida es mucho más rápida que la velocidad con la que se reduce [18].

Existen también, además del oxígeno superficial, átomos de oxígeno que no están incorporados a la superficie del catalizador, pero que se asume que se encuentran presente como oxígeno activo adsorbido superficialmente. Este oxígeno se puede mover sobre la superficie hasta una vacancia, o bien hasta una partícula de hollín por spill-over y formar SOCs que luego se descomponen para dar CO₂ (Esquema B de la **Figura 3.1**).

Combinando el intercambio del oxígeno superficial con el oxígeno reticular, y el mecanismo propuesto en el Esquema B, se obtiene el mecanismo que se muestra en Esquema C de la **Figura 3.1**. En los óxidos con elevada movilidad superficial de oxígeno se ha encontrado también movilidad de los oxígenos sub-superficiales (bulk) para temperaturas entre 300 y 450°C. Se ha encontrado que existe una buena correlación entre la movilidad del oxígeno y la quimisorción de CO₂ a temperatura ambiente (empleada para determinar la basicidad de la superficie), siendo la movilidad mayor, cuanto mayor es la basicidad [19].

Se ha demostrado mediante análisis temporal de productos (TAP) con ¹⁸O₂, que el oxígeno del seno del óxido de cerio participa en la combustión catalítica del hollín y además, que se produce el intercambio de este oxígeno con el O₂ presente en la fase gaseosa. A partir de los resultados del TAP [11], se ha propuesto que se pueden dar las siguientes reacciones:



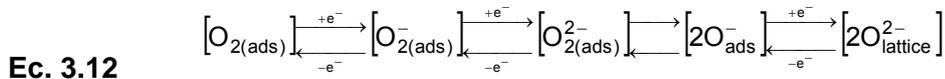
Ce¹⁶O₂ representa el óxido de cerio que contiene ¹⁶O₂, n es el número de individuos de Ce¹⁶O₂. El intercambio de ¹⁸O₂ (¹⁸O¹⁸O) puede ocurrir mediante la **Ec. 3.9**, en donde ambos ¹⁸O son intercambiados, o la **Ec. 3.10**, en donde sólo un ¹⁸O se intercambia. La formación de ¹⁶O¹⁸O requiere la adsorción mediante la reacción **Ec. 3.10**. D. Martin y col. en su trabajo [19] reportan que el intercambio isotópico comienza a 310°C, lo que implica que existe vacancias de oxígeno en la estructura del CeO₂ que promueven el intercambio disminuyendo el umbral de temperatura.

Dentro de lo que se ha denominado oxígeno superficial se pueden encontrar las siguientes especies: superóxido O_2^-

peróxido O_2^{2-}

radicales O^-

Tanto los peróxidos como los superóxidos son intermediarios en el proceso general de disociación de oxígeno molecular, dando como resultado la incorporación de oxígeno gaseoso a la red cristalina del óxido metálico. Este proceso se puede representar en el siguiente esquema [7]:



A pesar que el oxígeno (superficial y reticular) en el óxido de cerio presenta una elevada movilidad, la reducción a temperaturas medias se encuentra gobernada más por efectos cinéticos que consideraciones termodinámicas. En el rango de temperaturas de 300 – 500°C el proceso de reducción superficial es más rápido que la difusión del oxígeno desde el volumen (bulk) a la superficie [7].

La velocidad de intercambio del oxígeno molecular con el óxido de cerio y la creación de oxígenos activos es mucho más rápida que la velocidad de reacción directa del oxígeno molecular con el hollín. De manera similar la velocidad de reacción del oxígeno activo con el hollín es mucho más rápida que la velocidad de reacción de combinación para dar oxígeno molecular [10].

El uso de catalizadores aumenta la velocidad con la que se adsorbe el oxígeno activo sobre la superficie del hollín. El hollín toma el oxígeno de la superficie del óxido de cerio generando vacancias que son llenadas rápidamente por el oxígeno presente en la fase gaseosa o en las capas sub-superficiales. Se cree que la presencia de vacancias de oxígeno favorece la movilidad del oxígeno sobre la superficie del catalizador mejorando las reacciones de reoxidación. Por otra parte la movilidad del oxígeno no es un parámetro importante en la determinación de la velocidad de combustión de hollín. Se propone que el oxígeno activo presente en la superficie del catalizador puede alcanzar una altura de 30nm en la oxidación del hollín, esto puede pasar únicamente si se considera que la

transferencia del oxígeno activo desde el catalizador hasta el hollín se hace mediante spillover y no mediante difusión gaseosa [1].

Krishna y col [1] consideran que debido a que los valores de energía de activación obtenidos no varían significativamente en diferentes condiciones, se puede suponer que el catalizador sólo aumenta la velocidad de reacción a través del mecanismo redox $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$. El mecanismo de oxidación de hollín involucra los siguientes pasos importantes [2]:

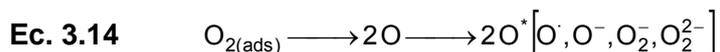
- adsorción de oxígeno
- spillover de oxígeno a los sitios activos de hollín
- quimisorción del oxígeno para formar complejos superficiales oxigenados (SOCs)
- desorción de los SOCs

Los mecanismos de reacción desarrollados anteriormente [10,13,16] como así también otros que se mostrarán a continuación no presentan un modelo cinético, o no muestran los valores de los parámetros cinéticos, que permita realizar la simulación de las combustiones.

Zhu y cols.[20] proponen que el oxígeno que se adsorbe sobre el óxido de cerio se enlaza a los átomos de cerio que se encuentran próximos a un defecto superficial. (**Ec. 3.13**)



en una siguiente etapa (**Ec. 3.14**) el oxígeno adsorbido se disocia en una serie de especies de oxígenos superficiales (O^*) que pueden ser radicales (O^\cdot), radicales superóxidos, peróxidos, etc (O^\cdot , $O^{2\cdot}$, $O_2^{2\cdot}$),

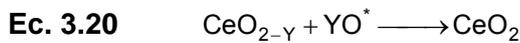
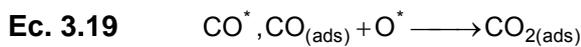
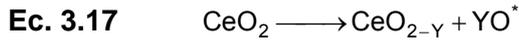


son estos oxígenos superficiales los que reaccionan con el hollín para dar intermediarios (SOCs), finalmente estos intermediarios se descomponen para dar CO₂.

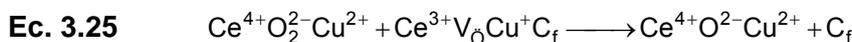
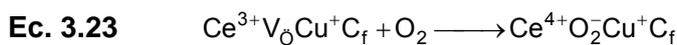
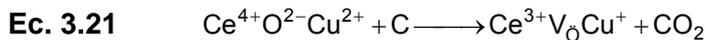




Otro mecanismo que proponen los mismos autores [20] es considerando la capacidad de intercambio de oxígeno que posee el óxido de cerio. Proponen además que durante el proceso de combustión se producen ambos mecanismos en simultáneo.



Liang y cols. [21] estudiaron catalizadores de cerio y cerio-circonio dopados con cobre. El mecanismo de reacción que proponen es del tipo Mars-van Krevelen. Las dos cuplas redox ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ y $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$) coexisten y sugieren que son fácilmente reducidos por el hollín (**Ec. 3.21**). En las reacciones sucesivas (**Ec. 3.22 - Ec. 3.25**) se restablece el mayor estado de oxidación del catalizador:



donde V_{O} son las vacancias de oxígeno y C_f representa los sitios de carbono adyacentes al catalizador.

Se han encontrado otros trabajos [22-26] que emplean modelos simplificados para modelar la combustión catalítica de materiales carbonosos. Estos modelos son por lo general modelos pseudohomogéneos que no tienen la capacidad de contemplar todos los

fenómenos superficiales que se producen durante el proceso de combustión. Estos modelos se analizarán en la sección 3.3.4.

El objetivo de este capítulo es analizar el comportamiento del óxido de cerio en la combustión catalítica de hollín, identificar las especies intermedias en el mecanismo de reacción y proponer un modelo cinético que sea capaz de contemplar los fenómenos superficiales que se producen.

3.2 Experimental

Para estudiar el comportamiento catalítico del óxido de cerio, este óxido fue calcinado a 450°C y también a 800°C. Posteriormente se realizaron mezclas de catalizador:hollín en proporción 20:1. La calcinación a 800°C se realizó con el fin de evaluar la estabilidad térmica del catalizador.

Para evaluar la manera en que el tipo de contacto influye sobre el mecanismo de reacción las mezclas catalizador:hollín fueron preparadas en contacto íntimo y contacto flojo.

3.3.1 Ensayos de actividad.

Las diferentes mezclas fueron sometidas a oxidaciones a temperatura programada (TPO) tal como se describió en la sección 2.2:

- en forma completa con diferentes velocidades de calentamiento: 4, 8, 12 y 16°C/min.
- calentando hasta una dada temperatura y manteniendo ésta constante, estas experiencias se denominan TPO parciales.
- calentando en inerte hasta la temperatura de interés, alcanzada ésta se mantiene constante y se cambia el gas inerte por el reactivo.

Las mismas mezclas catalizador:hollín fueron sometidas a análisis termogravimétricos (TGA), como fue descrito en la sección 2.2.2.

3.3.2 Ensayos de caracterización.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante FTIR, XPS, DRX, SEM, pulsos de alta frecuencia con CO y CO₂ como fue descrito en las subsecciones 2.3, de manera de poseer

mayor información para la proposición de mecanismos de reacción.

3.3.3 Obtención de los parámetros cinéticos.

Se realizaron regresiones de modo de obtener los valores de los parámetros cinéticos de los diferentes modelos propuestos. Una vez conocidos éstos se realizan simulaciones seleccionando condiciones diferentes a las usadas para obtener los parámetros, con el objetivo de verificar la calidad del modelo analizando la capacidad predictiva que éste posee. Las ecuaciones de balance de masa utilizadas son las que se desarrollaron en la sección 2.4. El software empleado es MicroMath[®]Scientist[®] for Windows[™].

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Ensayos de actividad. Mezclas hollín:catalizador en contacto íntimo.

Con el objetivo de determinar si el oxígeno que puede aportar el óxido de cerio es suficiente para llevar a cabo la oxidación catalítica del hollín, se realizaron experiencias de reducción carbotérmica, que consiste en calentar la mezcla catalizador:hollín en corriente de N₂. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.2**.

Puede verse que la señal de FID varía muy poco durante la experiencia. A elevadas temperaturas se observa un leve crecimiento de la señal, lo que estaría indicando que el oxígeno que aporta el óxido de cerio es capaz de conducir la combustión del hollín. A pesar de esto, este tipo de oxígeno no es suficiente como para llevar a cabo la combustión en forma completa, es decir que necesariamente el oxígeno molecular proveniente de la fase gaseosa debe estar presente para que el hollín sea eliminado en forma total.

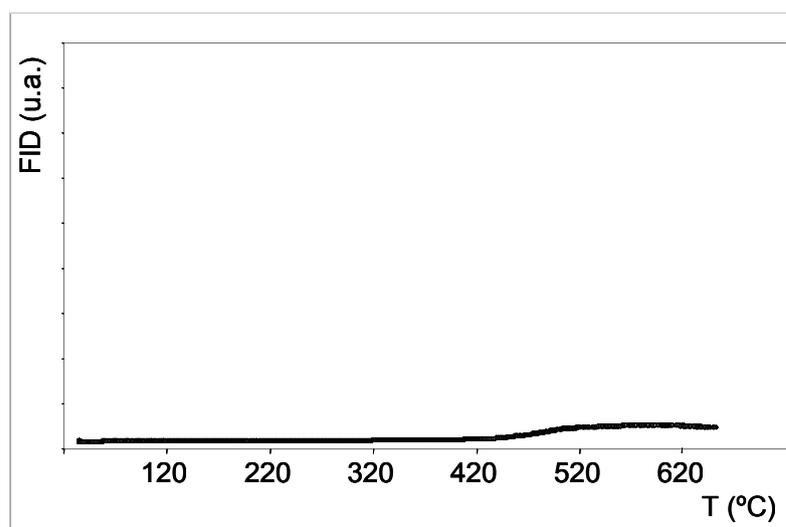


Figura 3.2: Reducción carbotérmica del CeO₂.

En la **Figura 3.3** se muestran las combustiones completas para las mezclas de hollín con óxido de cerio calcinado a 450°C y 800°C en contacto íntimo, cada uno de ellos con diferentes velocidades de calentamiento (4, 8, 12 y 16°C/min). En esta figura se muestra que tanto con el catalizador calcinado a 450 °C como el calcinado a 800 °C, la temperatura a la cual se inicia la combustión para las diferentes velocidades de calentamiento no varía. Para el caso en que se ha empleado el óxido metálico calcinado a 450°C, existe un corrimiento de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción (máximo del perfil de TPO), mientras que este corrimiento no es tan notorio para el catalizador calcinado a 800°C. Con respecto a la temperatura a la cual culmina la combustión se puede ver que en general a mayor velocidad de calentamiento, mayor es la temperatura final. Los valores de las temperaturas se listan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1: Valores de las temperaturas características de los TPO para contacto íntimo empleando CeO₂ como catalizador.

Velocidad de calentamiento	Calcinado a 450°C			Calcinado a 800°C		
	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)	TI (°C)	TM* (°C)	TF (°C)
4°C/min	280	420	570	230	340	550
8°C/min	280	450	630	230	360	580
12°C/min	280	480	670	230	380	550
16°C/min	280	490	640	230	390	590

*) Corresponde al primer pico de TPO

Si bien para el catalizador calcinado a 800°C la forma del pico es muy diferente que para el calcinado a 450°C, es importante notar que la combustión comienza a

temperaturas marcadamente menores e incluso la temperatura a la cual se registra el máximo absoluto también es menor en el caso del catalizador calcinado a alta temperatura. Este resultado es sorprendente, dado que era de esperar que a altas temperaturas de calcinación, se obtuviera menor actividad. En otras palabras, puede decirse que el óxido de cerio presenta una muy buena estabilidad térmica.

La **Figura 3.3** muestra que en el catalizador calcinado a 800°C se evidencian con mayor claridad al menos dos 'tipos' diferentes de material carbonoso. En el catalizador calcinado a 450°C se puede ver una 'cola' del pico que podría adjudicarse al otro 'tipo' de carbono, que necesita mayor temperatura para ser eliminado. Estas diferencias, en principio y como se verá más adelante en la formulación del modelo cinético, se atribuyen a las diferentes posiciones o interfaces (sólido-sólido o sólido-gas) en donde se encuentra el átomo de carbono.

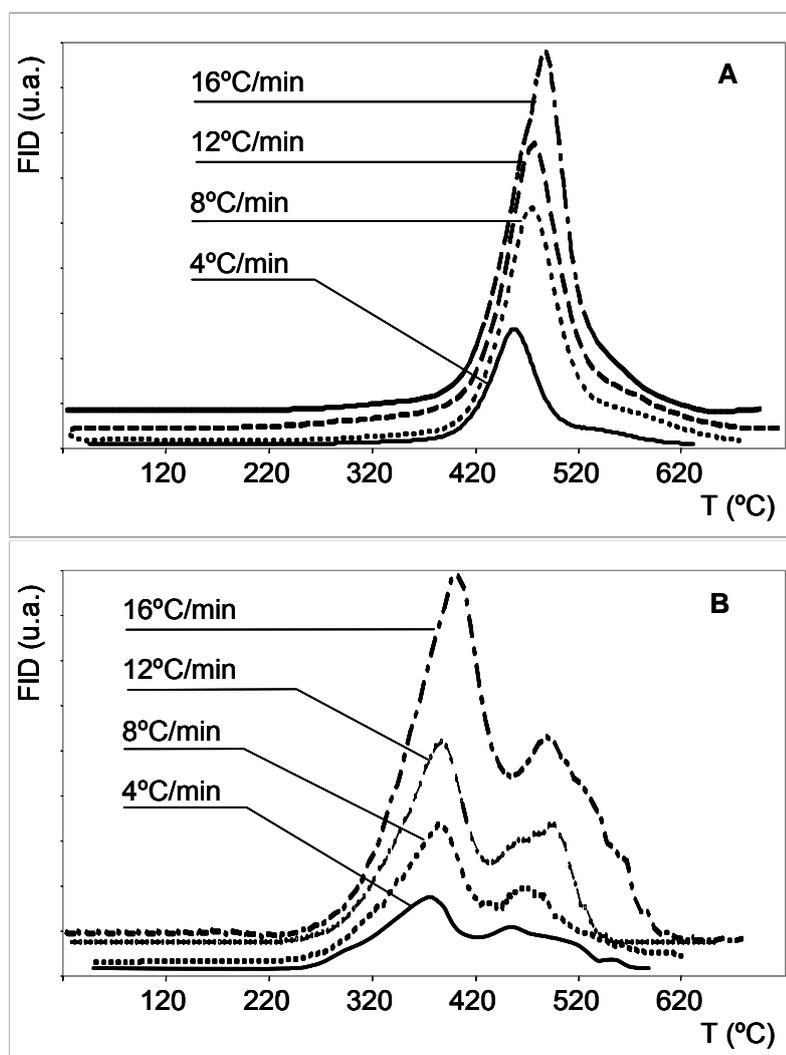


Figura 3.3: Perfiles de TPO completos para diferentes velocidades de calentamiento. A) CeO₂⁴⁵⁰, B) CeO₂⁸⁰⁰.

Las curvas de conversión en función de la temperatura para los catalizadores calcinados a 450°C y 800°C se muestran en la **Figura 3.4**. En este gráfico se observa muy claramente lo que se ha dicho anteriormente respecto de TI, TM y TF. Por una cuestión de claridad se han graficado sólo las curvas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 12°C/min.

Para calcular las conversiones se ha tomado que al final de la experiencia de TPO realizada hasta alta temperatura, se ha consumido la totalidad del material carbonoso, por lo que siempre se alcanza conversión unitaria. Puede verse que para el óxido calcinado a 800°C la combustión no sólo comienza a menor temperatura, sino que termina antes que para el calcinado a 450°C. Puede también observarse la relación entre la forma de los perfiles de TPO y las curvas de conversión. Para el catalizador calcinado a 450°C que presenta un solo pico la curva de conversión tiene la forma de una sigmoidea, a diferencia del catalizador calcinado a 800°C, que al presentar dos picos bien definidos en el perfil de TPO, en la curva de conversión aparecen dos sigmoideas consecutivamente.

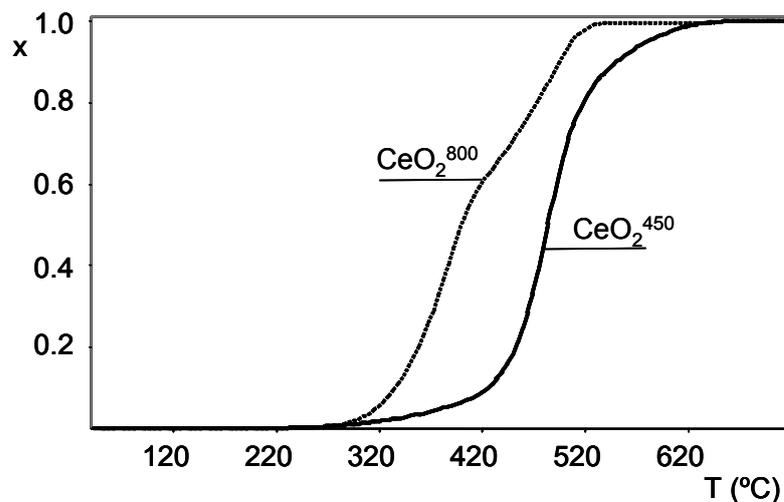


Figura 3.4: Curvas de conversión en función de la temperatura para CeO₂ calcinado a diferentes temperaturas.

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) usando las mismas mezclas catalizador:hollín que las usadas para los análisis de TPO. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.5**.

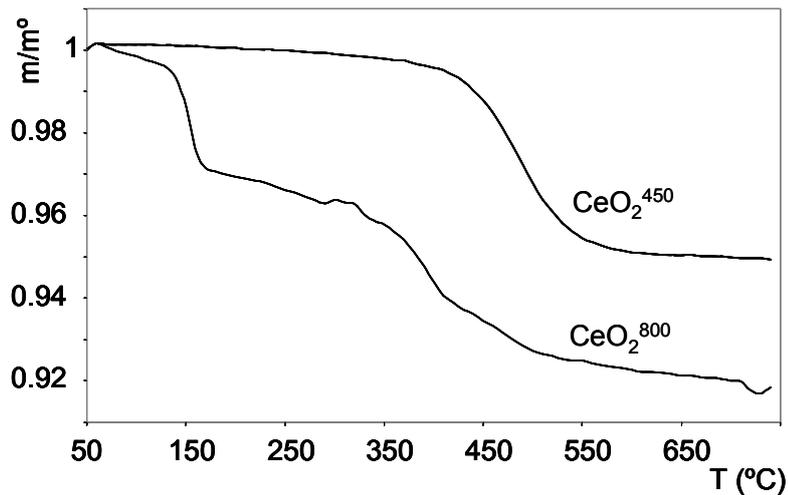


Figura 3.5: Termogramas para catalizadores calcinados a diferentes temperaturas.

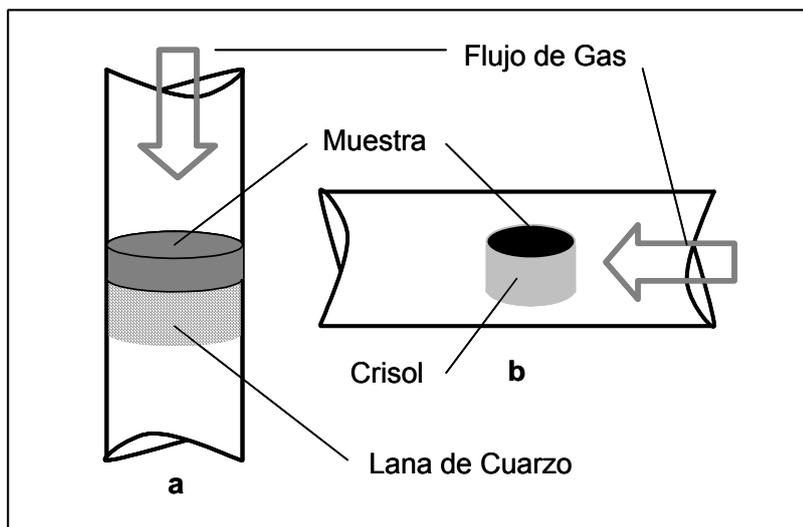


Figura 3.6: Esquemas de circulación de flujo gaseoso en experiencias de TPO (a) y TGA (b)

Comparando con los resultados obtenidos por TPO se pueden apreciar diferencias en las temperaturas a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. En los perfiles de TPO esta temperatura ya ha sido definida y coincide con la del máximo en el perfil de combustión. En los análisis de TGA la temperatura equivalente es aquella para la cual se da el punto de inflexión en el termograma. Una de las posibles causas de esta diferencia es que el régimen de flujo en una y otra experiencia es diferente, tal como se esquematiza en la **Figura 3.6**. En esta figura se puede ver claramente que en las experiencias de TPO el flujo gaseoso circula atravesando la mezcla catalizador:hollín, mientras que en las experiencias de TGA sólo la parte superior de la mezcla que se encuentra dentro del crisol está en contacto directo con la fase gaseosa, debiendo el gas difundir a través de la

muestra para alcanzar las porciones inferiores. Estos fenómenos difusivos son precisamente los responsables del corrimiento de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. Se descarta que este corrimiento sea debido a la diferencia en la concentración de oxígeno entre una experiencia y otra debido a que para el TGA se empleó aire sintético (21% de O₂) y para los TPO se usó O₂ al 5% en nitrógeno. Peralta y cols [27] demostraron que a mayor concentración de oxígeno la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción se corre a valores menores. Es por esto que la diferencia de los valores de temperatura se atribuye a fenómenos difusivos y no de concentración de oxígeno en la atmósfera oxidante.

Teniendo en cuenta esta diferencia cuantitativa, se puede ver que los resultados obtenidos con las diferentes técnicas son cualitativamente comparables. La variación de masa que se observa alrededor de los 150°C para el óxido de cerio calcinado a 800°C se debe a la desorción del CO₂ que se encuentra sobre la superficie del catalizador. Esta liberación no fue detectada en las experiencias realizadas que se ilustran en la **Figura 3.3B**, pero en cambio si ha sido detectada en experiencias de TPO realizadas el mismo día en el que se hicieron los TGA (resultados no mostrados). La causa de esto es que con el tiempo el CO₂ presente en el ambiente se fisisorbe sobre la superficie del catalizador. Las experiencias que se ilustran en las **Figura 3.3A y B** fueron realizadas prácticamente un año antes que las que se muestran en la **Figura 3.5**.

Se realizaron experiencias de TPO realizando el calentamiento a 12°C/min y una vez alcanzada una determinada temperatura, se mantiene ésta constante hasta que se agota el hollín. La elección del valor de temperatura de trabajo en condiciones isotérmicas se hizo en función de la región de combustión observada en los TPO mostrados en la **Figura 3.3**, tomando valores entre TI y TM. En la **Figura 3.7** se muestran los perfiles de TPO obtenidos.

Puede verse que para el caso del CeO₂ calcinado a 450°C, para determinados valores de temperatura, la velocidad de reacción aumenta en condiciones isotérmicas. Este fenómeno no se observa para temperaturas cercanas a TI (no mostrado) ni a TM (por ejemplo 460°C). Este tipo de resultados están poniendo de manifiesto que el mecanismo de reacción es muy complejo. Este fenómeno no se aprecia para el CeO₂ calcinado a 800°C. Por una cuestión de claridad en la lectura de la gráfica, sólo se ha mostrado una experiencia.

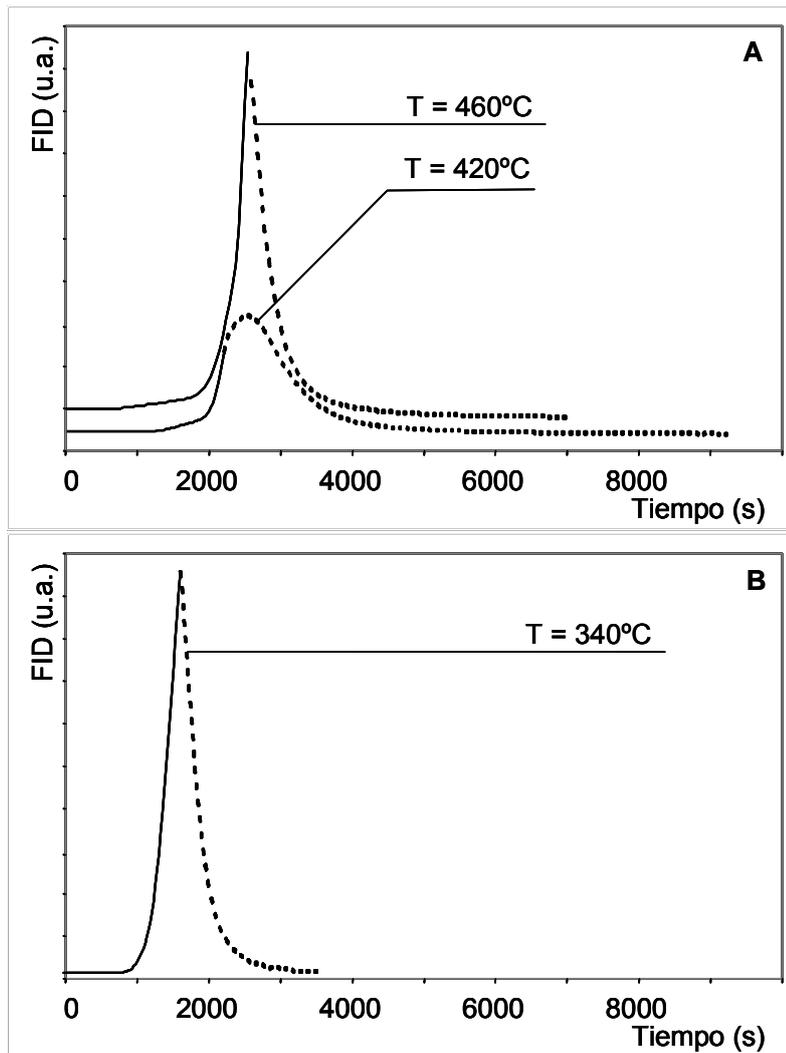


Figura 3.7: TPO manteniendo constante la temperatura.
 (A) CeO_2 calcinado a 450°C , (B) CeO_2 calcinado a 800°C .

En trazo lleno calentamiento a $12^\circ\text{C}/\text{min}$, en líneas de puntos condiciones isotérmicas.

Los diferentes comportamientos del óxido calcinado a ambas temperaturas se analizan en la sección siguiente.

3.3.2 Caracterización de catalizadores calcinados a 450°C y 800°C .

Los difractogramas obtenidos mediante DRX para ambos catalizadores, mostrados en la **Figura 3.8**, indican que la fase cristalina no se ve alterada con la temperatura. Las señales que se observan para ambos catalizadores son las reflexiones típicas del óxido de cerio, con estructura cúbica centrada en las caras cuyas difracciones a 2θ : $28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,6^\circ$, $56,5^\circ$, $59,2^\circ$, $69,5^\circ$, $76,8^\circ$ y $79,1^\circ$ corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0),

(3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) y (4 2 0) respectivamente [Tarjeta JCPDS-ICDD 78-694 Rad CuK_{α1}]. Aplicando la fórmula de Scherrer:

$$\text{Ec. 3.26} \quad D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde D es el diámetro medio de partícula, k una constante que depende del equipo, λ es la longitud de onda y β es el ancho a la altura medio del pico que se encuentra en el ángulo θ. Se ha tomado como referencia el pico de mayor intensidad (28.5°) obteniéndose los siguientes tamaños; 398Å para el calcinado a 450°C y 355Å para el calcinado a 800°C.

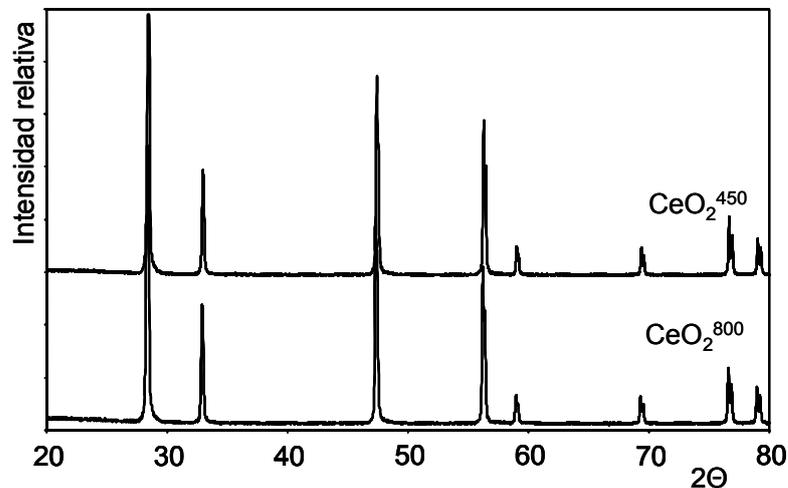


Figura 3.8: Difractogramas para CeO₂ calcinado a diferentes temperaturas

Por lo tanto, además de que la temperatura no modifica la fase cristalina, tampoco produce importantes modificaciones en los tamaños medios de las partículas.

En las siguientes figuras se muestran las micrografías obtenidas mediante SEM.

En la **Figura 3.9A** se muestra una vista lograda con 2000 aumentos. Se puede observar que la superficie del óxido de cerio calcinado a 450°C presenta heterogeneidades en su superficie. En las micrografías mostradas en las **Figura 3.9B** y **C** se muestran los detalles (10000 aumentos) de las zonas marcadas como b y c en la **Figura 3.9A**. En la primera, se puede observar claramente los cristales del óxido de cerio, mientras que en la segunda parecería que se produjo una pequeña sinterización,

producida durante el proceso de calcinación, que en este caso particular ha ocurrido a 450°C.

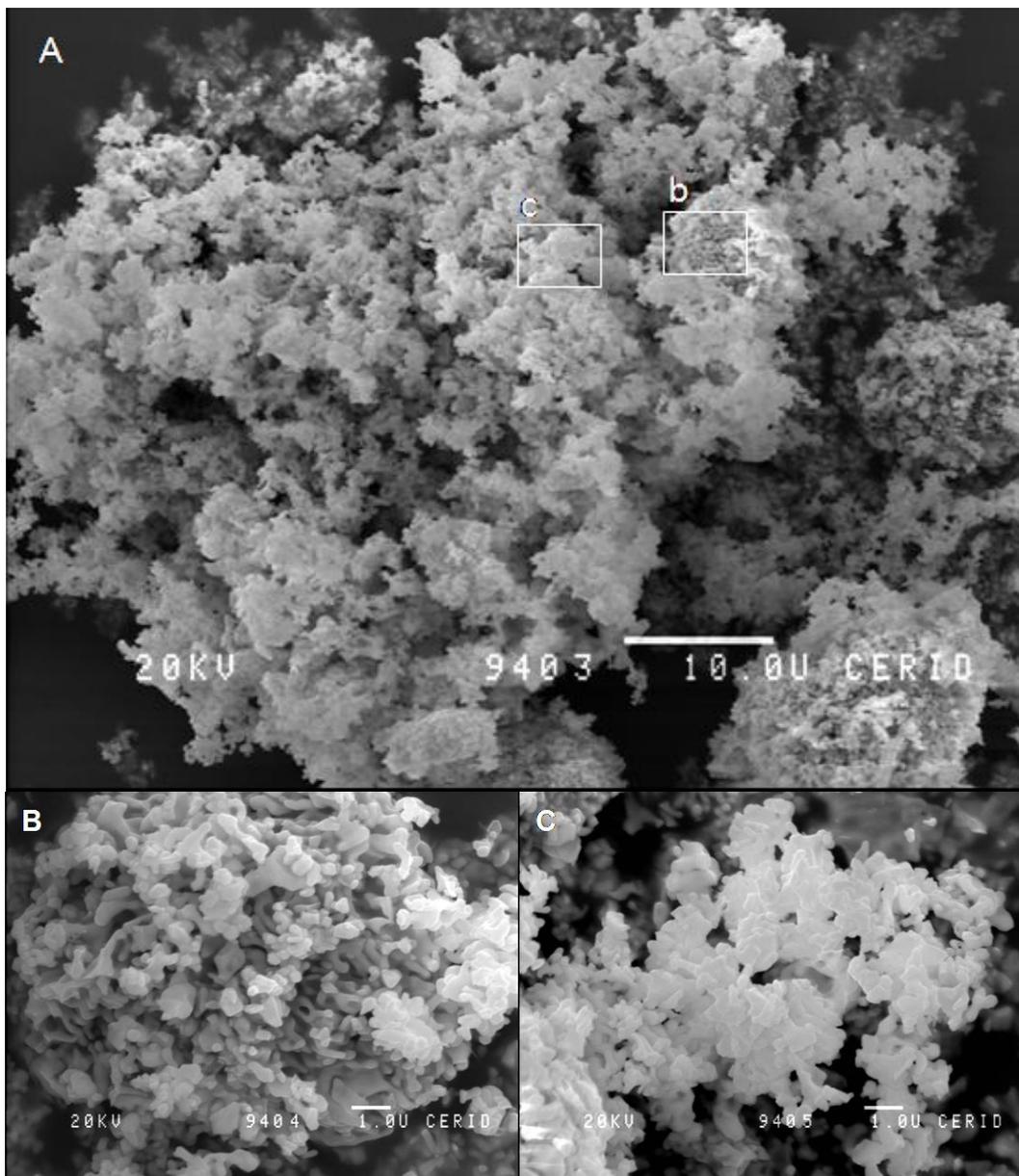


Figura 3.9: Micrografías SEM de CeO_2^{450}
A) vista general de un agregado a 2000 aumentos,
B) detalle del sector b a 10000 aumentos, C) detalle del sector c a 10000 aumentos

En la **Figura 3.10** se muestran las micrografías obtenidas con el óxido de cerio, calcinado a 800°C. Si bien el tamaño del agregado que se observa en la **Figura 3.10A** es distinto del que se muestra en la figura anterior, se puede apreciar que la superficie de ambos es diferente. En la muestra que se encuentra calcinada a 800°C se observa que la superficie es más uniforme, es decir, aparentemente casi la totalidad de la superficie expuesta presenta un mismo tipo de morfología y se corresponde más con la zona

representada por el recuadro b. Se muestra con mayor detalle aquellas zonas que presentan diferente morfología. En la **Figura 3.10B** se puede ver claramente como los cristales se han sinterizado parcialmente, a diferencia de lo que se había mostrado en la **Figura 3.9B**, en donde la estructura cristalina de la superficie era mucho más definida. En la **Figura 3.10C**, al igual que en la **Figura 3.9C**, los bordes de grano ya no se identifican y la superficie se presenta como una masa amorfa, siendo esto más notable en el calcinado a 800°C.

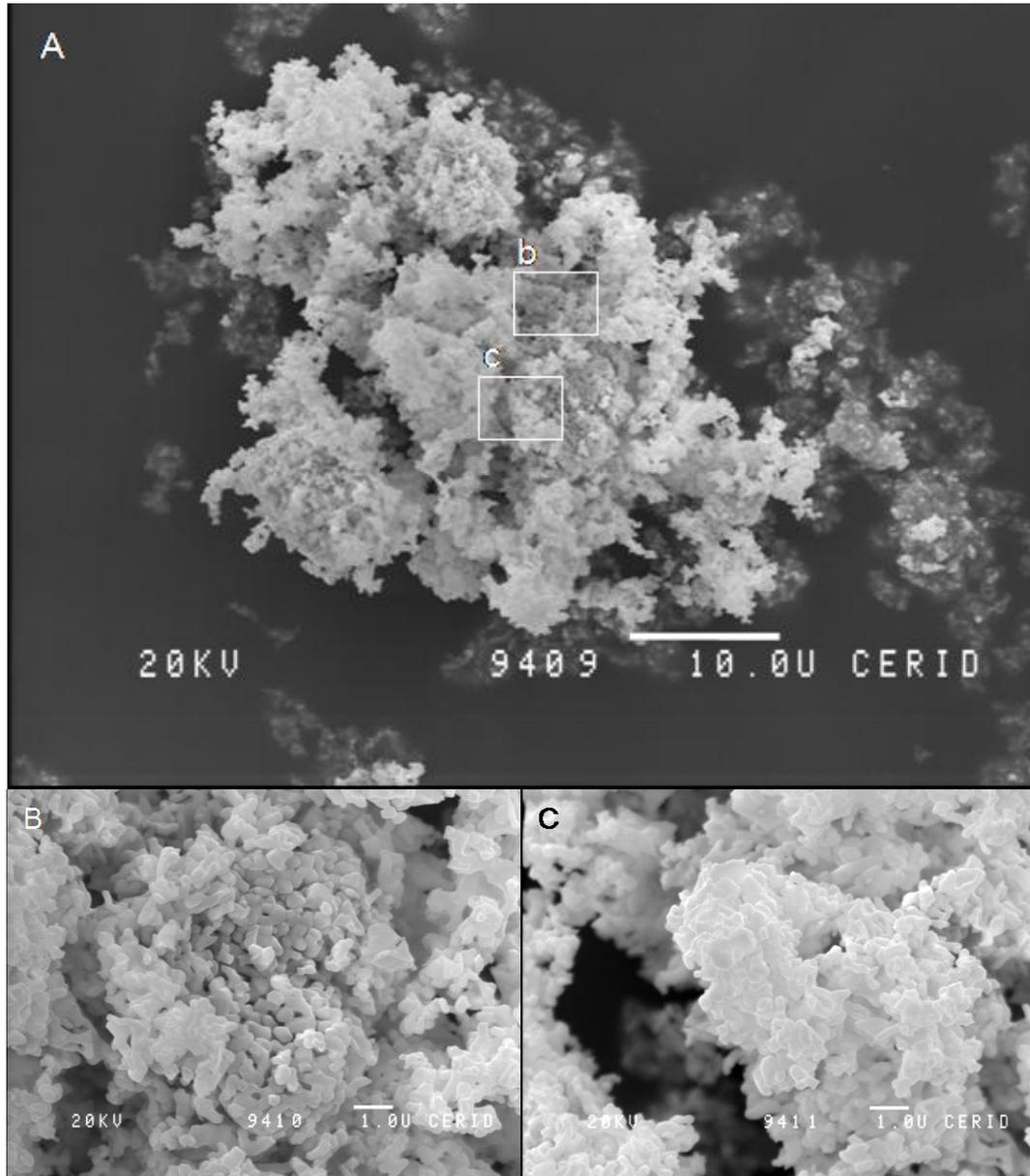


Figura 3.10: Micrografías SEM de CeO₂⁸⁰⁰.
A) vista general de un agregado a 2000 aumentos,
B) detalle del sector b a 10000 aumentos, C) detalle del sector c a 10000 aumentos

Los espectros de FTIR de los catalizadores calcinados a 450 °C y 800 °C se muestran en la **Figura 3.11**.

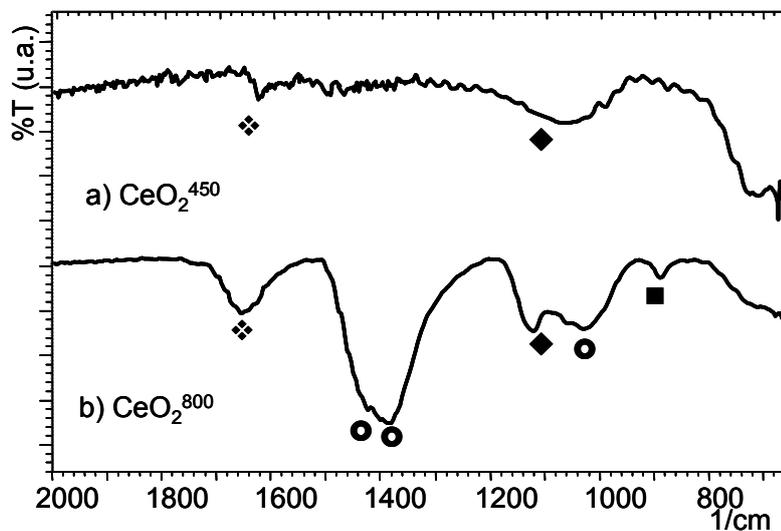


Figura 3.11: Espectros de FTIR para CeO_2 calcinado a diferentes temperaturas.
 ◆ agua; ● carbonatos monodentados; ◆ superóxidos; ■ peróxidos

Se observa que dichos espectros presentan diferencias especialmente en el rango de número de ondas desde 1500 hasta 1300 cm^{-1} . Puesto que estas señales están asociadas a los modos vibracionales de las especies superficiales, estas diferencias estarían indicando que las composiciones superficiales de ambos catalizadores son distintas. El espectro IR de CeO_2 calcinado a 450°C (**Figura 3.11**, espectro a) se caracteriza por la ausencia de señales definidas, solo se observan dos señales anchas alrededor de 1650 y 1100 cm^{-1} . La primera está asociada al modo vibracional de flexión del H_2O fisisorbida en la superficie (◆), mientras que la segunda señal corresponde a especies superóxidos (O_2^-) (◆) [7,28-30].

El espectro IR de CeO_2 calcinado a 800°C (**Figura 3.11**, espectro b) presenta señales definidas a 1650 , 1450 , 1375 , 1125 , 1050 y 885 cm^{-1} . La primera señal corresponde al H_2O fisisorbida en la superficie (◆), la presencia de especies carbonatos monodentados (●) se corrobora por las señales a 1450 , 1375 y 1050 cm^{-1} y las señales a 1125 y 885 cm^{-1} se atribuyen a superóxido (O_2^-) (◆) y peróxidos (O_2^{2-}) (■) superficiales respectivamente [7]. Estas diferencias pueden ser las responsables de que el CeO_2 calcinado a 800°C sea mucho más activo que el calcinado a 450°C .

Las **Figura 3.12** y **Figura 3.13** muestran los espectros de FTIR obtenidos a partir de combustiones parciales empleando los óxidos calcinados a 450°C y 800°C

respectivamente. Para lograr esto lo que se hizo fue realizar las experiencias de TPO hasta una dada temperatura, y luego enfriar bruscamente el sistema.

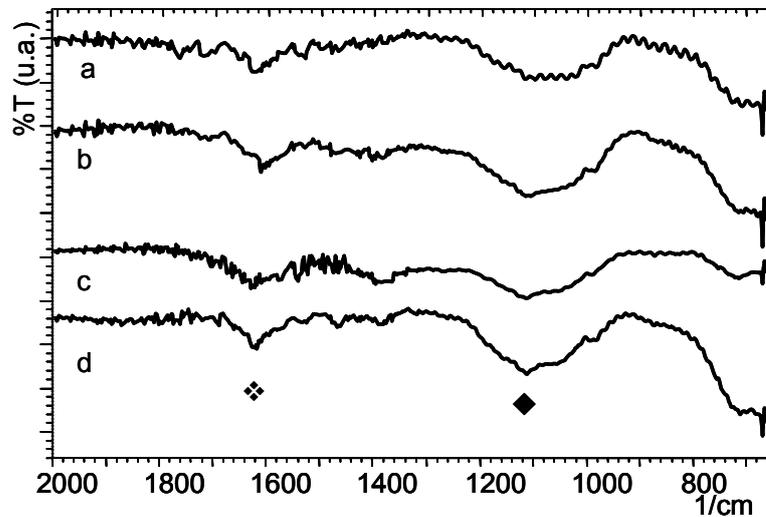


Figura 3.12: FTIR para combustiones parciales con CeO₂ calcinado a 450°C.
 a) mezcla catalizador:hollín, b) mezcla quemada hasta 400°C,
 c) mezcla quemada hasta 420°C, d) mezcla quemada hasta 440°C.
 ⋄ agua; ◆ superóxidos.

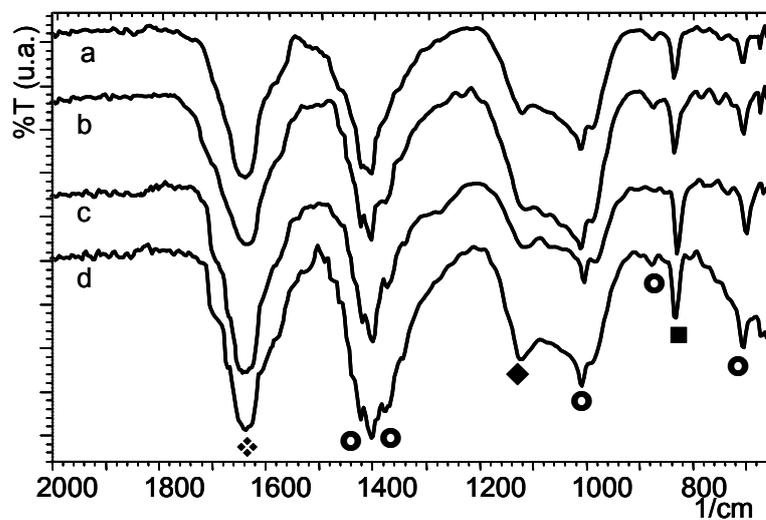


Figura 3.13: FTIR para combustiones parciales con CeO₂ calcinado a 800°C.
 a) mezcla hollín:catalizador, b) mezcla quemada hasta 305°C,
 c) mezcla quemada hasta 310°C, d) mezcla quemada hasta 315°C.
 ⋄ agua; ● carbonatos monodentados; ◆ superóxidos; ■ peróxidos

Las combustiones parciales permitieron observar diferencias importantes en el comportamiento catalítico entre el catalizador calcinado a 450 y el calcinado a 800 °C (Figura 3.7).

Estas diferencias pueden estar relacionadas con la presencia de diferentes especies en cada uno de ellos, tal como se mostró al comparar los espectros de FTIR de los dos catalizadores frescos (**Figura 3.11**). Estas diferencias se hacen más notables luego de las combustiones parciales. Comparando las **Figura 3.12** y **Figura 3.13**, se observa que las especies peróxido (O_2^{2-} , 883 cm^{-1}) y carbonatos superficiales (1450 , 1375 , 1050 , 850 y 705 cm^{-1}) están presentes en la superficie del catalizador de CeO_2 calcinado a 800°C pero no se identifican para el calcinado a 450°C . Sin lugar a dudas entonces estas especies deben jugar algún rol importante en el mecanismo de reacción. Además, se debe destacar que la señal atribuida al H_2O fisisorbida (1650 cm^{-1}) está presente en ambos catalizadores luego de la combustión parcial debido a que es un producto de la reacción. De igual manera se observa la señal del superóxido (O_2^- , 1125 cm^{-1}), siendo ambas evidencias más notable para el catalizador calcinado a mayor temperatura (800°C).

El estudio de la composición superficial del CeO_2 calcinado a 450 y 800°C se realizó mediante XPS. Se han analizado los rangos de energía de enlace de Ce 3d, O 1s y C 1s. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la **Figura 3.14** y **Tabla 3.3**.

El espectro del componente Ce 3d es complejo (**Figura 3.14 a y d**) y de acuerdo a la bibliografía se pueden identificar 10 señales, 3 dobletes atribuidos a Ce^{4+} : $v - u$, $v'' - u''$ y $v''' - u'''$ y 2 dobletes correspondientes al Ce^{3+} : $v^0 - u^0$ y $v' - u'$ [30]. Estos dobletes se deben al acoplamiento spin-órbita: $d_{5/2}$ y $d_{3/2}$ y cada uno de dichos dobletes está asociado a transiciones electrónicas, las cuales se describen en la

Tabla 3.2 [31-33].

Tabla 3.2: Energía de Enlace del Ce 3d y los estados iniciales y finales de la transición electrónica (V: representa la banda de valencia).

Ión	Dobletes ($d_{5/2}$ y $d_{3/2}$)	Energía de Enlace (eV)	Estado inicial	Estado final
Ce^{3+}	$v^0 - u^0$	880,5, 898,8	$3d^{10}4f^1$	$3d^94f^2V^{n-1}$
	$v' - u'$	885,4, 904,0	$d^{10}4f^1$	$3d^94f^1V^n$
Ce^{4+}	$v - u$	882,5, 901,0	$3d^{10}4f^0$	$3d^94f^2V^{n-2}$
	$v'' - u''$	888,8, 907,4	$d^{10}4f^0$	$3d^94f^1V^{n-1}$
	$v''' - u'''$	898,3, 916,6	$3d^{10}4f^0$	$3d^94f^0V^n$

Para producir un ajuste adecuado de cada transición en los espectros obtenidos del Ce 3d, se consideró la contribución de un solo doblete del Ce^{3+} : $v' - u'$, ya que la participación del segundo doblete, u^0 y v^0 es despreciable cuando el Ce^{3+} es la especie minoritaria. Esta consideración ya ha sido reportada por otros autores [31-33]. De esta manera, se logró

una buena correlación para los espectros de ambos catalizadores (**Figura 3.14A y D**). Con esto se determinó la intensidad integrada para cada componente de los dobletes (I) y el valor de su energía de enlace en eV (

Tabla 3.2), y se calculó el porcentaje de Ce³⁺ superficial utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 3.27} \quad \% \text{ atómico de Ce}^{3+} \text{ superficial} = \frac{I_{v'} + I_{u'}}{\sum (I_{v_i} + I_{u_i})}$$

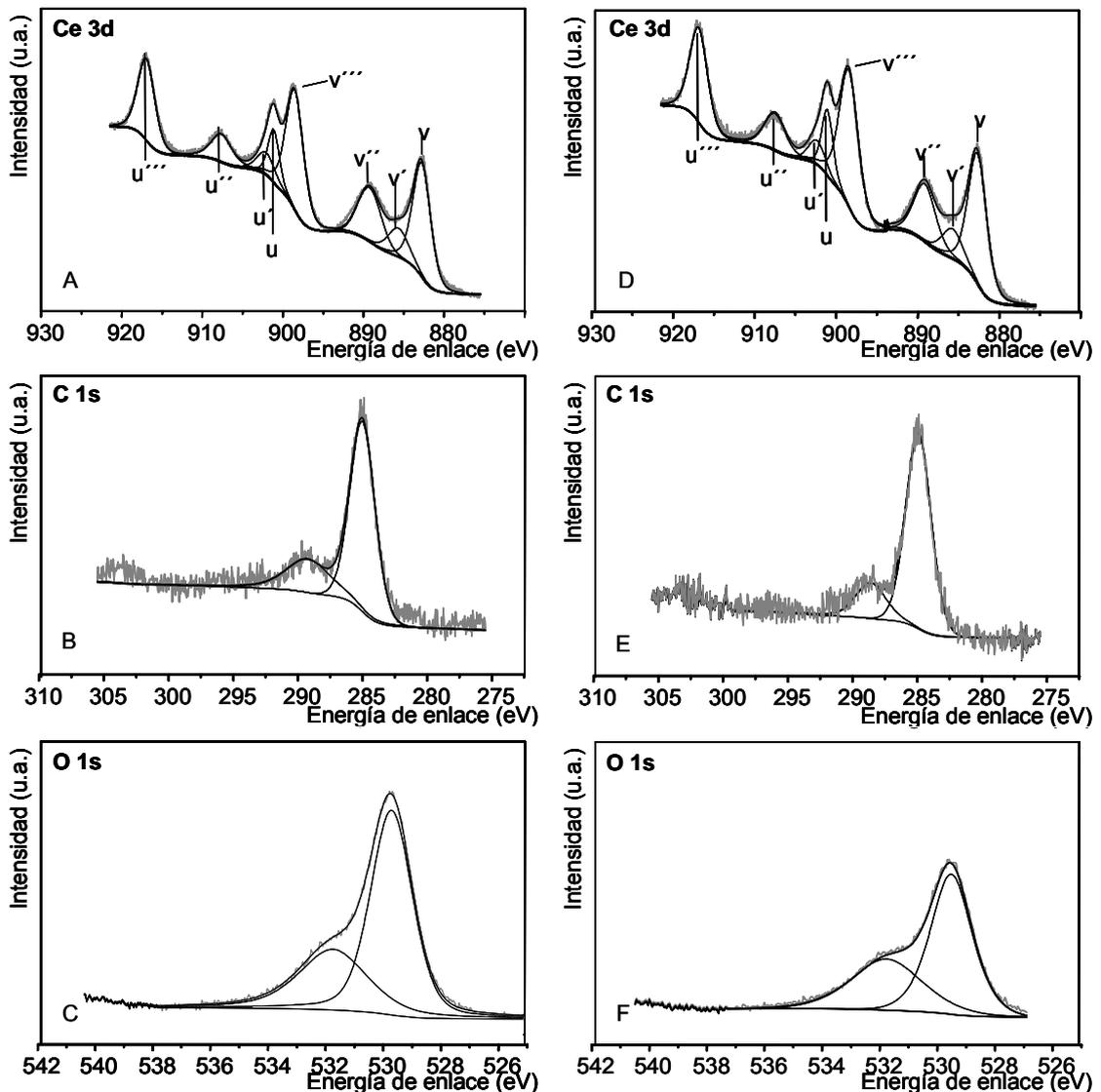


Figura 3.14: Espectros de XPS para los catalizadores de CeO₂ calcinado a 450°C (A, B y C) y 800°C. (D, E y F)

Los porcentajes de Ce^{3+} encontrados de esta manera son similares para ambas temperaturas de calcinación empleadas, siendo estos valores de 11,2 y 10,1 para 450 y 800°C respectivamente.

Tabla 3.3: Valores de energías de enlace de los componentes Ce, O y C en los catalizadores de CeO_2 calcinados a 450 y 800°C

Señal	Muestra	
	CeO_2^{800}	CeO_2^{450}
Ce 3d (BE, eV)		
$\text{Ce}^{3+} 3d_{3/2}: u'$	901.96	901.60
$\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2}: v'$	885.33	885.15
$\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}: u$	900.67	900.63
$\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}: v$	882.26	882.26
$\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}: u''$	907.10	907.12
$\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}: v''$	888.70	888.72
$\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}: u'''$	916.44	916.43
$\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}: v'''$	898.04	898.03
O 1s (BE, eV)		
O red	529.11	529.18
O OH-CO_3^{2-}	531.36	531.24
C 1s (BE, eV)		
C contaminante	284,60	284,60
C CO_3^{2-}	289,40	289,40

Los espectros XPS del Ce 3d, C 1s y O 1s del CeO_2 calcinado a 450 y 800°C (**Figura 3.14**) y más específicamente sus valores de energía de enlace (

Tabla 3.2) son análogos, lo que indica que no se observan diferencias superficiales significativas entre ambos óxidos calcinados a diferentes temperaturas. Esta aparente contradicción con los resultados de IR posiblemente se deba a las condiciones de evacuación previas a realizar el ensayo en la cámara de medida del XPS. En estas condiciones probablemente las especies superóxidos y peróxidos se desorban.

Se realizaron experiencias de pulsos de CO_2 y CO a alta frecuencia para observar si estos gases presentan algún tipo de interacción con el catalizador o el hollín. En la **Figura 3.15A y B** se muestran los resultados obtenidos para el CeO_2 calcinado a 450°C. Puede verse que ninguno de los gases interacciona con el óxido metálico en las temperaturas cercanas a la combustión catalítica del hollín debido a que la amplitud de los pulsos es la misma que la amplitud obtenida con el blanco (reactor sin el catalizador).

En la **Figura 3.16A y B** se muestran los pulsos realizados con CO_2 y CO a muestras de mezclas catalizador:hollín en relación 20:1.

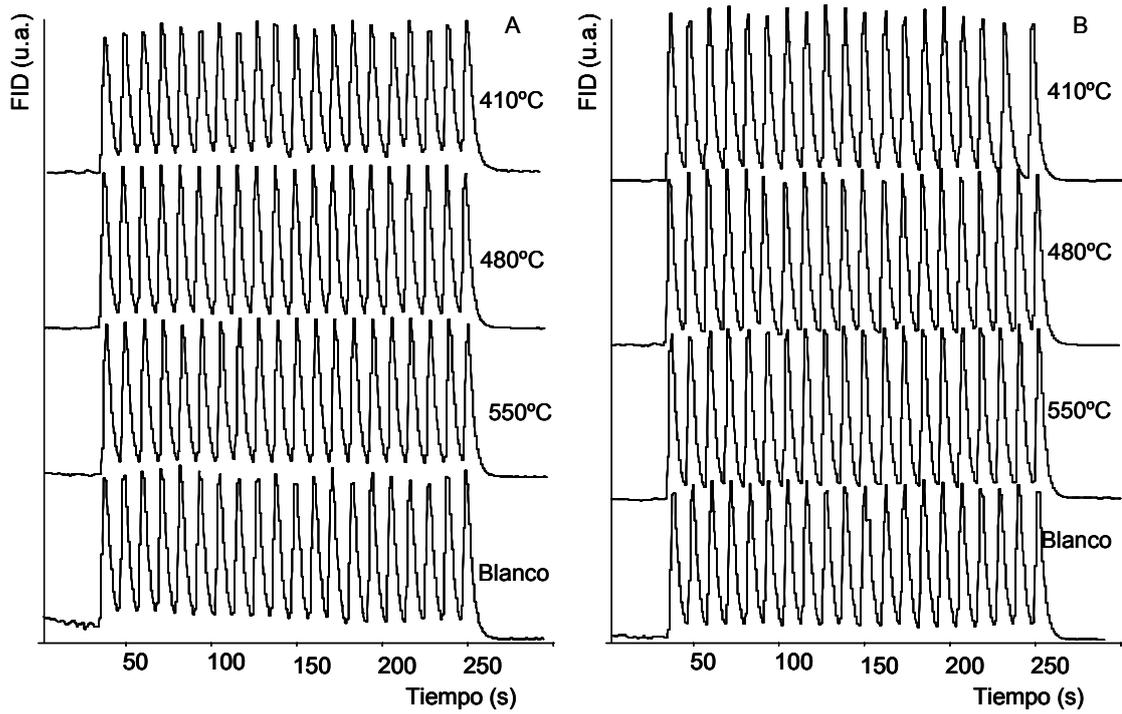


Figura 3.15: Pulsos alta frecuencia con CO₂ (A) y con CO (B) sobre catalizador calcinado a 450°C

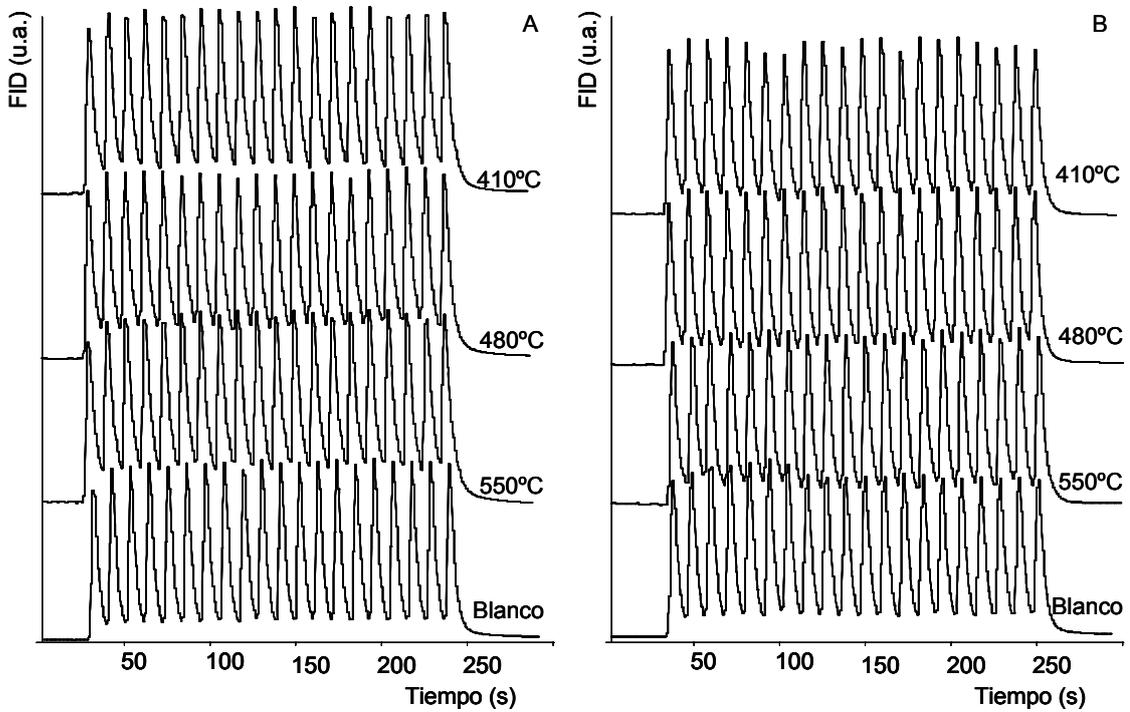


Figura 3.16: Pulsos alta frecuencia con CO₂ (A) y CO (B) sobre mezcla hollín:catalizador calcinado a 450°C

Para evitar que el material carbonoso entre en combustión cuando se alcanzan elevadas temperaturas se empleó N_2 como gas carrier. En estos casos no se aprecia interacción de los óxidos de carbono con la mezcla catalizador:hollín a las temperaturas analizadas. Los resultados mostrados en la **Figura 3.15A** y **B** indicaron que estos gases no interaccionan con el óxido de cerio, y por lo tanto se puede concluir que a las temperaturas analizadas el CO_2 y el CO tampoco interaccionan con el hollín.

Además se han realizado pulsos de CO_2 de alta frecuencia durante experiencias de TPO. En esta oportunidad se han realizado una primera serie de pulsos antes de comenzar con el calentamiento (pulsos a temperatura ambiente) y una segunda serie de pulsos una vez alcanzada la temperatura constante. En la **Figura 3.17** se muestran los perfiles de TPO y en la **Figura 3.18** los detalles de los pulsos.

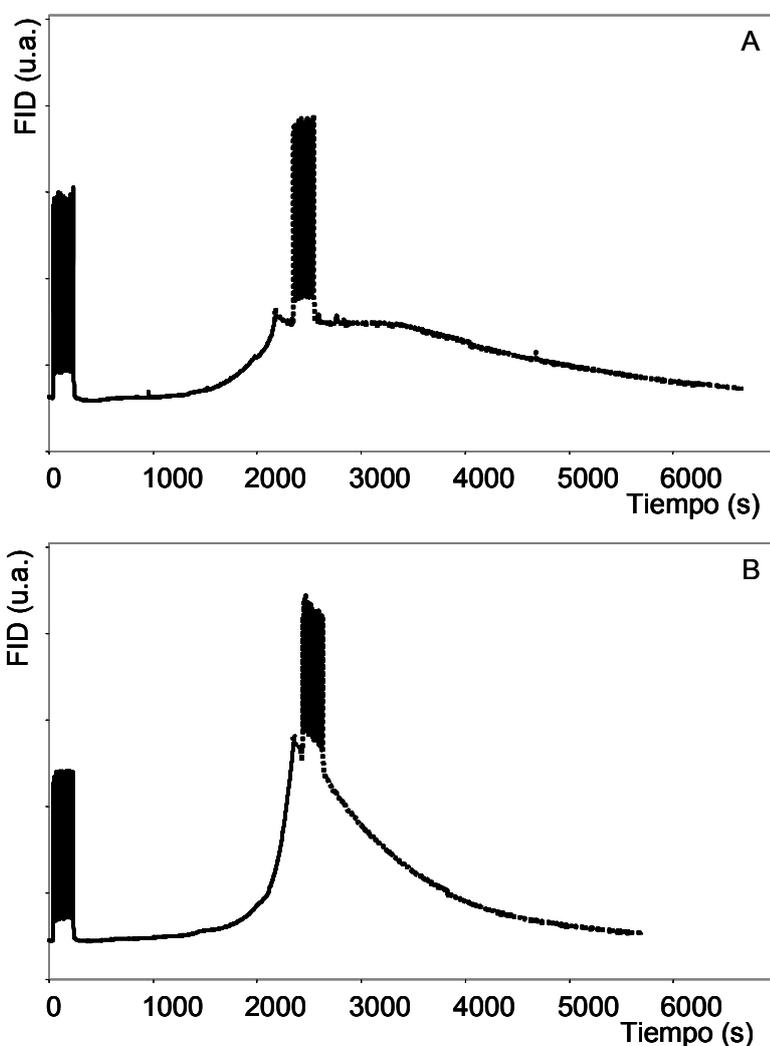


Figura 3.17: Perfiles de TPO con pulsos de alta frecuencia antes de comenzar el calentamiento y una vez alcanzada la temperatura constante, A) 400°C, B) 440°C

Al igual que con las experiencias anteriores de pulsos de alta frecuencia realizadas con la mezcla hollín:catalizador no se observa interacción del CO₂ con ninguno de los sólidos (hollín u óxido de cerio). De esta manera se descarta entonces que el CO₂ actúe como agente oxidante, es decir no contribuye en la oxidación del hollín como fue propuesto por Moulijn y Kapteijn [34].

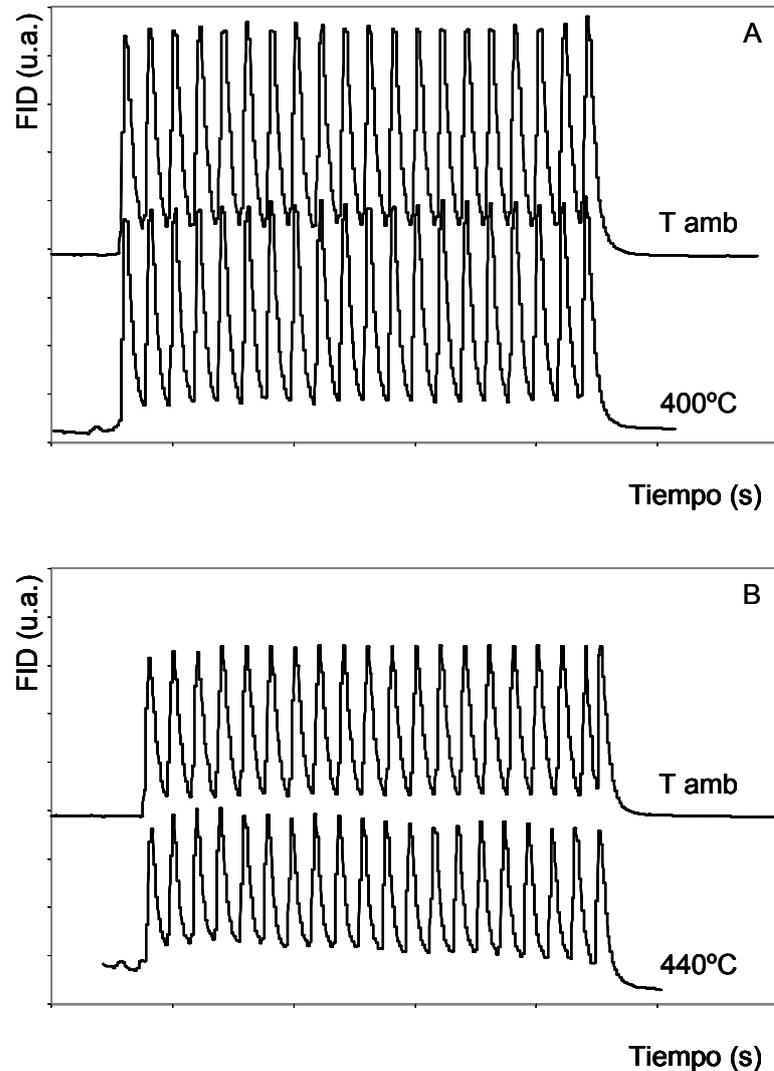


Figura 3.18: Detalle de los pulsos realizados en las experiencias que se muestran en la **Figura 3.17**.

3.3.3 Ensayos de actividad del catalizador calcinado a 450°C. Mezcla hollín catalizador en contacto flojo

A continuación se analizan las experiencias realizadas con mezclas catalizador:hollín en contacto flojo. En la **Figura 3.19** se muestran los perfiles de TPO y en la **Tabla 3.4** los valores de las temperaturas características de los mencionados perfiles.

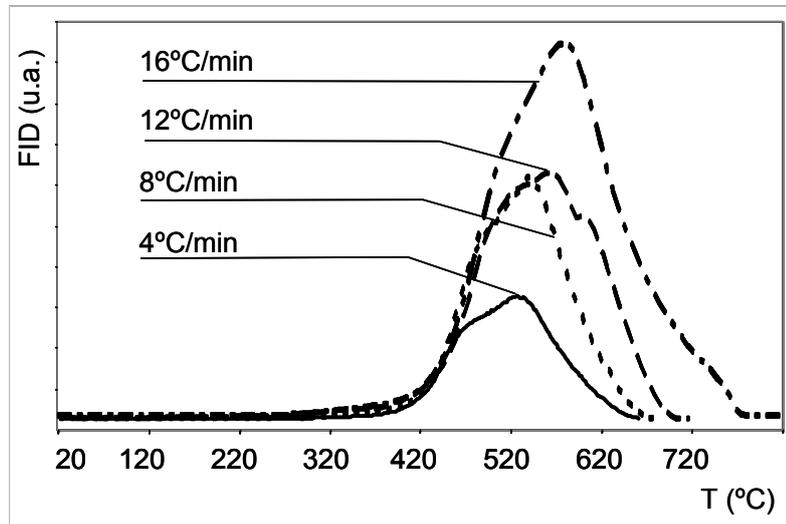


Figura 3.19: Perfiles de TPO con diferentes velocidades de calentamiento para la mezcla hollín:CeO₂⁴⁵⁰ en contacto flojo.

Tabla 3.4: valores de temperaturas características de los TPO para contacto flojo.

Velocidad de Calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	330	520	640
8°C/min	330	530	660
12°C/min	325	540	675
16°C/min	320	590	730

Comparando los valores de la **Tabla 3.4** con los respectivos de la **Tabla 3.1** se puede ver que la combustión se produce a temperaturas marcadamente mayores en condiciones de contacto flojo. Si bien las condiciones en las que se puede llegar a dar la combustión en condiciones reales se asemejan más al contacto flojo que el contacto íntimo [35], desde el punto de vista básico y con el objetivo de analizar mecanismos de reacción, interesa trabajar con contacto íntimo para realizar los estudios cinéticos. En estas condiciones las observaciones no están enmascaradas por problemas de transferencia de masa, y por otro lado se logra mayor reproducibilidad en los diferentes ensayos [36].

Puede verse que el comportamiento de las temperaturas características sigue el mismo patrón que el descrito para contacto íntimo. La TI prácticamente no varía con la modificación de la velocidad de calentamiento, mientras que los valores de TM y TF son mayores cuanto más grande es la velocidad de calentamiento.

Con estas mezclas se realizaron también las experiencias de TPO a 12°C/min, y una vez alcanzada una determinada temperatura se mantiene ésta constante. El objetivo es determinar si se observa el fenómeno de aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante. En la **Figura 3.20** se muestra el perfil de TPO obtenido a 480°C (por razones de claridad no se muestran las curvas para las temperaturas de 500 y 520°C). Como era de esperar, para las temperaturas analizadas no se observó el comportamiento mostrado en la **Figura 3.7**. Estas temperaturas son demasiado elevadas si se tiene en cuenta que para contacto íntimo el fenómeno ya no se aprecia a 460°C. Por lo tanto, se realizó el mismo tipo de experiencia, pero utilizando como temperatura final 420 °C. Se puede observar que la velocidad de reacción crece a temperatura constante, tal como se muestra en la **Figura 3.21**. Se debe tener en cuenta que las escalas de los ejes de ordenadas (señal de FID) no son las mismas en las **Figura 3.20** y **Figura 3.21**, y por lo tanto solo se deben hacer comparaciones cualitativas.

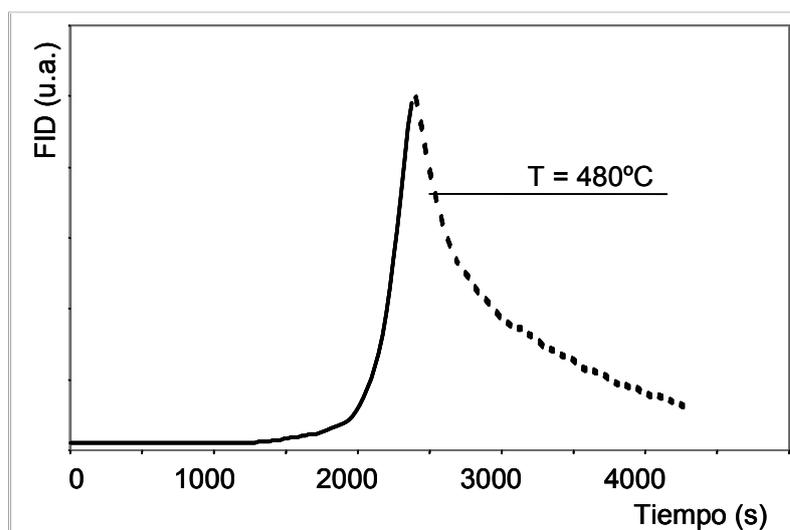


Figura 3.20: TPO manteniendo constante la temperatura en 480°C.

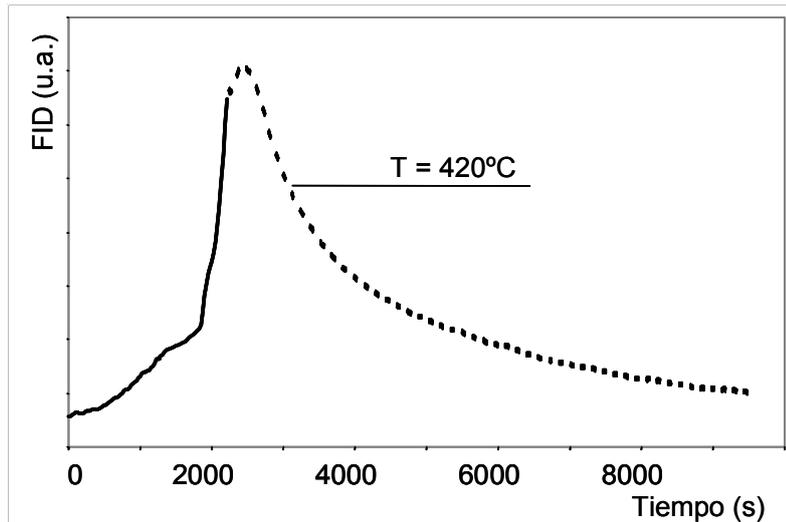


Figura 3.21: TPO manteniendo constante la temperatura en 420°C.

El hecho que el fenómeno no sea tan marcado como para el caso de contacto íntimo, se debe a que para el caso de contacto flojo para temperaturas de 420°C la combustión se produce lentamente.

De las comparaciones realizadas entre contacto íntimo y contacto flojo, se concluye que los fenómenos superficiales son los mismos, ya que lo único que se modifica es el modo en el que los sólidos interaccionan. Las diferencias que se observan entre las experiencias de TPO para los distintos modos de contacto se deben a que en el contacto íntimo mayor cantidad de átomos de carbono (provenientes del hollín) están en contacto con el catalizador, o al menos se encuentran más próximos al catalizador, situación que no ocurre en el contacto flojo.

3.3.4 Simulaciones con modelos existentes en la literatura

En esta sección se discuten los resultados de simulaciones realizadas con los modelos cinéticos que se encuentran comúnmente en la literatura. Por lo general este tipo de modelos son pseudo homogéneos que se aplican a la combustión de materiales carbonosos. El propósito de realizar estas simulaciones es verificar si con los modelos ya conocidos es posible reproducir el crecimiento de la velocidad de reacción a temperatura constante, utilizando los valores de los parámetros que logran a su vez reproducir el perfil de TPO completo. En forma general los modelos encontrados responden a la siguiente ecuación de velocidad:

$$\text{Ec. 3.28} \quad r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot S \cdot P_{O_2}^m$$

En donde r es la velocidad de reacción en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, A es el factor preexponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, S es la superficie expuesta del material carbonoso en $\text{cm}^2 \cdot 100 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y m es el orden de reacción respecto del oxígeno.

La superficie expuesta es función de la conversión de carbono (x), y la forma que toma esta función depende del modelo que se considere. En la siguiente tabla se listan algunos de ellos.

Tabla 3.5: Funcionalidades de $S(x)$.

Modelo	$S(x)$	Parámetros
ley de potencia [24]	$S_0 \cdot (1-x)^n$	n : orden de reacción en el carbono
árbol de poros [36]	$S_0 \cdot (1-x) \cdot \sqrt{\frac{x}{\epsilon_0} + (1-x)}$	ϵ_0 porosidad inicial
poros aleatorios [37]	$S_0 \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1 - \eta \cdot \ln(1-x)}$	η factor de forma
capilares aleatorios [38]	$S_0 \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1 - \frac{B_0}{2 \cdot \pi \cdot B_1^2} \cdot \ln(1-x)}$	B_0 longitud del poro B_1 superficie del poro
poros bifurcados [38]	$S_0 \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1 - \epsilon_{\text{microporo},0}}\right)} \cdot \ln(1-x)}$	$\epsilon_{\text{microporo},0}$ porosidad inicial microporo

Con respecto al modelo de ley de potencia, existen diferencias en cuanto al significado del parámetro n . Según el trabajo de Querini y Fung [22] este parámetro se corresponde con el orden de reacción en el carbono y está íntimamente ligado con la geometría de la partícula (relación superficie/volumen). Los posibles valores que puede tomar son 1 si todos los átomos de carbono se encuentran expuestos, $2/3$ para partículas esféricas, ó 0 si el tamaño del material carbonoso es muy grande. Sin embargo este parámetro para otros autores no posee significado físico [36,38].

Como se mencionó más arriba, el propósito de esta sección es analizar el comportamiento de los diferentes modelos, por lo que se realiza un estudio cualitativo de

las respuestas esperadas según el modelo considerado. En las siguientes figuras se muestran las evoluciones de la superficie expuesta en función de la conversión.

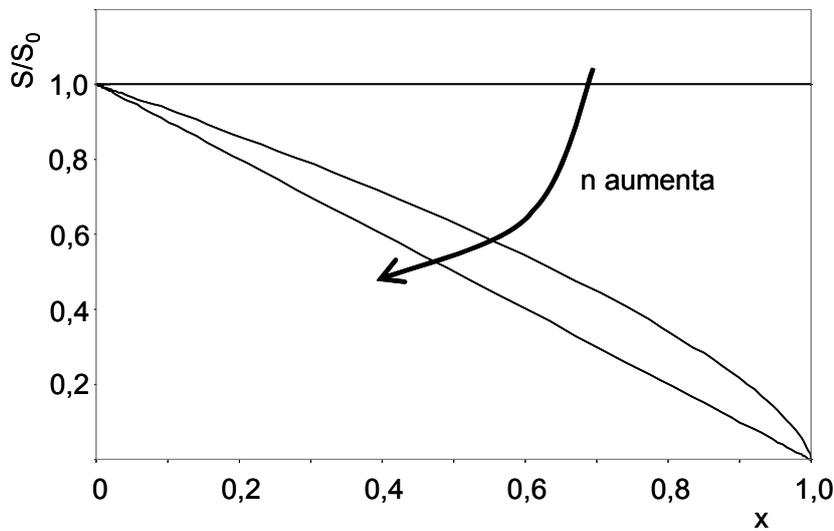


Figura 3.22: Variación de S en función de x para el modelo de ley potencia con distintos valores de n .

En la **Figura 3.22** se puede ver que en el modelo de ley de potencia, para todos los valores de n diferentes de cero, S disminuye a medida que la conversión aumenta. Este comportamiento indica que este modelo no tiene la capacidad de predecir o modelar el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante, independientemente del valor que adopte n .

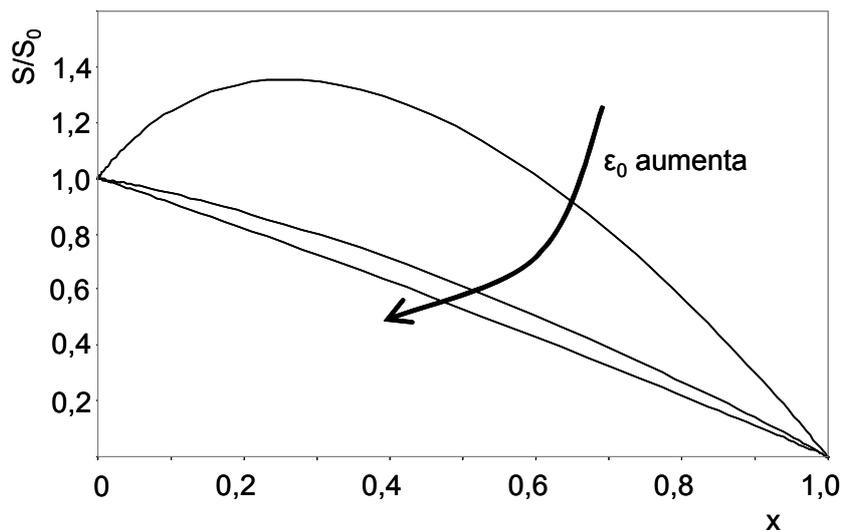


Figura 3.23: Variación de S en función de x para el modelo de árbol de poros con distintos valores de ϵ_0 .

Para el caso en el que se emplea el modelo del árbol de poros (**Figura 3.23**), se puede ver que para valores bajos de porosidad inicial (ϵ_0) la superficie expuesta presenta un máximo para bajos valores de conversión (alrededor de 0.3), a medida que este parámetro aumenta hasta alcanzar valores cercanos a la unidad el modelo se comporta como si fuese de orden uno con respecto al carbono (la superficie disminuye en forma lineal a medida que la conversión aumenta). De acuerdo a este tipo de respuesta, este modelo sería capaz de reproducir el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante.

En la **Figura 3.24** se puede ver que cuando la superficie expuesta sigue el modelo de poros aleatorios, para valores grandes del factor de forma (η), la superficie expuesta presenta un máximo para valores de conversión entre 0.3 y 0.4, dependiendo del valor de η . Comparando las curvas mostradas en la **Figura 3.23** con las de la **Figura 3.24**, se puede ver que el aumento de la superficie es mayor para el segundo caso. Este modelo, al poseer la capacidad de predecir un máximo en la superficie expuesta, en principio tiene la capacidad de simular un aumento en la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas.

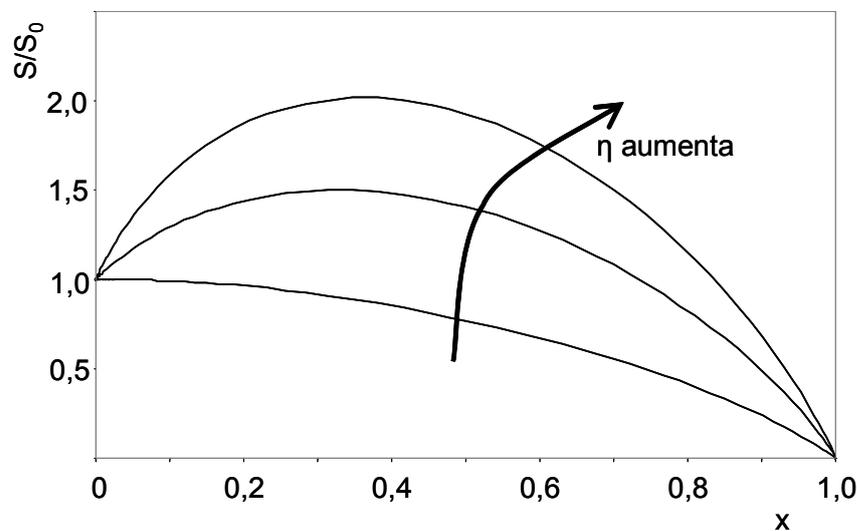


Figura 3.24: Variación de S en función de x para el modelo de poros aleatorios con distintos valores de η .

En la **Figura 3.25** se muestra como varía S en función de la conversión para distintos valores de los dos parámetros que posee el modelo (B_0 y B_1). En la misma figura se puede ver que con el aumento de los valores de B_1 manteniendo B_0 constante, se produce un máximo en la curva de S . Este efecto es mucho más pronunciado que al variar B_0 manteniendo B_1 constante, donde no se aprecian máximos en la curva de S para los

distintos valores de B_0 . Por lo tanto el modelo de capilares aleatorios podría también reproducir el aumento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas.

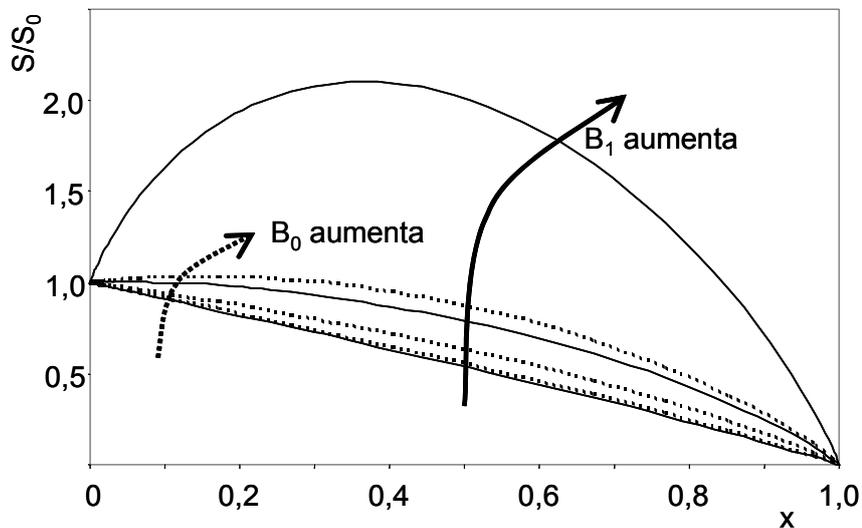


Figura 3.25: Variación de S en función de x para el modelo de capilares aleatorios con distintos valores de B_0 y B_1 .

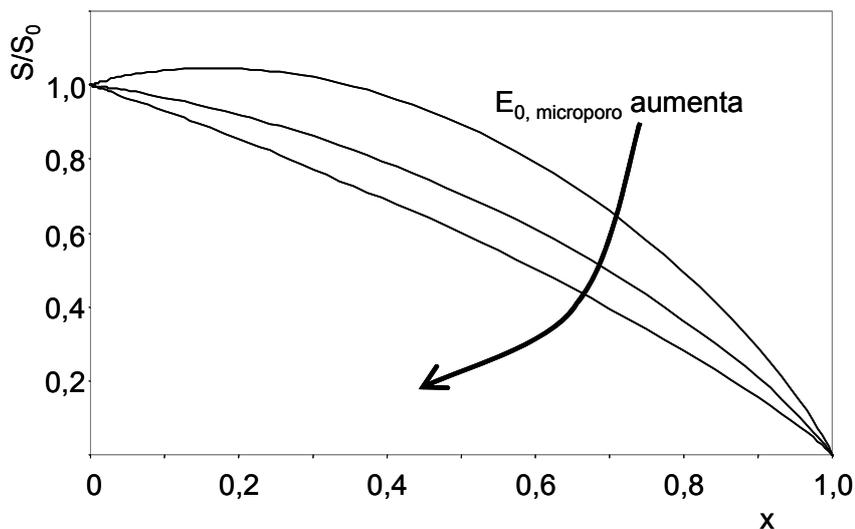


Figura 3.26: Variación de S en función de x para el modelo de poros bifurcados con distintos valores de $\epsilon_{0, \text{microporo}}$.

Se puede ver que para el caso en el que se emplea el modelo de poros bifurcados (**Figura 3.26**) para valores pequeños de $\epsilon_{0, \text{microporo}}$, la curva de S presenta un leve máximo para valores de conversión cercanos a 0.2. Este pequeño incremento en la superficie expuesta no sería suficiente como para lograr reproducir el gran aumento de la velocidad de reacción que se ha observado experimentalmente.

En la **Figura 3.27** se muestran los perfiles de TPO simulados con los diferentes modelos cinéticos.

Puede verse que en los casos en los que se han empleado los modelos de poros aleatorios, capilares aleatorios y poros bifurcados la velocidad de reacción cae abruptamente una vez que se ha sobrepasado el máximo en el perfil de TPO, a diferencia de lo que se había observado experimentalmente (**Figura 3.3A**). En cambio los perfiles de TPO obtenidos con los modelos de ley de potencia y árbol de poros son un poco más simétricos.

En la **Figura 3.28** se muestran los resultados de las simulaciones de las combustiones parciales. Se puede ver que en ningún caso se logra reproducir el incremento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas.

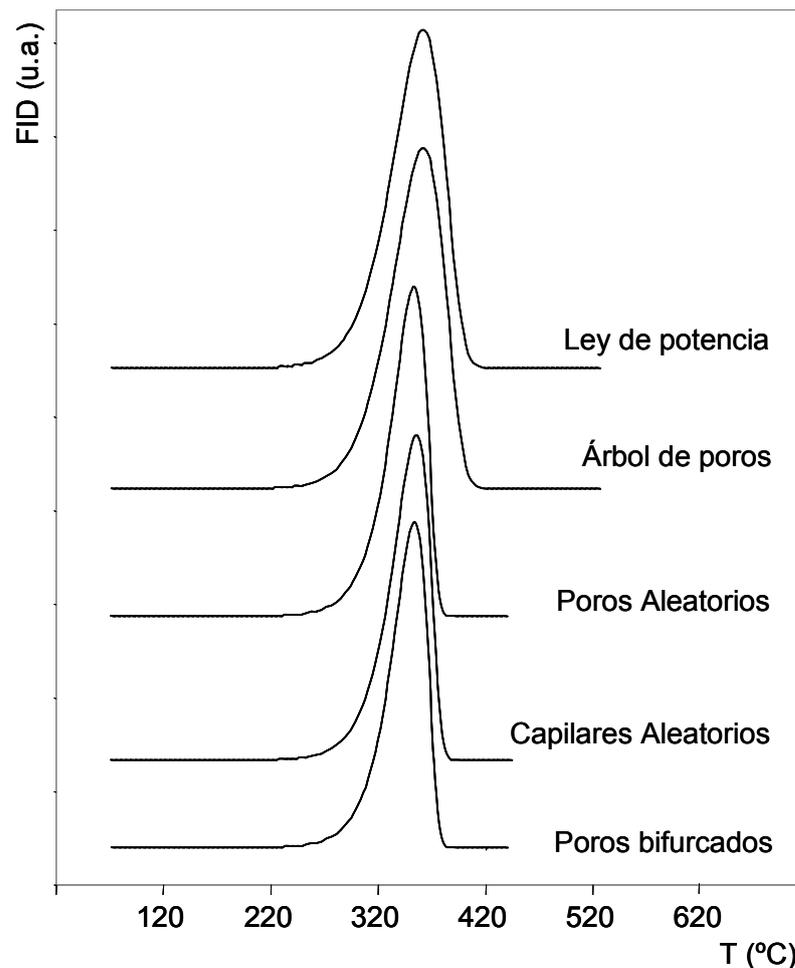


Figura 3.27: Perfiles de TPO simulados con los diferentes modelos presentados en la **Tabla 3.5**.

Se destaca el hecho que para aquellos modelos que presentan un aumento en la superficie expuesta, con los valores de los parámetros necesarios para que este fenómeno se reproduzca, no se logra una buena reproducción de los perfiles de combustión completos.

Debido a que con los modelos encontrados en la literatura no se ha logrado reproducir el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante, es necesario entonces plantear un modelo heterogéneo que contemple los diferentes fenómenos superficiales y que permita reproducir este inusual comportamiento.

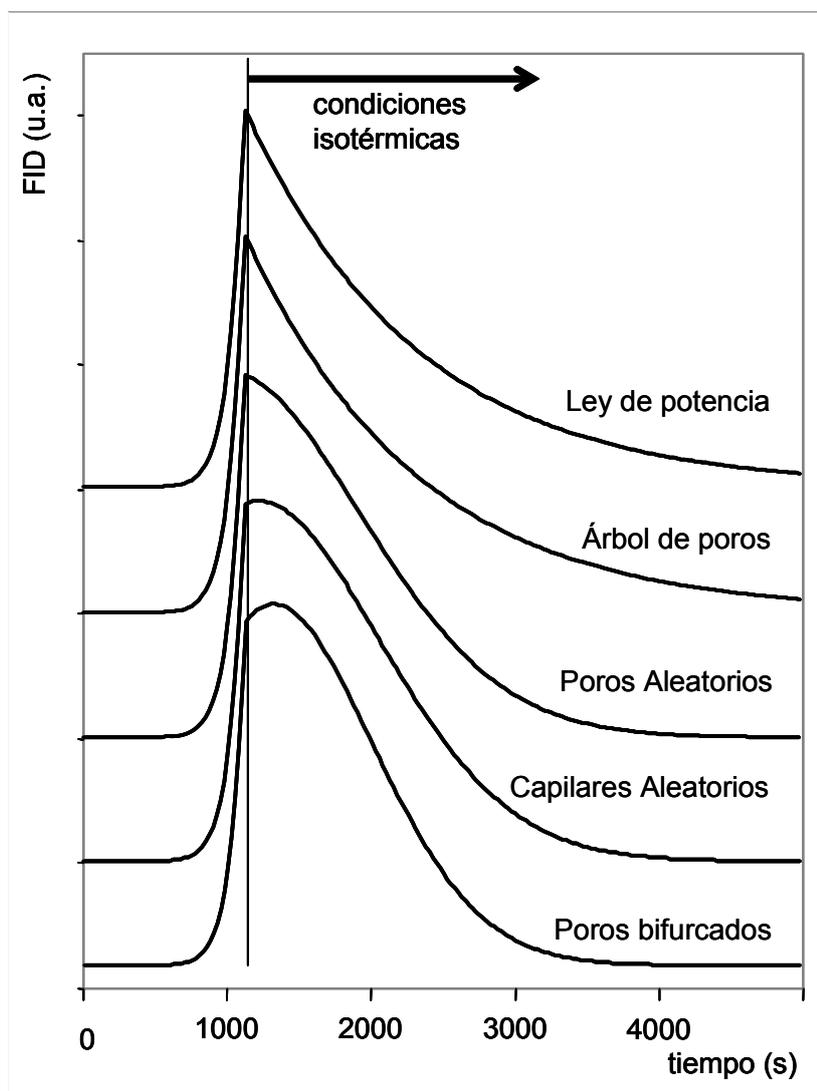
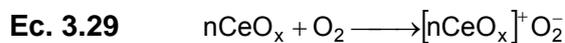


Figura 3.28: Simulaciones de combustiones parciales a 320°C con los diferentes modelos presentados en la **Tabla 3.5**.

3.3.5 Formulación del modelo cinético

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, el mecanismo de reacción que se propone es el siguiente: el oxígeno molecular se adsorbe sobre el óxido de cerio reducido ($n\text{CeO}_x$) para dar especies superóxido adsorbidas sobre la superficie. Si bien se trata de un proceso de adsorción se ha planteado a este paso del mecanismo como irreversible (los iones superóxido no se descomponen para dar oxígeno molecular) debido a que la velocidad de reacción del oxígeno activo con el hollín es mucho más rápida que la velocidad de reacción de combinación para dar oxígeno molecular [10].



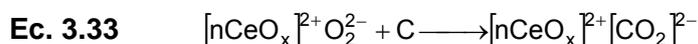
Las especies superóxido mediante fenómenos difusivos de cargas electrónicas pueden dar iones peróxidos, o bien conducir a la forma oxidada del óxido de cerio, siendo el subíndice 'y' mayor que el 'x' en la ecuación **Ec. 3.31**. Dado que los electrones poseen una elevada movilidad, en un principio se plantean estas etapas como reversibles:



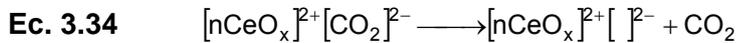
la forma oxidada del óxido de cerio también puede dar especies peróxido, en una etapa reversible:



los peróxidos son la forma activa de oxígeno que conducen la combustión catalítica del hollín dando dióxido de carbono adsorbido:



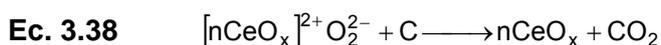
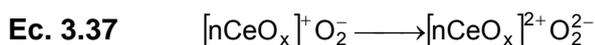
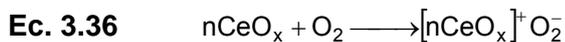
el dióxido de carbono se desorbe dejando una vacancia de oxígeno. Debido a la evidencia experimental obtenida con las experiencias de pulsos de alta frecuencia de CO_2 , se considera que el dióxido de carbono no se adsorbe en las vacancias de oxígeno:



finalmente la difusión de las vacancias de oxígeno dan sitios de óxido de cerio reducido donde se puede volver a adsorber oxígeno molecular



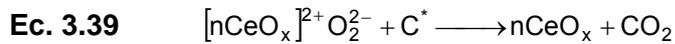
En una primera instancia para realizar las regresiones de manera de obtener los valores de los parámetros cinéticos se empleó este mecanismo de reacción 'riguroso', teniendo en cuenta todas las etapas mencionadas. Las primeras regresiones permitieron determinar que algunas de las etapas no tenían relevancia por ser extremadamente lentas y no contribuir en la velocidad de reacción global, y otras por ser muy rápidas. Esto permitió simplificar el sistema reaccionante, resultando el siguiente conjunto de ecuaciones:



Denominaremos este conjunto de reacciones como 'mecanismo simplificado'. Se supuso que la formación de iones superóxido a partir de los iones peróxido no ocurre (reacción inversa de **Ec. 3.30**). Se propone además que las etapas que involucran a las especies oxidadas del óxido de cerio (CeO_y) son muy rápidas, lo que da como resultado en definitiva que las concentraciones de las especies superóxido y peróxido quedan relacionadas por la **Ec. 3.37**. Finalmente se propone que los fenómenos de desorción de CO_2 y difusión de vacancias de oxígeno son lo suficientemente rápidos como para considerarlos instantáneos.

Debido a la heterogeneidad por un lado del hollín (en cuanto a tipos de compuestos carbonosos se refiere) y por otro lado del contacto que existe entre el hollín y el

catalizador, se proponen dos tipos de carbono, es decir que a las expresiones anteriores se le agrega:



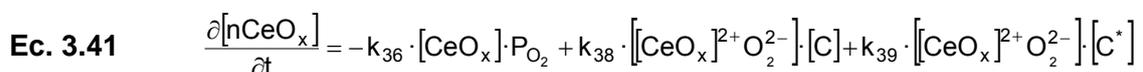
en donde con C* se representa otro tipo de carbono, diferente a C que se consume según la **Ec. 3.38**. En principio se supone que lo que marca la diferencia entre ambos carbonos es su posición, es decir, se ha considerado que el átomo de carbono representado con C se encuentra en contacto con el catalizador (interfase sólido-sólido, sobre un sitio activo o próximo a éste) mientras que el átomo representado con C* no se encuentra en contacto con el catalizador (interfase sólido-gas, en el comienzo de la reacción y alejado de los sitios activos cuando el material carbonoso se está terminando). Esta consideración se ha hecho considerando lo encontrado por Ciambelli y cols. [39]. Estos autores afirman que la combustión del material carbonoso no se produce solamente en los puntos de contacto entre los diferentes sólidos, sino que toda la superficie expuesta del material carbonoso participa de la reacción.

Por otra parte, se ha supuesto además que es posible la ‘conversión’ de un tipo de carbono en otro; lo que se plantea es que un átomo de carbono que se encuentra en la interfase sólido-gas, puede ocupar luego un lugar en la interfase sólido-sólido como se muestra en la **Ec. 3.40**:



Aunque la fuente de oxígeno para consumir ambos tipos de carbono es la misma, los iones peróxidos llegan a ambos tipos de carbono de manera diferente. Al primero lo hacen mediante difusión superficial y al segundo lo hacen mediante spill-over. El mecanismo de spill-over se explicó en la introducción de este capítulo, y por difusión superficial se entiende que es el fenómeno de migración de las especies oxigenadas sobre la superficie del catalizador hasta alcanzar una partícula (o átomo) de carbón.

Las expresiones cinéticas del modelo simplificado se desarrollan a continuación. Los subíndices indican la ecuación a la cual corresponde la respectiva constante cinética.



$$\text{Ec. 3.42} \quad \frac{\partial [\text{[nCeO}_x\text{]}^+ \text{O}_2^-]}{\partial t} = k_{36} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} - k_{37} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^+ \text{O}_2^-]$$

Ec. 3.43

$$\frac{\partial [\text{[nCeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}]}{\partial t} = k_{37} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^+ \text{O}_2^-] - k_{38} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}] - k_{39} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 3.44} \quad \frac{\partial [\text{C}]}{\partial t} = -k_{38} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}] + k_{40} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 3.45} \quad \frac{\partial [\text{C}^*]}{\partial t} = -k_{39} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}^*] - k_{40} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 3.46} \quad F_{\text{CO}_2} = w_c \cdot \{k_{38} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}] + k_{39} \cdot [\text{[CeO}_x\text{]}^{2+} \text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{C}^*]\}$$

en donde con [i] se simbolizan las concentraciones de las diferentes especies en mol/g, t es el tiempo en segundos, k_{ij} son las constantes de velocidad, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno, F_{CO_2} es el caudal molar de dióxido de carbono en mol/s, w_c es la masa de mezcla catalizador:hollín en gramos. Se está suponiendo un reactor diferencial, con concentración de las diferentes especies sobre el catalizador, uniformes a lo largo del lecho, tal como se describió en la sección 2.4. Es decir, se considera que no hay perfiles axiales. Esto es una buena suposición siempre y cuando se trabaje en exceso de oxígeno, de manera que la velocidad de reacción no cambie en esta dimensión.

3.3.5.1 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para CeO_2^{450} .

Si cada una de las constantes de velocidad de las expresiones dadas en **Ec. 3.41** - **Ec. 3.46** siguen una ley del tipo Arrhenius entonces los parámetros de ajuste (parámetros cinéticos) del modelo son: A_{36} , E_{36} , A_{37} , E_{37} , A_{38} , E_{38} , A_{39} , E_{39} , A_{40} , E_{40} , C_0 , C^*_0 .

Una primera estimación de las energías de activación se obtiene utilizando los resultados de experiencias de combustiones isotérmicas. Se muestra la conversión en función del tiempo obtenida en estas experiencias en la **Figura 3.29**.

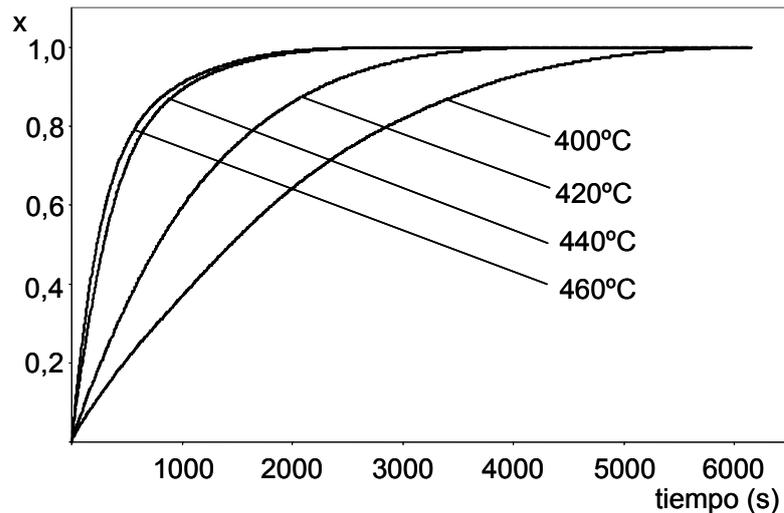


Figura 3.29: Curvas de conversión catalítica de hollín a distintas temperaturas con CeO₂ calcinado a 450°C.

Asumiendo que la reacción global se puede representar mediante una expresión cinética del tipo:

$$\text{Ec. 3.47} \quad r = k \cdot f(C, P)$$

en donde la constante de velocidad k viene dada por una expresión del tipo Arrhenius y $f(C, P)$ es una función de la concentración de hollín, forma de las partículas y presión parcial de oxígeno. Aplicando logaritmos a ambos lados de la igualdad de la expresión **Ec. 3.36**:

$$\text{Ec. 3.48} \quad \ln(r) = \ln(A) + \ln(f(C, P)) + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

siendo A el factor preexponencial, E la energía de activación global aparente, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

De esta manera tomando datos a igual valor de conversión para diferentes temperaturas y graficando el valor del logaritmo de la velocidad de reacción en función de la inversa de la temperatura se puede conocer el valor de la energía de activación mediante regresión lineal de los valores graficados. En la **Figura 3.30** se muestra la regresión para conversión 0.1.

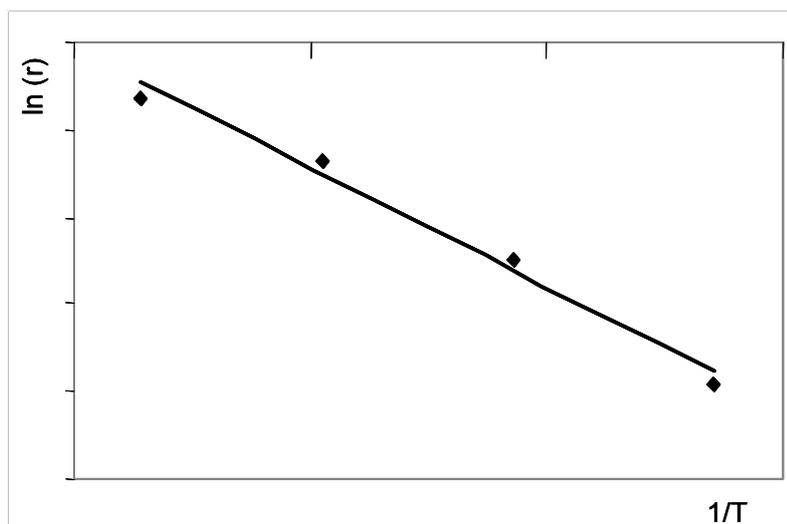


Figura 3.30: Gráfico de Arrhenius.

En la **Tabla 3.6** se muestran los valores de las energías de activación globales para los distintos grados de conversión obtenidos como se explicó en el párrafo anterior. Se puede ver que a medida que avanza la reacción, la etapa controlante del mecanismo de reacción no es la misma debido a que el valor de E no permanece constante. Este es un resultado muy interesante que muestra por un lado la complejidad del mecanismo involucrado, y como cambia el sistema globalmente con la conversión del hollín.

Tabla 3.6: Valores de energías de activación globales aparentes para distintos valores de conversión obtenidos a partir de las experiencias graficadas en la **Figura 3.29**.

x	E (Kcal·mol ⁻¹)
0,1	27,16
0,2	27,43
0,3	28,04
0,4	26,37
0,5	24,00
0,6	21,63
0,7	18,53
0,8	14,70
0,9	5,10

Los valores de E que se pueden encontrar en la literatura son muy dispares. Una razón para esto puede ser la gran diversidad de materiales carbonosos que se emplean para realizar los estudios siendo el hollín y carbón amorfo (carbon black) los más utilizados. Por ejemplo, para la combustión no catalítica los valores de E que se han encontrado se muestran en la **Tabla 3.7**.

Se puede ver que para el caso en el que se evalúa la E de activación para la combustión de hollín, el menor valor de energía reportado es 27,46 Kcal/mol y el mayor valor es 39,17 Kcal/mol, mientras que para el caso del carbón amorfo los valores de energías de activación se encuentran entre 36,78 y 41,80 Kcal/mol.

Tabla 3.7: energías de activación reportadas en bibliografía para la combustión no catalítica de hollín.

Material	E (Kcal/mol)	Referencia
hollín	38,08	[20]
	36,00	[24]
	39,17	[25]
	27,46	[26]
	35,59	[23]
	37,74	[39]
	32,72	[40]
carbón amorfo	39,89	[23]
	41,80	[24]
	36,78	[23]

Es notable que exista tanta discrepancia entre los valores reportados en los diferentes trabajos. Una posible explicación para esto es que las condiciones operativas no sean las mismas, o bien como se vio en la **Tabla 3.6**, que los valores no sean calculados para un mismo nivel de conversión.

Para la combustión catalítica los valores de E reportados no son tan heterogéneos como los reportados en la tabla anterior. A modo de ejemplo en la **Tabla 3.8** se listan algunos valores encontrados.

Tabla 3.8: valores de energía de activación reportados en bibliografía para la combustión catalítica de hollín.

Material	Catalizador	E (Kcal/mol)	Referencia
hollín	CeO ₂	30,81	[1]
		33,92	[8]
		37,07	[20]
		26,51	[23]
		37,98	[39]
		32,96	[8]
	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	34,88	[20]
		37,50	[8]
	ZrO ₂	38,08	[20]
		39,41	[39]
		27,23	[23]
carbón amorfo	CeO ₂	32,00	[41]

El análisis que se hace sobre los valores de E encontrados es similar al realizado anteriormente, las diferencias observadas pueden ser debidas a diferentes condiciones operativas durante los ensayos de actividad, diferentes formas de sintetizar los catalizadores, diferentes tipos de carbón, etc.

Al comenzar la reacción, hasta conversiones de 0,4, los valores obtenidos para la energía de activación global son muy similares (en promedio un valor de E de $27252 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y se encuentran en concordancia con los encontrados en la literatura (mostrados en la **Tabla 3.8**). Se puede inferir que durante este periodo la totalidad del catalizador está cubierta por hollín, mientras que cuando la combustión entra en su etapa final son muy pocas las partículas de hollín que quedan sobre la superficie. Esto se ve reflejado en el valor de la energía de activación global, que disminuye significativamente al disminuir la cantidad de hollín remanente. Por ejemplo para una conversión de 0,6 le corresponde una E de $21633 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y para la conversión de 0,9 es $5101 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por lo tanto, es claro que los fenómenos que gobiernan la reacción en uno y otro momento son diferentes. Los valores de E para conversiones altas (0,7, 0,8 y 0,9) disminuyen progresivamente. Estos bajos valores estarían indicando que cuando queda poco material carbonoso sobre la superficie del catalizador los fenómenos de transferencia de masa (que se caracterizan por tener bajas energías de activación) son los controlantes, posiblemente se deba a que los últimos átomos de carbono que se queman son los que se encuentran más alejados de los sitios activos del catalizador, y sea la etapa de difusión superficial de oxígeno activo la que controla la velocidad de reacción.

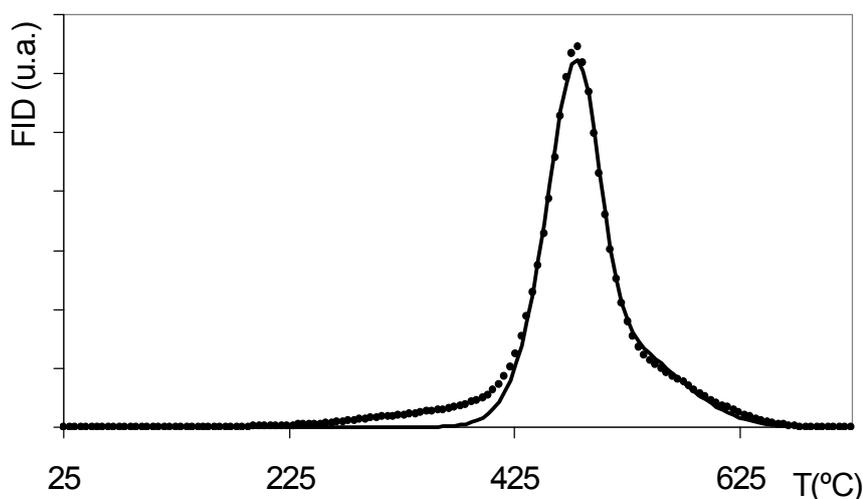


Figura 3.31: Regresión de perfil de TPO a $12^\circ\text{C}/\text{min}$. Puntos: datos experimentales; trazo continuo: curva simulada.

La estimación de los parámetros cinéticos del sistema simplificado, se hizo utilizando los datos experimentales correspondientes a las experiencias realizadas con velocidad de calentamiento de 12°C/min. En la **Figura 3.31** se muestran los datos experimentales y la curva de ajuste.

Los valores estimados de los parámetros cinéticos calculados a partir de las regresiones no lineales se detallan en la **Tabla 3.9**.

Tabla 3.9: Valores estimados de los parámetros cinéticos para CeO₂⁴⁵⁰

Parámetro	Etapa	Valor estimado
A ₃₆ (s ⁻¹ ·atm ⁻¹)	Formación	3475
E ₃₆ (cal·mol ⁻¹)	Superóxido	18564
A ₃₇ (s ⁻¹)	Formación	5649
E ₃₇ (cal·mol ⁻¹)	Peróxido	19199
A ₃₈ (g·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Combustión del	4145
E ₃₈ (cal·mol ⁻¹)	carbono C	15131
A ₃₉ (g mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Combustión del	3001
E ₃₉ (cal·mol ⁻¹)	carbono C*	20459
A ₄₀ (s ⁻¹)	Conversion de C*	3351
E ₄₀ (cal·mol ⁻¹)	a C	21428
C ₀ (mol·g ⁻¹)		9.29·10 ⁻⁴
C ₀ [*] (mol·g ⁻¹)		1.94·10 ⁻³

Se han determinado las desviaciones estándar de los parámetros. En general los valores son altos, indicando que existe una incertidumbre importante. No obstante, se debe tener en cuenta la extrema complejidad del sistema, que incluye factores como la heterogeneidad del hollín, el cual presenta una gran diversidad de compuestos carbonosos que no pueden ser contemplados tan solo con dos tipos de carbono como los que se propone en el modelo. Esto se pone de manifiesto por la falta de ajuste del modelo en el comienzo del perfil de TPO, y es esta falta de ajuste la que baja la calidad de los parámetros. La calidad del ajuste se puede mejorar proponiendo más tipos de carbono, pero esto conduciría a una mayor cantidad de parámetros (tres nuevos parámetros por cada tipo de material carbonoso). Por otro lado, el objetivo de modelar el sistema es el de obtener una visión lo suficientemente completa de los procesos que ocurren, y que permita explicar los resultados experimentales, sin pretender lograr un ajuste extremadamente preciso, dado que en este sistema reaccionante es prácticamente imposible.

Utilizando el modelo cinético se puede graficar las concentraciones de los compuestos intermediarios en el mecanismo de reacción, por ejemplo la concentración de

superóxidos, peróxidos, y óxido de cerio reducido, en función de la temperatura tal como se muestra en la **Figura 3.32**.

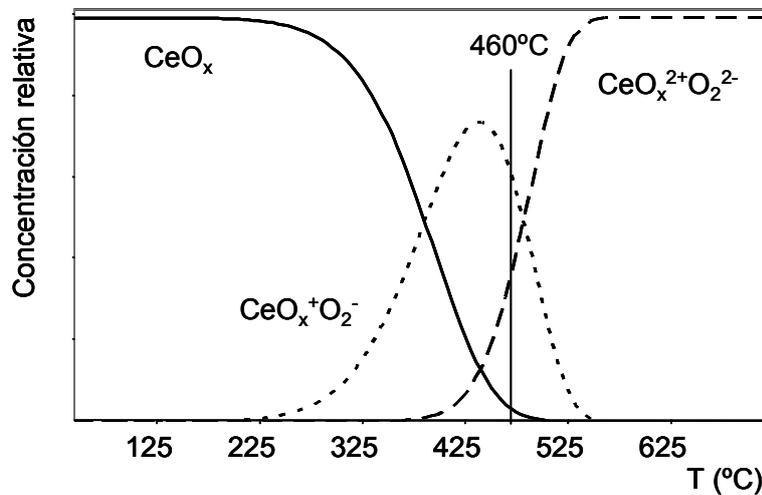


Figura 3.32: Perfiles de concentración relativos a la concentración inicial de CeO_x de los distintos individuos cinéticos.

Se puede ver que los iones superóxidos ($\text{CeO}_x^+\text{O}_2^-$) comienzan a formarse a temperaturas cercanas a los 225°C y alcanzan el máximo a 425°C , es decir 55°C por debajo de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. En cambio el perfil de concentración de los peróxidos ($\text{CeO}_x^{2+}\text{O}_2^{2-}$) comienza a desarrollarse a 350°C aproximadamente y a 560°C la totalidad de los sitios de CeO_x se encuentran con un ion peróxido ligado. Estos perfiles permiten interpretar los resultados mostrados en la **Figura 3.7**, en la cual se mostró que la velocidad de reacción a 420°C presenta un máximo, mientras que esto no se ve a 460°C .

Los resultados de la **Figura 3.32** muestran que a 460°C ya se ha formado una cantidad significativa de peróxidos que son los intermediarios que reaccionan con el hollín. Por otro lado, la predicción del modelo indica que a 420°C la concentración de superóxido está alcanzando su valor máximo, y recién comienzan a formarse los peróxidos, por lo que existe un período de inducción antes de alcanzar la velocidad máxima.

De igual manera se pueden graficar las contribuciones de cada uno de los carbonos propuestos, a la señal de FID detectada, como se observa en la **Figura 3.33**.

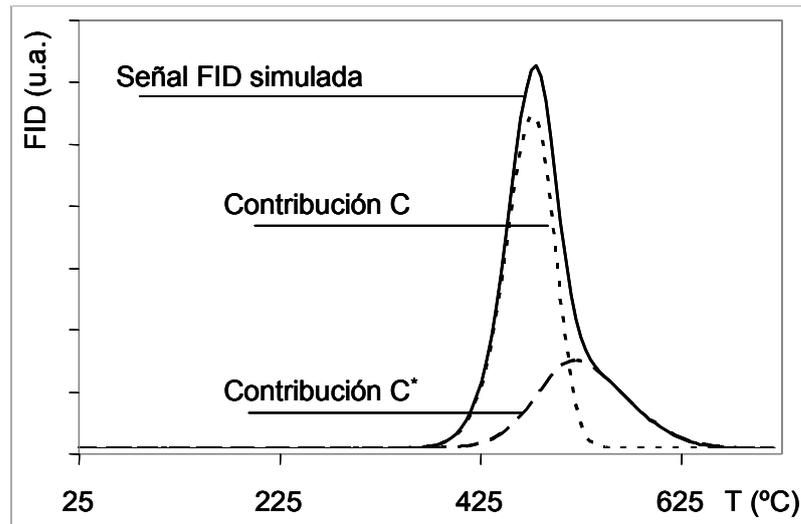


Figura 3.33: Contribuciones de los distintos tipos de carbono a la señal de FID.

Se puede ver que los átomos de carbono que se encuentran más alejados de los sitios activos son quemados a alta temperatura, y generan la cola que se observa en la señal de FID. El hollín que se encuentran sobre los sitios activos o en las proximidades de éstos son los que generan la señal esbelta y bien definida.

Una forma de evaluar la robustez de un modelo, es verificar su capacidad de predecir el comportamiento en condiciones experimentales diferentes a las que se usaron para obtener los parámetros. En la **Figura 3.34** se muestran las simulaciones para TPO realizados a 4, 8 y 16°C/min. Se puede ver que la capacidad predictiva del modelo es muy

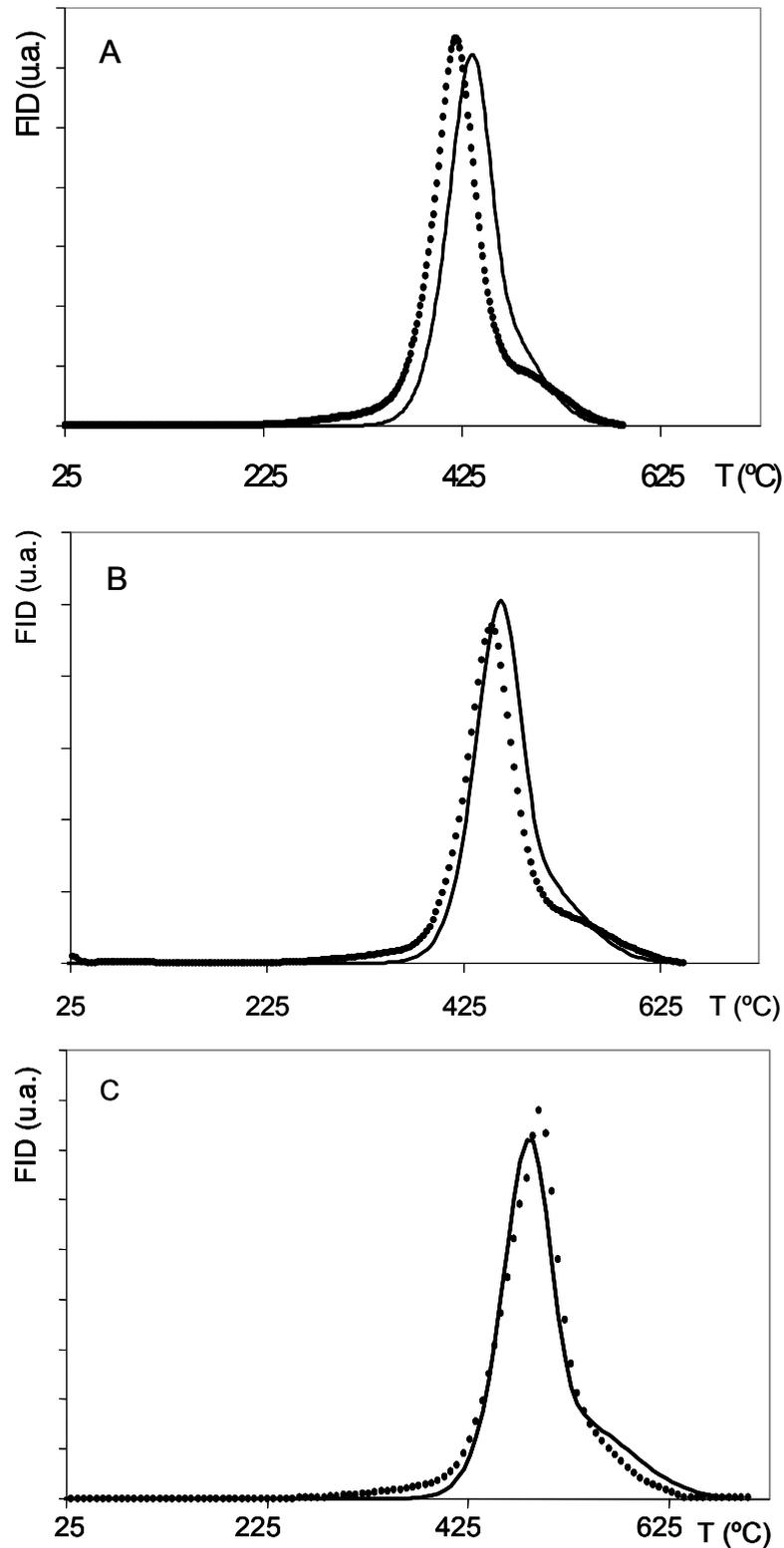


Figura 3.34: simulaciones con diferentes velocidades de calentamiento, con puntos se representan los datos experimentales, con trazo continuo la curva simulada.
A: 4°C/min; B: 8°C/min; C: 16°C/min.

buena, aunque parecería ser que la calidad de la predicción es menor cuando las condiciones de operación se alejan más de las condiciones en las cuales se obtuvieron

los parámetros. Por ejemplo si se comparan las simulaciones realizadas a 8°C/min y 16°C/min con la realizada a 4°C/min, se puede ver que en las dos primeras las curvas simuladas se encuentran más próximas a los datos experimentales que en la última.

Se realizaron además las predicciones de las combustiones manteniendo una determinada temperatura constante, en forma similar a lo hecho experimentalmente y mostrado en la **Figura 3.7**. Los resultados se muestran en la **Figura 3.35**. Se puede ver que el modelo no sólo predice el aumento de la velocidad a temperatura constante sino que además reproduce este fenómeno sólo a las temperaturas en las que se da experimentalmente. La capacidad del modelo propuesto de predecir este comportamiento es de central importancia, dado que ninguno de los otros modelos conocidos y reportados previamente en la literatura pueden hacerlo, como se mostró anteriormente.

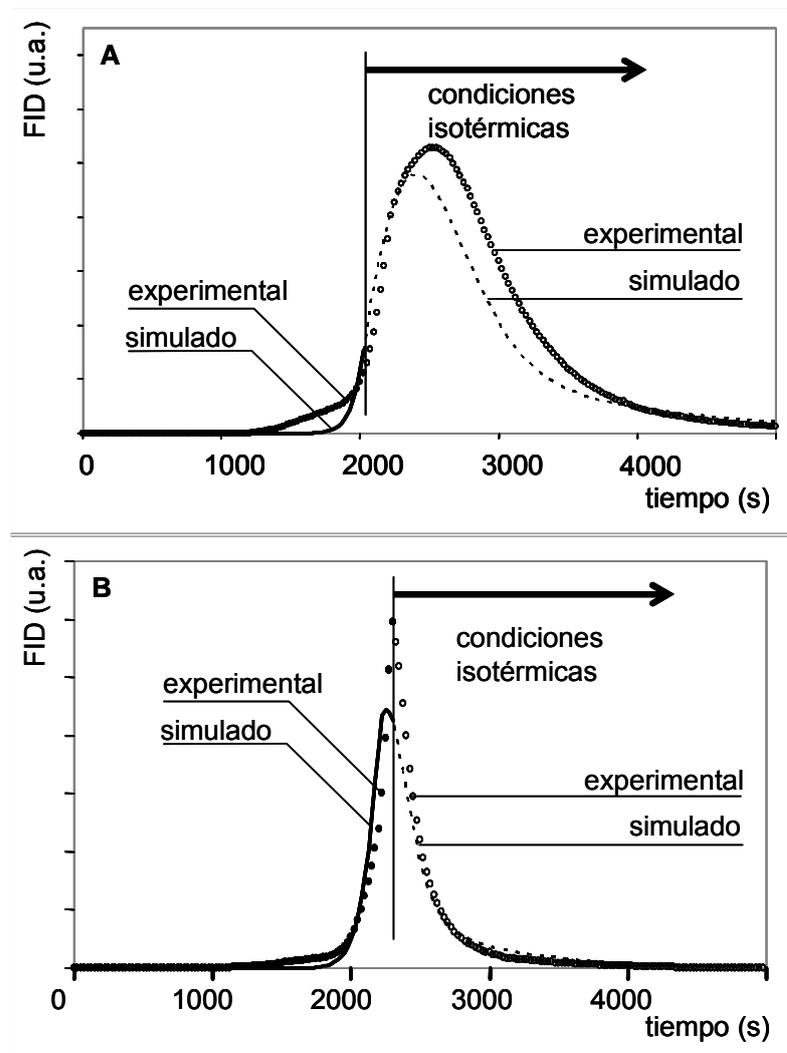


Figura 3.35: Simulaciones manteniendo la temperatura constante. (A) 420°C, (B) 460°C.

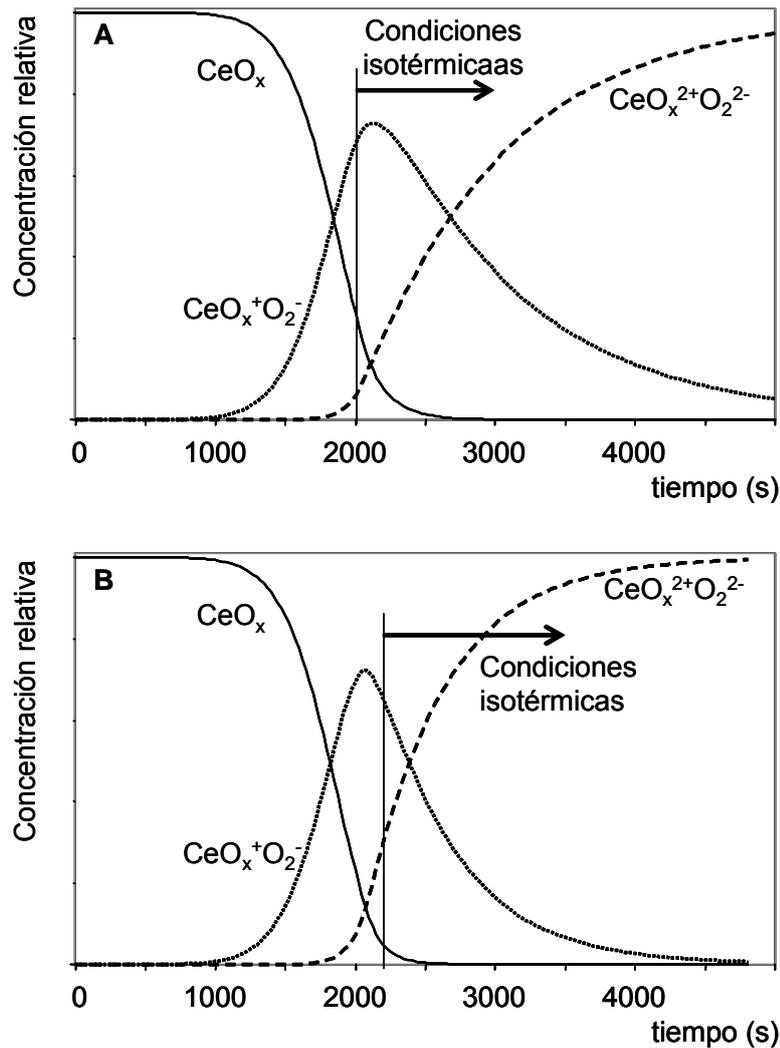


Figura 3.36: Perfiles de concentración relativos a la concentración inicial de CeO_x de los distintos individuos cinéticos (A) 420°C, (B) 460°C

En la **Figura 3.36** se muestran las concentraciones de los individuos cinéticos (superóxidos, peróxido y óxido de cerio reducido) en función del tiempo calculadas a partir de las simulaciones que se muestran en la **Figura 3.35**.

Se puede ver claramente que en el instante en el que la temperatura alcanza el valor de 420°C (**Figura 3.36A**), la concentración de los iones superóxidos aún no ha alcanzado el valor máximo, y además el valor de la concentración de peróxidos es muy pequeño. El valor de la concentración de los primeros continúa aumentando en condiciones isotérmicas hasta alcanzar un máximo, un cierto tiempo después de iniciada la meseta de temperatura. En el caso en que se trabajó a 460°C (**Figura 3.36B**), la concentración de superóxidos ya ha pasado por un valor máximo y se encuentra una cantidad apreciable de peróxidos sobre el catalizador al llegar a la parte isotérmica del programa de temperatura.

Este análisis es coincidente con el que se había hecho anteriormente cuando se vio la **Figura 3.32**.

3.3.5.2 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para CeO₂⁸⁰⁰.

Para la obtención de los parámetros y posterior simulación con el catalizador calcinado a 800°C, se mantiene el modelo simplificado dado por las expresiones **Ec. 3.36 - Ec. 3.40** y sus respectivas ecuaciones cinéticas. Esto se hizo así ya que las únicas diferencias apreciables entre los óxidos calcinados a 450°C y 800°C son los cambios en la morfología de la superficie que se pudieron apreciar mediante las observaciones de SEM y la presencia de oxígenos activos y especies carbonatos sobre la superficie que pudo ser visto mediante FTIR. Estas diferencias pueden ser la causa de la diferencia en el comportamiento como se ha mencionado anteriormente, pero en principio no justificaría un cambio de mecanismo.

Se realizaron combustiones isotérmicas a 330, 350, 370 y 390°C, se calcularon las conversiones para luego poder evaluar la energía de activación global mediante regresiones lineales de los gráficos de Arrhenius, tal como se hizo para el catalizador calcinado a 450°C. Los valores de las energías de activación así obtenidos se muestran en la **Tabla 3.10**.

Tabla 3.10: Valores de energías de activación globales aparentes para distintos valores de conversión obtenidos a partir de las experiencias de combustión isotérmica a diferentes temperaturas con catalizador de CeO₂ calcinado a 800°C.

x	E (Kcal·mol ⁻¹)
0,1	22,80
0,2	20,99
0,3	25,05
0,4	11,78
0,5	23,41
0,6	11,75
0,7	5,67
0,8	2,78
0,9	1,68

Comparando los valores de la **Tabla 3.6** con los de la **Tabla 3.10**, puede verse que la mayor actividad del catalizador calcinado a 800°C con respecto al calcinado a 450°C (ver **Figura 3.4**) se refleja en una disminución en los valores de la energía de activación global

aparente. El comportamiento de los valores de E es similar al que se ha visto anteriormente, manteniéndose constante hasta conversiones de 0.4, y luego comienza a disminuir conforme avanza la reacción.

Es de esperar que si los valores globales de energía de activación son menores, también lo sean los valores de las energías de las respectivas etapas controlantes en función del avance de la reacción. Con esto se estaría reafirmando lo que se había adelantado anteriormente, los fenómenos difusivos superficiales y los procesos de generación de especies oxigenadas se producirían con mayor facilidad en el catalizador calcinado a 800°C.

Se determinaron los parámetros cinéticos que corresponden a las expresiones dadas en **Ec. 3.36** y **Ec. 3.37**, suponiendo que el sistema sigue el mismo mecanismo de reacción con el catalizador calcinado a 800 °C que con el calcinado a 450 °C. Se debe tener en cuenta que se ha empleado el mismo hollín y el mismo modo de contacto. Los valores experimentales que se emplean para realizar la regresión son los correspondientes al TPO que se obtuvo con una velocidad de calentamiento de 12°C/min. En la **Figura 3.37** se muestran los valores experimentales y la curva de ajuste.

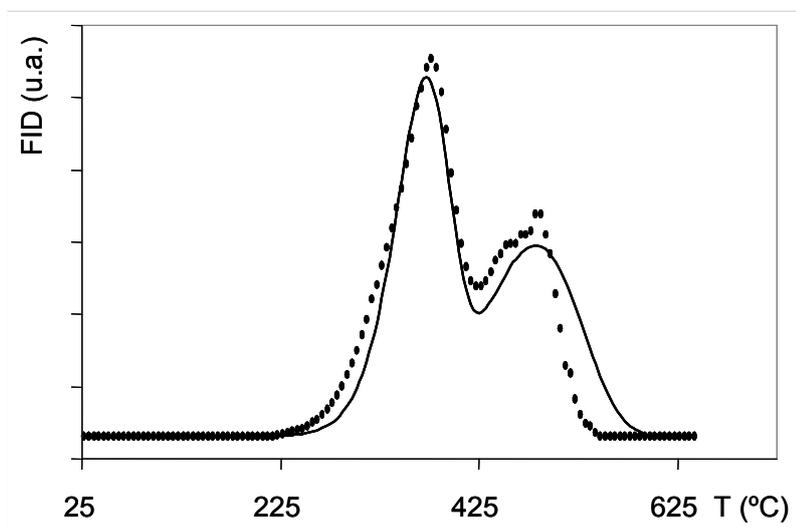


Figura 3.37: Regresión de perfil de TPO a 12°C/min. Con puntos: datos experimentales, con trazo continuo: curva simulada.

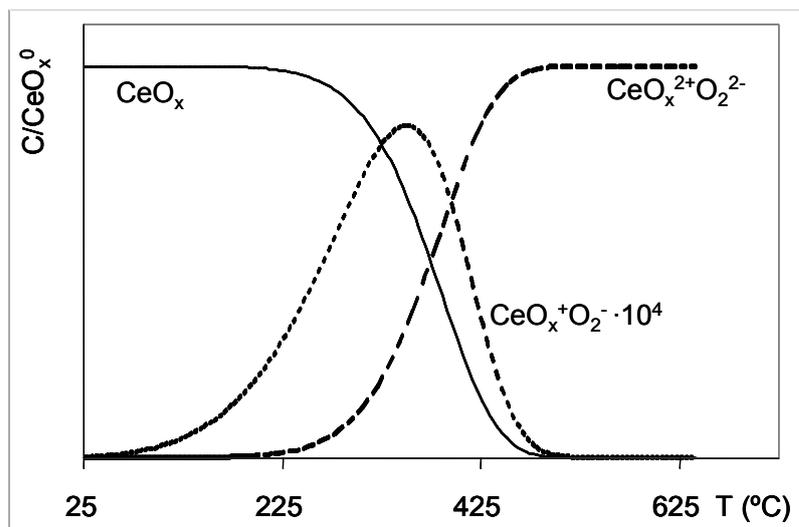
Se puede ver que el ajuste del modelo es bueno, siguiendo bien el perfil complejo de TPO obtenido con este catalizador. En la **Tabla 3.11** se muestran los valores estimados de los parámetros cinéticos.

Tabla 3.11: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el CeO₂⁸⁰⁰.

Parámetro	Etapa	Valor estimado
A ₃₆ (s ⁻¹ ·atm ⁻¹)	Formación	10144
E ₃₆ (cal·mol ⁻¹)	Superóxido	15510
A ₃₇ (s ⁻¹)	Formación	12009
E ₃₇ (cal·mol ⁻¹)	Peróxido	8313
A ₃₈ (g·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Combustión del	4145
E ₃₈ (cal·mol ⁻¹)	carbono C	15131
A ₃₉ (g mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Combustión del	3001
E ₃₉ (cal·mol ⁻¹)	carbono C*	20459
A ₄₀ (s ⁻¹)	conversión de C* a	3351
E ₄₀ (cal·mol ⁻¹)	C	21428
C ₀ (mol·g ⁻¹)		1.51·10 ⁻³
C ₀ [*] (mol·g ⁻¹)		1.48·10 ⁻³

Comparando los valores presentados en la **Tabla 3.10** con los de la **Tabla 3.11**, se puede ver que la mejor actividad que posee el catalizador calcinado a 800°C frente al calcinado a 450°C, se puede adjudicar a las etapas que involucran a la formación de los iones superóxido y peróxido, ya que los factores preexponenciales son notablemente mayores y las energías de activación son marcadamente menores. El bajo valor de E de la etapa de formación de los superóxidos hace pensar que los fenómenos que gobiernan esta etapa son del tipo difusivos.

En la **Figura 3.38** se muestran los perfiles de concentración de los individuos cinéticos relacionados con el CeO₂.

**Figura 3.38:** Perfiles de concentración relativos a la concentración inicial de CeO_x de los distintos individuos cinéticos.

La concentración del ion superóxido ha sido multiplicada por un factor de 10^4 , debido a que la transformación de estas especies en peróxidos es muy rápida, y por tanto la concentración de superóxidos alcanza una concentración máxima muy pequeña. Puede verse además que la superficie se encuentra completamente cubierta por iones peróxidos a 500 °C, mientras que en la **Figura 3.32**, se mostró que con el catalizador calcinado a 450 °C se requería una temperatura de 560 °C. Otra diferencia importante, es que el máximo que presenta el perfil de concentraciones de superóxido se registra a valores próximos a 350°C, mientras que anteriormente se encontraba a 425°C. Por otro lado estas especies se comienzan a desarrollar a temperaturas más bajas, incluso inferiores a la cual se comienza a producir la reacción de combustión de hollín. Por estos motivos, es que el comportamiento de uno y otro catalizador son bien diferentes. Para el caso del catalizador calcinado a 450°C las especies intermediarias en el mecanismo de reacción se desarrollan a temperaturas cercanas a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, mientras que con el catalizador que ha sido calcinado a 800°C, estos mismos individuos cinéticos ya se encuentran en la superficie del catalizador, y es por esto que no se ven las respuestas típicas de etapas de inducción.

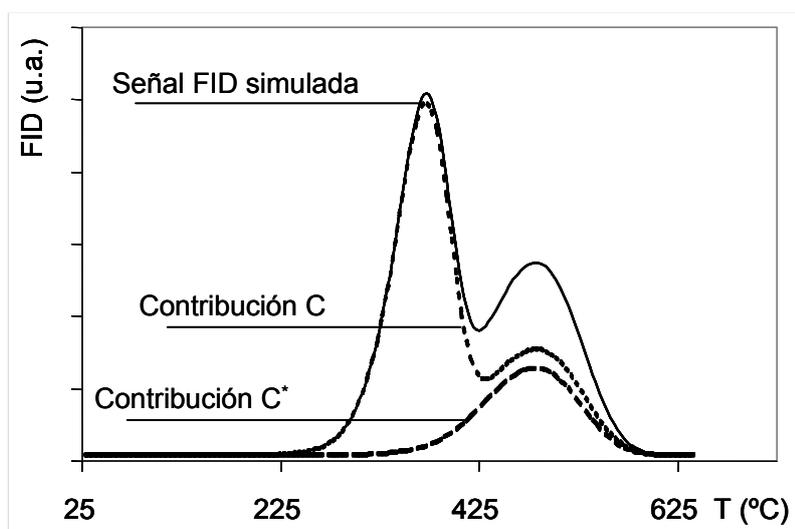


Figura 3.39: Contribución de cada uno de los tipos de carbono propuestos a la señal de FID.

En la **Figura 3.39** se muestran los perfiles simulados en donde se discriminan las contribuciones de los dos tipos de carbono propuestos. En este caso se puede ver con claridad la conversión de un tipo de carbono en otro, fundamentalmente porque el pico que corresponde al carbono C presenta dos máximos. Notar que los valores reportados en la **Tabla 3.11** indican que las concentraciones iniciales de ambos tipos de carbono son similares, mientras que la señal generada directamente por cada uno de ellos es

significativamente diferente, tal como lo representa el área debajo de la curva generada por las contribuciones de C y C* en la **Figura 3.39**.

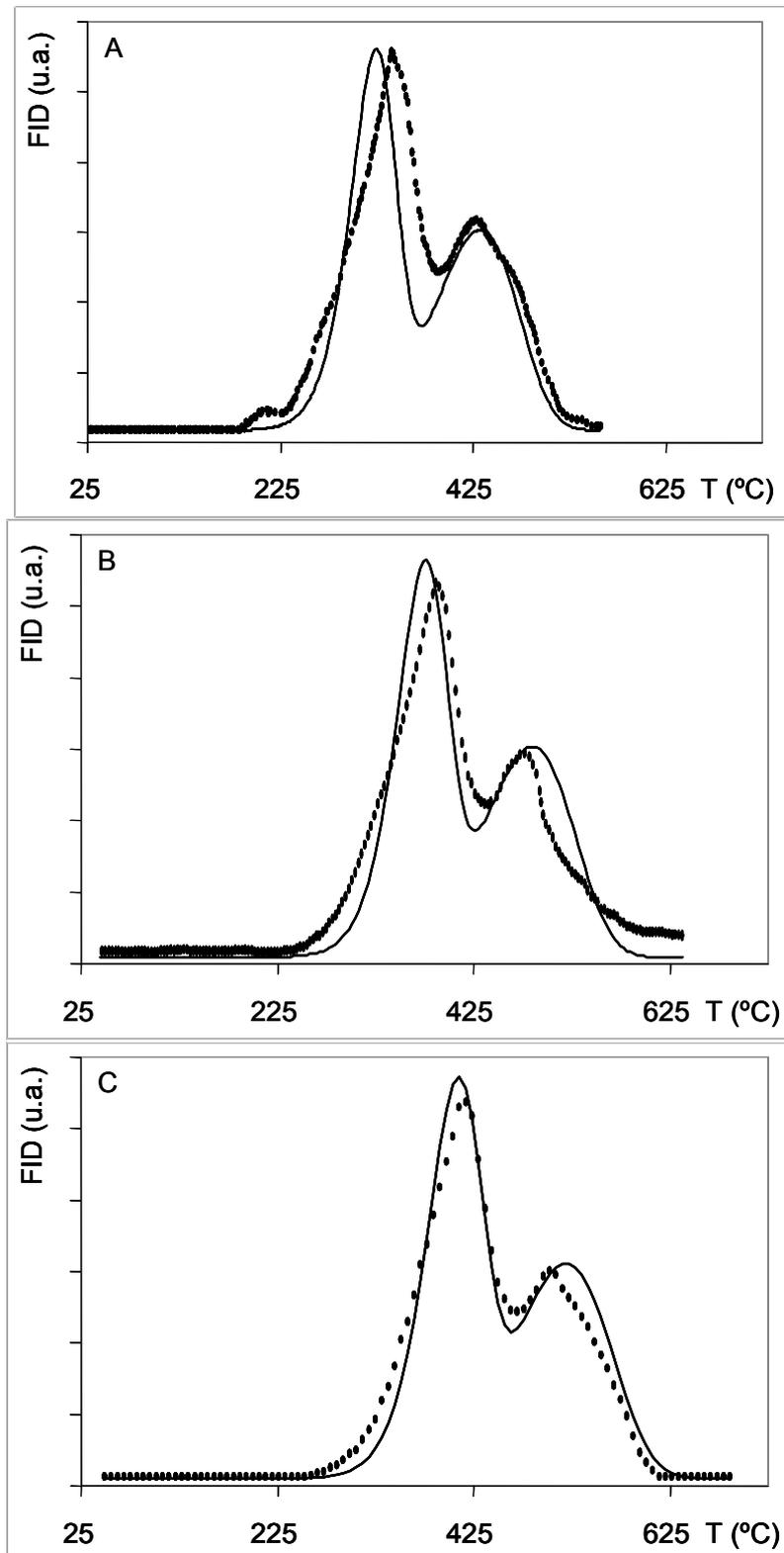


Figura 3.40: Simulaciones con diferentes velocidades de calentamiento, con puntos se representan los datos experimentales, con trazo continuo la curva simulada.
A: 4°C/min; B: 8°C/min; C: 16°C/min.

Para verificar la calidad del modelo y la de sus parámetros se han realizado simulaciones en condiciones distintas de aquellas con las que se obtuvieron los parámetros cinéticos. En la **Figura 3.40** se muestran las simulaciones realizadas con distintas velocidades de calentamiento.

Se puede ver que la capacidad predictiva del modelo es muy buena, incluso mejor que lo obtenido con el CeO_2 calcinado a 450°C . Si bien el ajuste de la curva no es perfecto en todos los puntos, la reproducción del valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, que es uno de los parámetros tomados como referencia al momento de comparar actividades de catalizadores, se encuentra dentro del error experimental.

3.3.5.3 Regresión y obtención de parámetros cinéticos para mezclas catalizador:hollín en contacto flojo.

Se intentó obtener los parámetros que gobiernan la cinética cuando el hollín y el catalizador se encuentran en contacto flojo. Se pudo comprobar que el modelo propuesto para el contacto íntimo no se puede aplicar para este sistema, debido a la existencia de fenómenos de transferencia de masa que no se encuentran contemplados en el modelo.

3.4 Conclusiones

El óxido de cerio posee una actividad moderada para la combustión catalítica de hollín, aunque logra quemar al material carbonoso a temperaturas menores que para la combustión no catalítica, aun siguen siendo elevadas si se las compara con los valores que se pueden alcanzar en los caños de escape de un automóvil operando en condiciones normales.

Se ha encontrado que al calcinar este óxido a mayor temperatura se logra mejorar la actividad del catalizador. Posiblemente esto se deba a los fenómenos de sinterización que se producen sobre la superficie del catalizador, dejando la superficie de éste más uniforme. Esta mayor uniformidad en la superficie del óxido de cerio mejora la cantidad de puntos de contacto entre el hollín y el catalizador.

Se ha obtenido un modelo cinético 'generalizado' que es capaz de modelar satisfactoriamente la combustión catalítica del hollín con el óxido de cerio calcinado a 450°C y 800°C. Este modelo contempla la formación de iones superóxido y peróxido sobre la superficie del catalizador, siendo estos últimos los que reaccionan con el hollín durante la combustión. Cuando los peróxidos reaccionan con el hollín se forma una vacancia de oxígeno. Tanto las vacancias como los iones peróxidos difunden superficialmente sobre el óxido de cerio. Estos procesos de difusión son tan rápidos que no influyen sobre la velocidad de reacción global. El oxígeno molecular (proveniente de la fase gaseosa) se incorpora a la red cristalina del óxido metálico interaccionando con las vacancias de oxígeno.

El modelo cinético propuesto contempla dos 'tipos' de carbono. El primero hace referencia a los átomos de carbono que se encuentran en la interfase sólido:sólido, carbono en contacto con el catalizador, y en el segundo se encuentran aquellos átomos de carbono que están en la interfase sólido:gas, carbono en contacto con la fase gaseosa. Los peróxidos alcanzan a los primeros átomos de carbono mediante fenómenos de difusión superficial, mientras que a los restantes llegan mediante spill-over.

Es la etapa de formación de los peróxidos la que en el óxido de cerio calcinado a 450°C hace que en condiciones isotérmicas para determinados valores de temperatura la velocidad de reacción continúe aumentando. Esta misma etapa para el óxido de cerio calcinado a 800°C se encuentra favorecida cinéticamente, razón por la que estos fenómenos no se manifiestan.

El valor de la energía de activación global varía en función de la conversión. Esta variación indica que la etapa controlante en el mecanismo de reacción no es la misma durante el proceso de combustión catalítico. Este hecho debe ser tenido en cuenta al momento de reportar valores de energías de activación global aparente.

Referencias

- [1] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 2007, 189
- [2] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon* 39, 2001, 2247
- [3] A. Gotte, D. Spangberg, K. Hermansson, M. Baudin, *Solid State Ionics* 178, 2007, 1421
- [4] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Journal of Alloys and Compounds* 323-324, 2001, 584
- [5] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129, 2000, 63
- [6] M.V. Granduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surface Science Reports* 62, 2007, 219
- [7] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today* 50, 1999, 207
- [8] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catalysis Communications* 8, 2007, 1274
- [9] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Catalysis Communication* 9, 2008, 250
- [10] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 230, 2005, 237
- [11] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catalysis Today* 121, 2007, 237
- [12] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 1996, 57
- [13] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179, 1998, 258
- [14] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 36, 1998, 1269
- [15] L.R. Radovic, R.G. Jenkins, P.L. Walker Jr., *Journal of Catalysis* 82, 1983, 382
- [16] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 237
- [17] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 2003, 243
- [18] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.F. Brilhac, *Fuel* 87, 2008, 740
- [19] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Physics and Chemistry* 100, 1996, 9429
- [20] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *Journal of Hazardous Materials* 140, 2007, 205
- [21] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Catalysis Communications* 9, 2008, 202
- [22] C.A. Querini, S.C. Fung, *Applied Catalysis A: General* 117, 1994, 53

- [23] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99, 1994, 413
- [24] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, *Catalysis Today* 27, 1996, 99
- [25] P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.M. Trichard, G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today* 119, 2007, 252
- [26] D. Reichert, T. Finke, N. Atanassova, H. Bockhorn, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, 803
- [27] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chemical Engineering Journal* 152, 2009, 234
- [28] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kašpar, *Journal of Physics and Chemistry B* 104 (2000) 9186
- [29] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Journal of Catalysis* 123, 1990, 436
- [30] R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 137–152
- [31] J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, W. Huang, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8952
- [32] J. Fan, X. Wu, L. Yang, D. Weng, *Catalysis Today* 126 (2007) 303
- [33] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Catalysis Today* 126 (2007) 449
- [34] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33, 1995, 1155
- [35] B.A.A.L van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 253
- [36] A.M.C. Janse, H.G. de Jonge, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37, 1998, 3909
- [37] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, *AIChE Journal* 26, 1980, 379
- [38] F. Larachi, K. Belkacemi, S. Hamoudi, A. Sayari, *Catalysis Today* 64, 2001, 163
- [39] B. Dernaika, D. Uner, *Applied Catalysis B: Environmental* 40, 2003, 219
- [40] A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, H.A. Eadler, W.S. Epling, C.H.F. Peden, *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 2005, 120
- [41] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.F. Brilhac, *Fuel* 87, 2008, 740

4

Catalizadores de

$\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{CeO}_2$ y

$\text{Ba},\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{CeO}_2$

4.1 Introducción

En este capítulo se abordarán los catalizadores de potasio y potasio-bario soportados sobre óxido de cerio, empleando nitrato de potasio y acetato de bario como sales precursoras. En primer lugar se analizarán distintas cargas de potasio con el objetivo de encontrar la relación óptima potasio/cerio que maximice la actividad del catalizador. Se realizarán estudios de estabilidad térmica del catalizador formulado con la relación óptima potasio/cerio, y se realizarán preparaciones introduciendo el bario a la formulación de los catalizadores. Con el bario se procederá de manera similar que con el potasio, es decir se analizará el efecto de diferentes cargas de este metal en el comportamiento catalítico. Finalmente se propondrán mecanismos de reacción para los diferentes catalizadores de potasio/cerio tomando como punto de partida lo obtenido en el capítulo anterior, es decir el mecanismo de reacción donde interviene sólo el óxido de cerio.

En los catalizadores de metales alcalinos soportados sobre óxido de cerio, se ha encontrado que la adición de potasio al óxido de cerio disminuye notablemente la temperatura de combustión del hollín. En este sistema catalítico la combustión se conduce mediante un mecanismo redox, en el cual el óxido de cerio aporta su capacidad de almacenamiento de oxígeno, tal como se analizó en el capítulo anterior. El potasio interviene en el mecanismo con diferentes roles: (i) incrementa el contacto entre el hollín y el catalizador debido a un aumento en la movilidad superficial, (ii) favorece la oxidación del hollín consumiendo carbono para formar carbonatos [1,2]. Por otra parte, el agregado de cationes con menor carga que la del cerio, puede generar mayor número de vacancias de oxígeno [3].

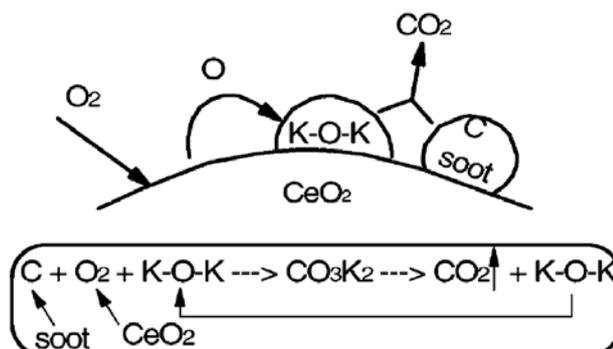


Figura 4.1: Esquema de reacción para catalizadores de K/CeO₂ [2].

En la **Figura 4.1** se muestra el esquema de reacción propuesto por Pisarello y cols. [2]. El óxido de cerio aporta sus propiedades rédox (mecanismo de Mars – van Krevelen) y la

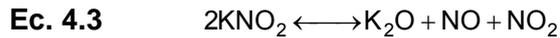
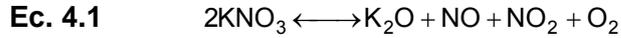
combustión del hollín se conduce mediante la formación de intermediarios tipo carbonatos.

La influencia del KNO_3 se puede atribuir a diferentes causas. Una de ellas se relaciona con el bajo punto de fusión del KNO_3 , lo que genera una fase móvil favoreciendo el contacto entre el hollín y el catalizador [1]. Otra causa es la formación de especies intermedias del tipo carbonatos alcalinos, que constituyen aparentemente un camino de reacción para la oxidación del hollín [1,2]. Finalmente, los nitratos pueden actuar como agentes oxidantes del hollín, transformándose en especies reducidas, como por ejemplo nitritos [4].

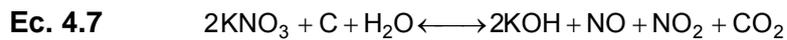
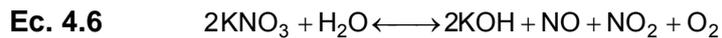
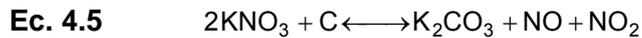
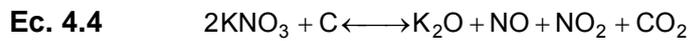
El agregado de bario a la formulación se realiza con el objetivo de utilizarlo en el almacenamiento de NO_x . Se ha encontrado que el bario no afecta la combustión de hollín [2]. En el trabajo de Peralta y cols. [5], los catalizadores se trataron a 400, 700, 800 y 830°C, no habiéndose apreciado cambios significativos en la actividad de los mismos, lo cual indica que tienen una muy buena estabilidad térmica en el rango de temperaturas analizado. Se ha mostrado que para obtener una buena actividad se necesita tanto del potasio como del cerio [1,2,5-7], lo que indica que existe una relación óptima K/Ce que maximiza la actividad. Aun ante la disminución en el contenido de K másico durante el tratamiento a 800°C [5], el catalizador conserva buena actividad. Además de la estabilidad térmica se determinó la estabilidad a la humedad, habiéndose encontrado que este parámetro prácticamente no influye sobre el comportamiento del catalizador [5]. Peralta en su tesis doctoral [8], demostró que el catalizador de bario y potasio soportado sobre óxido de cerio posee una buena selectividad a dióxido de carbono. Estudios realizados con $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador [9], indican que no se modifica la temperatura a la cual el hollín entra en combustión si se lo compara con la combustión no catalítica del material carbonoso. Pero los autores sostienen que se favorece la formación de CO_2 respecto del CO. Como la alúmina no posee propiedades catalíticas, este comportamiento de selectividad hacia la formación de CO_2 se atribuye al bario.

El potasio interacciona con el CO_2 a temperaturas de 500°C [10]. El mecanismo de reacción que se ha sugerido ocurre mediante la formación de intermediarios tipo carbonato, los cuales se forman a expensas del carbono proveniente del hollín. Estos carbonatos luego se descomponen para liberar CO_2 . Los catalizadores de CeO_2 sólo interaccionan con el CO_2 cuando contienen potasio [2].

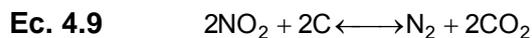
Hüttinger y Minges en su trabajo [11] estudiaron la reacción de gasificación de carbón con nitrato de potasio. El mecanismo de reacción que propusieron involucra las reacciones:



Las reacciones dadas en las **Ec. 4.2** y **Ec. 4.3** sumadas, dan la reacción global representada en la **Ec. 4.1**. También consideraron las siguientes reacciones:

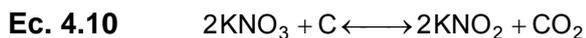


Los valores de energías libres de reacción son mucho más bajos para aquellas reacciones en donde se forma dióxido de carbono. Los autores dicen que si se asume que los óxidos de nitrógeno participan de una reducción carbotérmica además se deben considerar las reacciones dadas en por las **Ec. 4.8** y **Ec. 4.9**



Estas últimas dos reacciones se encuentran muy favorecidas termodinámicamente ($\Delta G_r^\circ \ll 0$).

Carrascull y cols. estudiaron los catalizadores de $K_{NO_3}(x)/ZrO_2^{600}$ (con valores de x del 0,25-20%) [12]. En este trabajo los autores proponen como posible mecanismo de combustión catalítica de hollín un ciclo cerrado en donde en una etapa el nitrato se reduce con el hollín para dar nitritos y dióxido de carbono y en otra etapa los nitritos se vuelven a oxidar con oxígeno u óxido de nitrógeno para dar nuevamente nitrato:



Aneggi y cols. [6] proponen dos mecanismos diferentes para explicar el incremento de la actividad de los catalizadores con metales alcalinos. En el primero estos metales actúan con un mecanismo redox coordinado con el ciclo redox del óxido de cerio. El rol catalítico del potasio se puede atribuir a la participación activa en un ciclo de oxidación-reducción entre el K_xO_y y K_xO_{y+1} que se puede correlacionar con el óxido de cerio: el K_xO_y es oxidado por el oxígeno para dar K_xO_{y+1} ; entonces se produce una transferencia de oxígeno desde el K_xO_{y+1} al cerio reducido para dar CeO_2 que subsecuentemente puede oxidar las partículas de hollín. En la segunda hipótesis la actividad de los metales alcalinos se correlaciona con la presencia de especies carbonatos. La actividad se puede interpretar en términos del mecanismo de intercambio de oxígeno en el cual los complejos carbono-oxígeno-metal alcalino son los sitios activos, estas especies reaccionan con el carbono del hollín para dar CO_2 y una forma reducida del complejo que es re-oxidada con el oxígeno molecular. El K_xO_y es un óxido subestequiométrico en el cual la relación O/K es menor que para el K_2O [13].

Zhang y cols. en su trabajo [14] adjudican la disminución de la velocidad de reacción cuando la temperatura se mantiene constante, a la modificación del modo en el que el hollín y el catalizador interaccionan. Si bien esto es válido, los autores no hacen referencia a que la velocidad de reacción disminuye debido a que se agota el material carbonoso. Por otra parte proponen que en el caso de no producirse modificaciones en el tipo de contacto entre el hollín y el catalizador no deberían verse cambios en la velocidad de reacción, lo cual sólo es cierto si el orden de reacción en el carbono es cero.

4.2 Experimental

Los catalizadores $\text{KNO}_3(x)/\text{CeO}_2$ fueron calcinados a 450°C y a 800°C . Posteriormente se realizaron mezclas de catalizador:hollín, utilizando los catalizadores calcinados a 450°C y 800°C en proporción 1:20. La calcinación a 800°C se realizó con el fin de evaluar la estabilidad térmica del catalizador. También se hicieron mezclas en proporción 1:30, 1:40 y 1:50.

Para evaluar la manera en que el tipo de contacto influye sobre el mecanismo de reacción las mezclas catalizador:hollín fueron preparadas en contacto íntimo y contacto flojo.

4.2.1 Ensayos de actividad.

Las diferentes mezclas fueron sometidas a oxidaciones a temperatura programada en la forma que se describió en la sección 2.2 del Capítulo 2:

- en forma completa con diferentes velocidades de calentamiento: 4, 8, 12 y 16°C/min.
- calentando hasta una dada temperatura y manteniendo ésta constante. Estas experiencias se denominan TPO parciales.
- calentando en inerte hasta la temperatura de interés, alcanzada ésta se mantiene constante y se cambia el gas inerte por el reactivo, denominados TPO isotérmicos.

4.2.2 Ensayos de caracterización.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante FTIR, XPS, DRX, SEM, pulsos de alta frecuencia con CO y CO₂, según se describe en el Capítulo 2 (sección 2.3).

4.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos.

Finalmente se propusieron mecanismos de reacción y se realizaron regresiones de modo de obtener los valores de los parámetros cinéticos de los diferentes modelos. Una vez conocidos éstos se realizan simulaciones para verificar la calidad del modelo. Las ecuaciones de balance de masa son las que se desarrollaron en la sección 2.4 del Capítulo 2. El software empleado fue MicroMath®Scientist® for Windows™.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Ensayos de actividad de catalizadores $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Con el fin de determinar cual es la composición óptima que maximiza la actividad del catalizador se realizaron ensayos de actividad (TPO completo realizado con una velocidad de calentamiento de $12^\circ C/min$) a los catalizadores con diferentes cargas de potasio: 4, 7, 10 y 14% mezclados con hollín en proporción 1:20. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.2**.

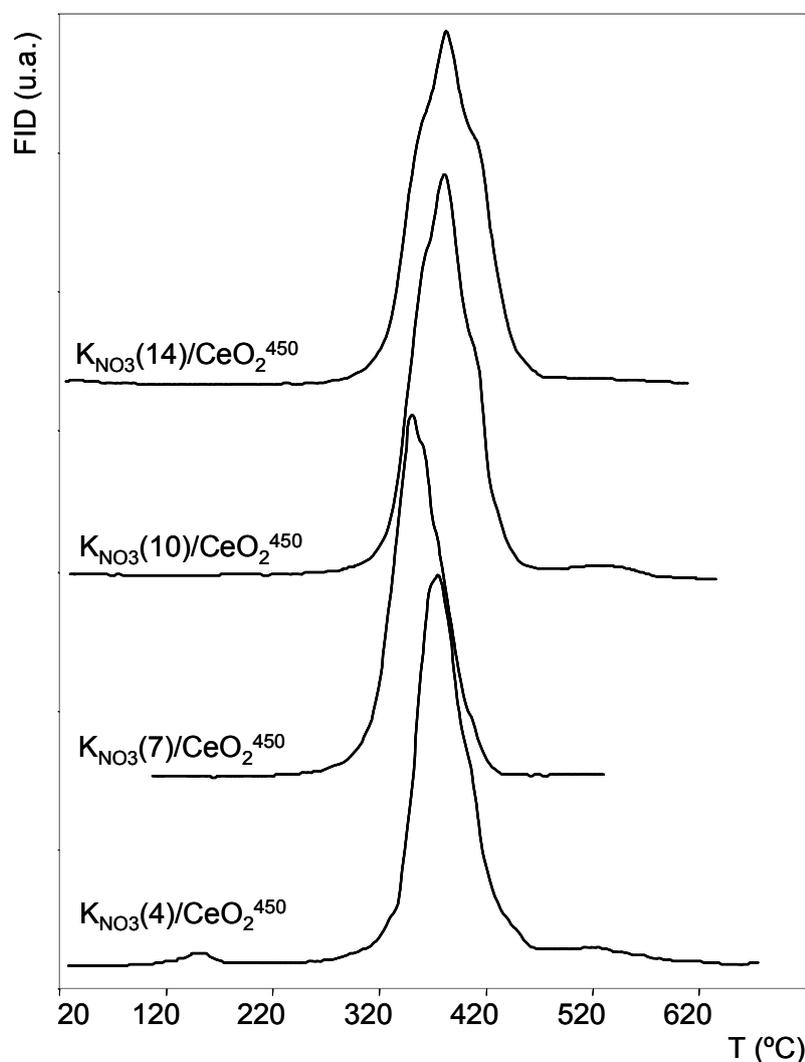


Figura 4.2: Perfiles de TPO obtenidos con mezclas de hollín: $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$.

Los perfiles de TPO muestran claramente que la cantidad de potasio que se agrega al catalizador influye sobre la actividad del mismo. En este caso el catalizador que presenta mejor actividad es el que posee una carga del 7%, siendo el perfil de TPO correspondiente el que se encuentra más desplazado a menores temperaturas. Para una mayor claridad en la **Figura 4.3** se muestran los valores de las temperaturas correspondientes a los máximos de los perfiles (TM) en función de la carga de potasio. En el eje de ordenadas se ha representado el valor de TM correspondiente al óxido de cerio puro (corresponde a una carga de potasio del 0%). Si se comparan los valores de TM de los catalizadores con potasio se puede ver que la actividad mejora notablemente con respecto al cerio puro.

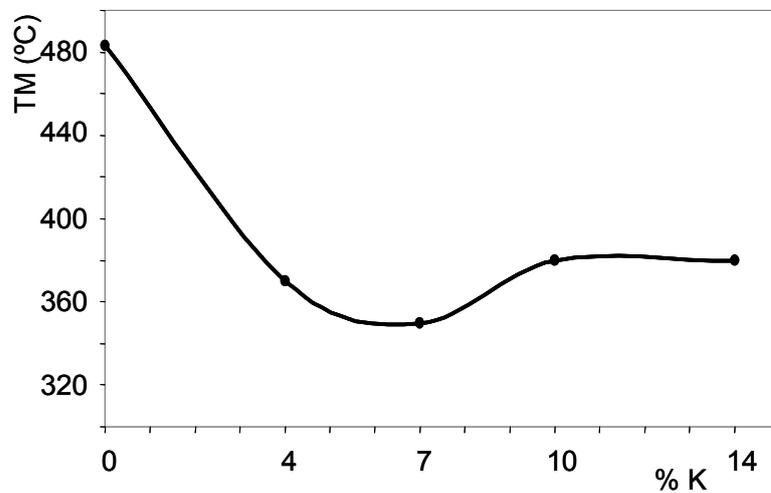


Figura 4.3: TM en función de la carga de potasio.

En la **Tabla 4.1** se muestran los valores de las temperaturas características (TI, TM y TF, temperatura a la cual se inicia la combustión, a la cual se registra la máxima velocidad de reacción y a la cual se agota el material carbonoso, respectivamente) para los diferentes catalizadores. En la misma se puede ver que la combustión se inicia prácticamente unos $120^{\circ}C$ antes de que se registre la máxima velocidad de reacción sin importar cual es la carga de potasio en el catalizador. Sin embargo se puede ver que el valor de la temperatura a la cual finaliza la combustión, es decir cuando se agota el material carbonoso, es muy diferente según la cantidad de potasio que posee el catalizador y además no sigue un patrón definido por la cantidad de potasio.

Estos hechos estarían poniendo en evidencia que en principio los fenómenos mediante los cuales se inicia la combustión no dependen de la carga de potasio, pero en cambio

esta variable (carga de potasio) si tiene influencia sobre las etapas vinculadas con los procesos que ocurren cuando el material carbonoso comienza a agotarse.

Tabla 4.1: Valores de las temperaturas características de los perfiles de TPO para los catalizadores $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$

Catalizador	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
$K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$	250	370	620
$K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$	235	350	435
$K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$	250	380	470
$K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$	270	385	580

Como se mostró en la **Figura 4.2**, el catalizador preparado con 7% de potasio es el que presenta mejor actividad, reflejado con el mínimo que se puede ver en la **Figura 4.3**. Con cargas de 10 y 14% de potasio sobre óxido de cerio, la actividad es prácticamente la misma. Como se discutió en la introducción, el nitrato de potasio favorecería la formación de especies móviles mejorando el contacto entre el hollín y el catalizador. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados presentados en las gráficas anteriores se puede decir que existe una relación óptima entre el potasio y el cerio, y además que existe un efecto sinérgico entre ambos componentes. Esto surge de comparar los catalizadores soportados en óxido de cerio, con un catalizador de nitrato de potasio depositado sobre sílice (**Figura 4.4**). El resultado obtenido con este catalizador corresponde al efecto catalítico del nitrato de potasio, debido a que la sílice no presenta actividad catalítica en la combustión del hollín, como así tampoco presenta interacción con la sal de potasio.

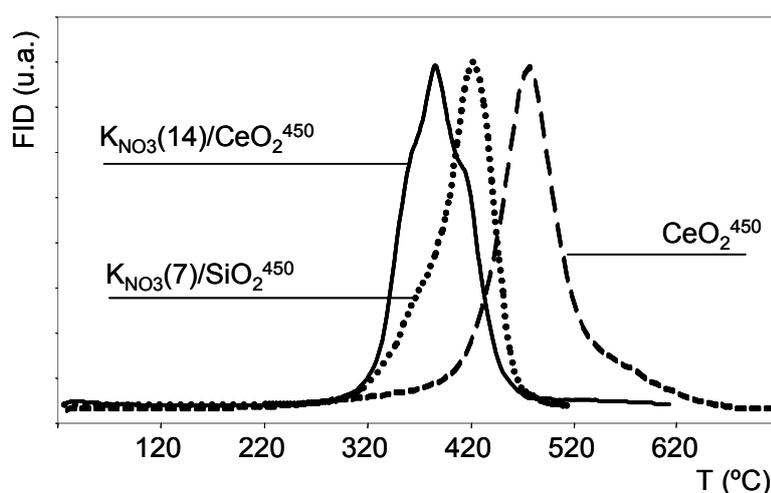


Figura 4.4: Comparación de perfiles de TPO para mezclas de catalizador:hollín con diferentes catalizadores.

De acuerdo a esto, para bajos contenidos de potasio no existen suficientes sitios móviles, por lo que el metal alcalino se convierte en el limitante en el mecanismo de reacción, en cuanto a generación de especies móviles se refiere. Con altas cargas de potasio, el óxido de cerio queda cubierto y se convierte en el limitante. En el capítulo anterior se había encontrado que es el óxido de cerio el que aporta el oxígeno activo capaz de conducir la combustión catalítica del hollín. Al incorporar potasio en gran cantidad, el óxido de cerio puede transformarse en limitante como consecuencia del cubrimiento del soporte y por lo tanto, la mayor dificultad de suministrar oxígenos activos.

La modificación de la velocidad de calentamiento durante el análisis de TPO, condujo a resultados diferentes según la carga de potasio del catalizador. Querini y Fung [15] estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento sobre los perfiles de TPO. En ese trabajo básicamente lo que los autores dicen es que al aumentar la velocidad de calentamiento no se modifica la temperatura a la cual se inicia la combustión, pero si lo hacen los valores de las temperaturas a la cual se registra la máxima velocidad de reacción (máximo en el perfil de TPO) y a la cual la combustión culmina, siendo ambas mayores cuanto mayor es la velocidad de calentamiento.

Se han realizado experiencias de combustiones completas, empleando diferentes velocidades de calentamiento: 4, 8 12 y 16°C/min. Los resultados obtenidos se ilustran en las siguientes figuras.

El patrón de comportamiento descrito por Querini y Fung se puede ver reflejado exactamente sólo en el catalizador de $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ (**Figura 4.6**). Aunque para todos los catalizadores se cumple que la combustión se inicia prácticamente a la misma temperatura, el comportamiento de las otras temperaturas características de los TPO (temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción y temperatura a la cual se agota el material carbonoso) no siguen un patrón definido. Por ejemplo observando la **Figura 4.5** ($K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$) por un lado cuando se realiza la combustión calentando a 8°C/min, la reacción termina antes que cuando se calienta a 4°C/min. Por otro lado no existen grandes diferencias entre las temperaturas a las cuales se registran las máximas velocidades de reacción para las experiencias hechas con velocidades de calentamiento de 12 y 16°C/min. Analizando la **Figura 4.7** ($K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$), se puede ver que en las experiencias realizadas a 12 y 16°C/min sólo varía la amplitud de la señal, siendo los valores de todas las temperaturas características prácticamente similares. Finalmente, observando los resultados para la mezcla con el catalizador $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$ (**Figura 4.8**) además de no apreciarse diferencias en los valores de las temperaturas de la máxima

velocidad de reacción para las experiencias con velocidades de calentamiento de 12 y 16°C/min, la experiencia realizada con esta última velocidad termina incluso antes que la realizada a 8°C/min.

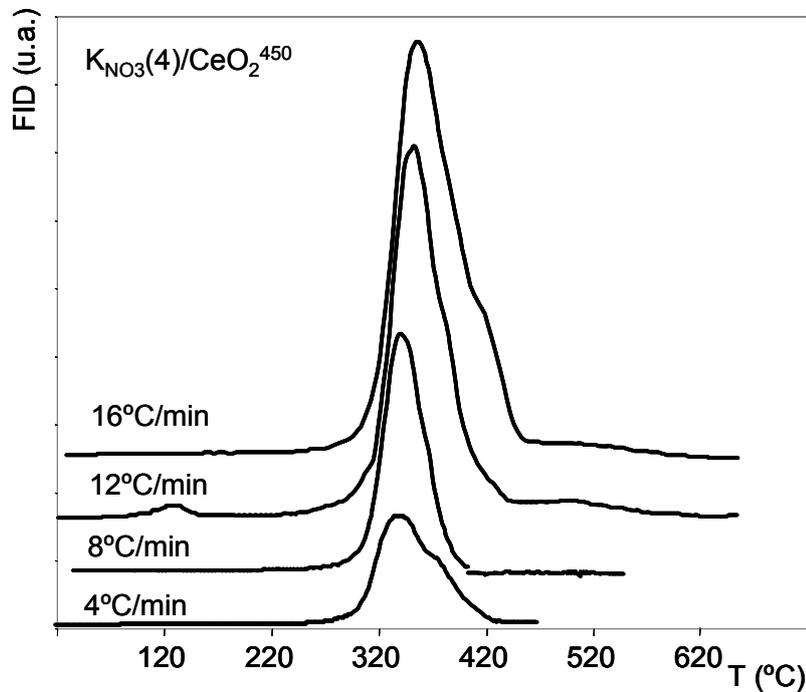


Figura 4.5: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para la mezcla hollín: $\text{KNO}_3(4)/\text{CeO}_2^{450}$.

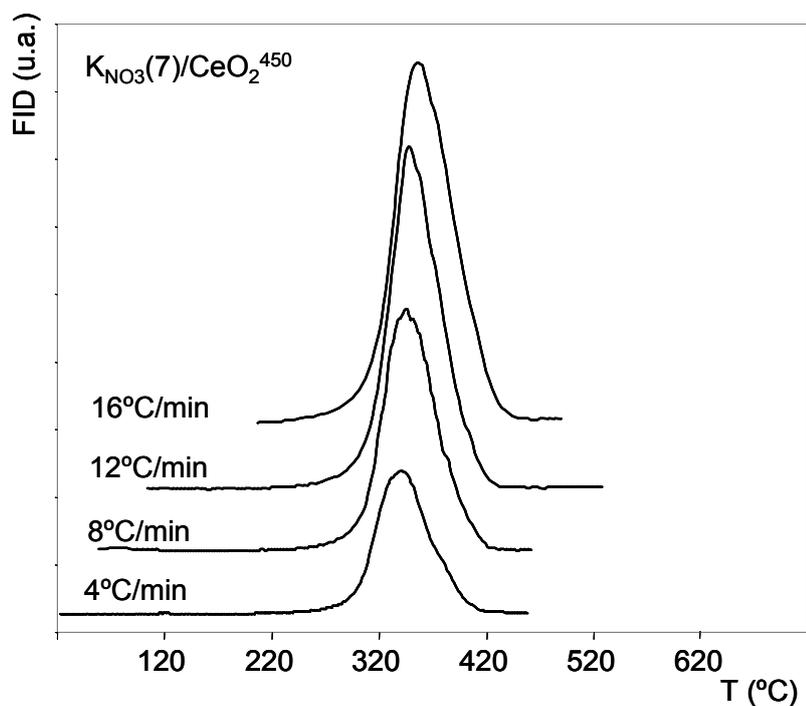


Figura 4.6: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para la mezcla hollín: $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$.

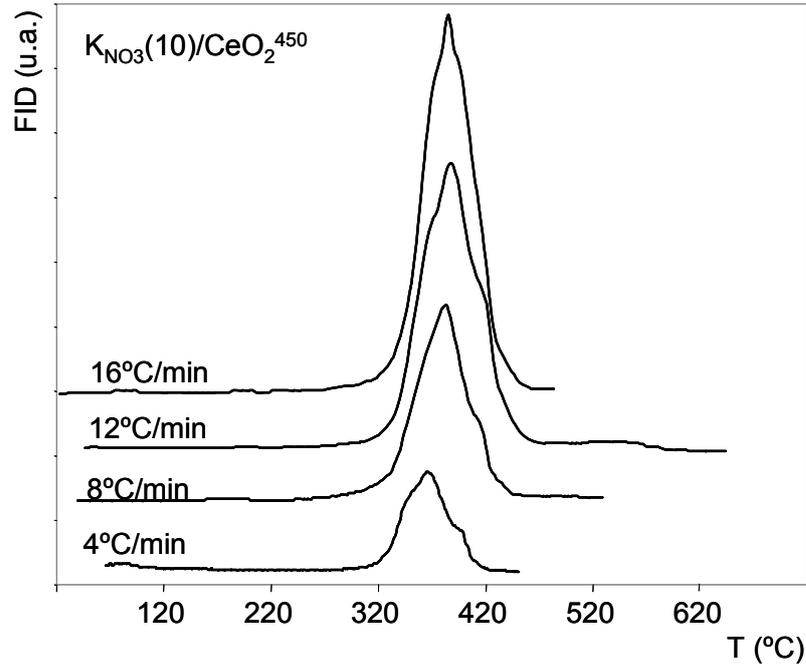


Figura 4.7: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para la mezcla hollín: $KNO_3(10)/CeO_2^{450}$.

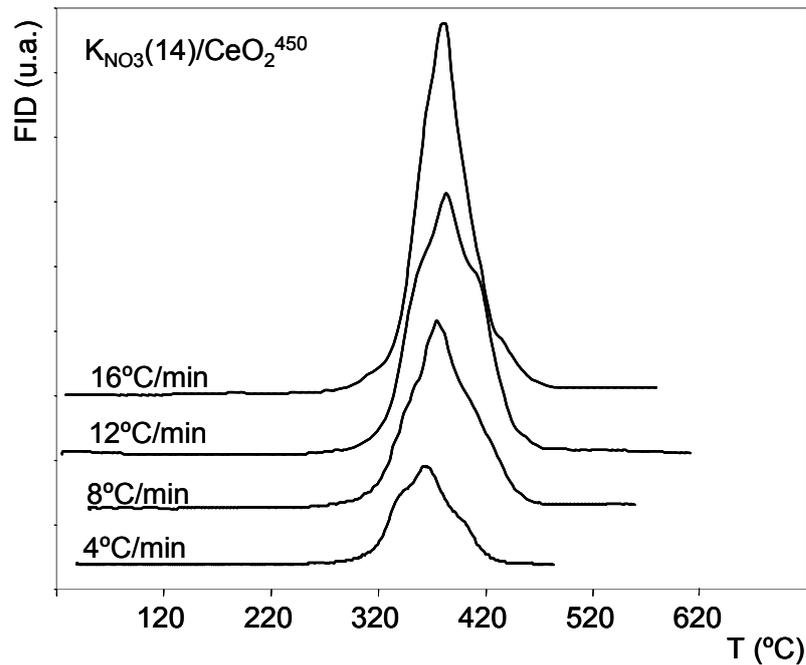


Figura 4.8: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para la mezcla hollín: $KNO_3(14)/CeO_2^{450}$.

Se debe tener en cuenta que a altas velocidades de calentamiento, puede existir algún problema de transferencia de energía, que enmascaren la cinética del sistema.

Con estos resultados se reafirma que el mecanismo de reacción de combustión catalítica de hollín con estos catalizadores depende de la carga de potasio, relacionado tal vez con el cubrimiento del óxido de cerio con el nitrato de potasio, las diferentes propiedades atribuidas a ambos compuestos y consecuentemente el mayor o menor grado de dominación de fenómenos redox o difusivos superficiales.

Se han realizado también análisis termogravimétricos, cuyos resultados se muestran en las **Figura 4.9 - Figura 4.12**.

Para todos los catalizadores se puede ver que hasta valores de temperatura cercanos a los 300°C no se aprecian cambios significativos de masa. Luego se produce una disminución abrupta que corresponde a la combustión del hollín. La temperatura a la cual se produce el punto de inflexión en la curva, representa la máxima velocidad de reacción, y prácticamente coincide con la observada en las experiencias de TPO. Las diferencias observadas entre las dos técnicas ya fueron discutidas en el capítulo anterior. Finalmente a temperaturas cercanas al valor de 520°C se puede apreciar una nueva disminución en la masa relativa. Esta última variación de masa no se puede adjudicar a la combustión del hollín debido a que en las experiencias de TPO no se registra producción de CO₂ (o monóxido de carbono) a estas temperaturas elevadas.

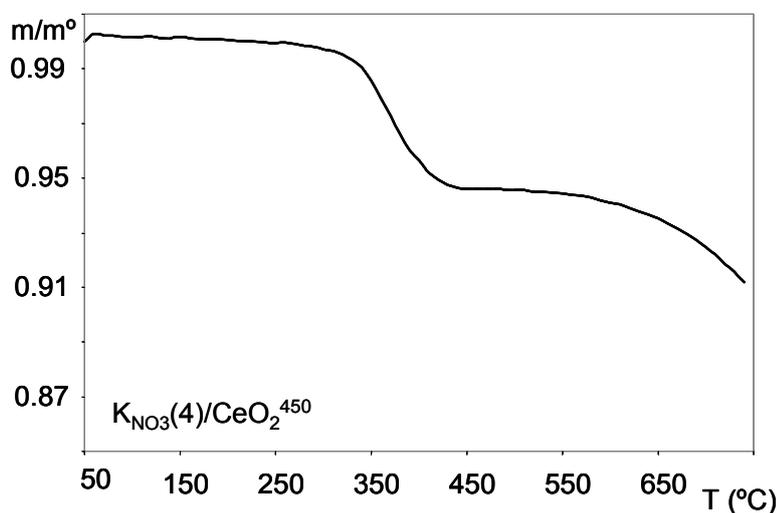


Figura 4.9: Termograma de mezcla catalizador:hollín 20:1 empleando $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$, como catalizador.

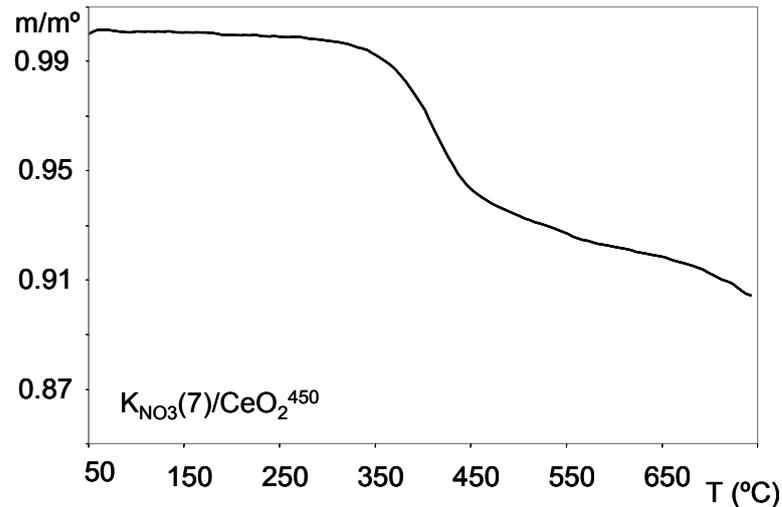


Figura 4.10: Termograma de mezcla catalizador:hollín 20:1 empleando $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$; como catalizador.

Se puede apreciar que esta última variación es más pronunciada cuanto mayor es la cantidad de potasio que se ha agregado al catalizador. Comparar por ejemplo las **Figura 4.11** y **Figura 4.12**. Por lo tanto, la variación de masa relativa a elevada temperatura puede ser asignada a la descomposición de los nitratos, debido a que la sal empleada para la formulación de los catalizadores fue nitrato de potasio.

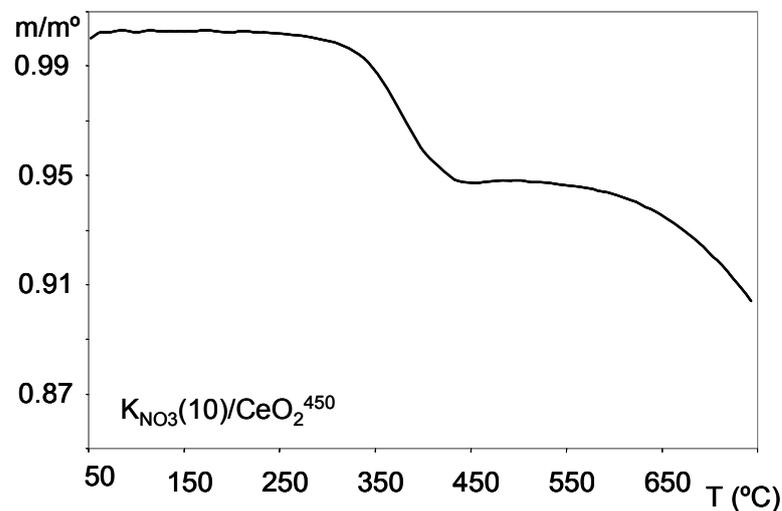


Figura 4.11: Termograma de mezcla catalizador:hollín 20:1 empleando $KNO_3(10)/CeO_2^{450}$; como catalizador.

Para corroborar esta hipótesis se han realizado experiencias termogravimétricas con los catalizadores sin hollín. En la **Figura 4.13** se muestran ambos termogramas: 'catalizador' y mezcla 'catalizador:hollín'. La curva 'catalizador:hollín – catalizador' que se observa es el resultado de haber sustraído de la variación de masa para la mezcla

catalizador:hollín la variación de la masa correspondiente al catalizador. Por lo tanto sería de esperar que las variaciones que se observan correspondan al hollín y a la manera en que las sustancias presentes en la fase gaseosa interactúan con la superficie del catalizador.

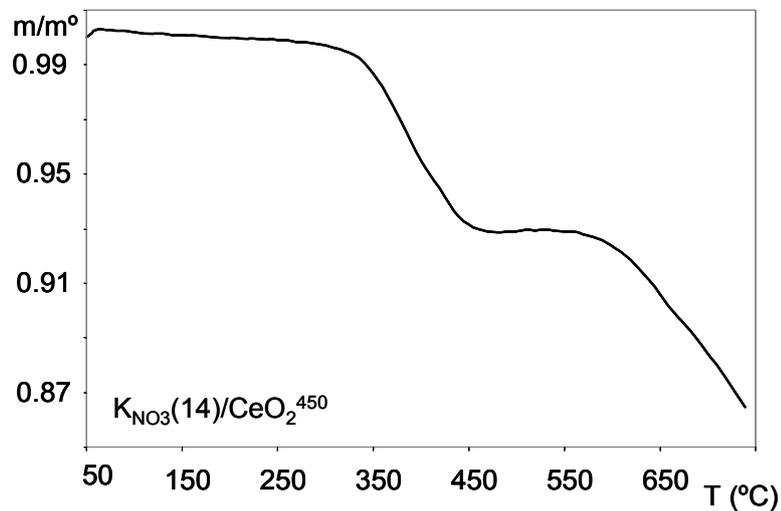


Figura 4.12: Termograma de mezcla catalizador:hollín 20:1 empleando $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$; como catalizador.

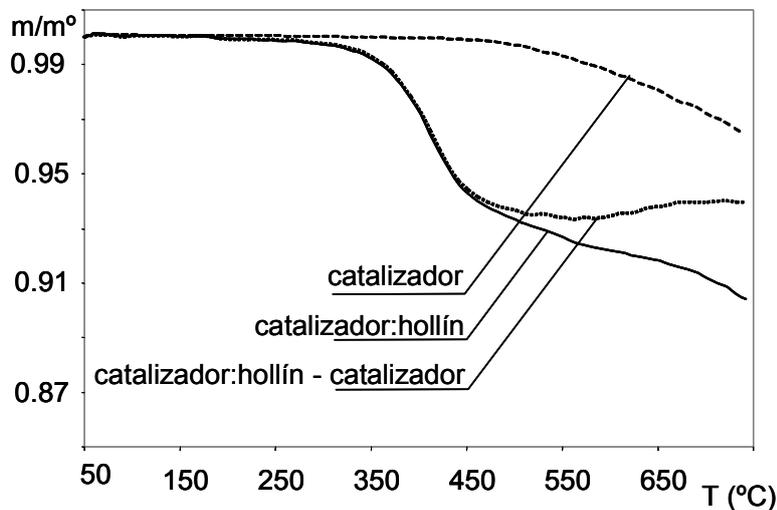


Figura 4.13: Termogramas para el catalizador; mezcla catalizador:hollín; diferencia entre los termogramas anteriores, catalizador:hollín-catalizador. $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

En la curva catalizador:hollín-catalizador de la **Figura 4.13** puede verse que una vez concluida la etapa de disminución de la masa relativa (en la región desde los 300°C hasta los 450°C aproximadamente, correspondiente a la combustión del hollín) el catalizador comienza a ganar masa. Posiblemente esto se deba a la interacción del O_2 presente en la corriente gaseosa (aire sintético que se emplea para realizar la experiencia) con la

superficie del catalizador. En el capítulo anterior se mencionó que el hollín se quema con el oxígeno que aporta el catalizador y no por el oxígeno molecular [16,17]. Por lo tanto es muy probable que una vez que se agota el material carbonoso la estructura del catalizador quede deficiente en oxígeno y que estas vacancias de oxígeno se vuelvan a completar a elevadas temperaturas. Otra alternativa es que la descomposición de los nitratos no sea igual en el catalizador que en el caso de encontrarse presente el hollín, que conduce a la generación de otras especies intermediarias con diferente estabilidad.

A pesar de que sólo se muestran los resultados obtenidos para el catalizador con 7% de potasio, los análisis análogos para los catalizadores con las otras cargas de potasio (4, 10 14%) arrojaron resultados similares.

4.3.2 Ensayos de caracterización

En la **Figura 4.14** se muestran los difractogramas obtenidos con los diferentes catalizadores.

Puede observarse que los catalizadores con 4 y 7% de potasio no presentan señales que se puedan atribuir al KNO_3 , observándose solamente las señales que corresponden al óxido de cerio (detalladas en el capítulo 3). Esto estaría indicando que el tamaño de los cristales del precursor es tan pequeño que no puede ser detectado mediante esta técnica.

En cambio para los catalizadores preparados con mayor carga de potasio (10 y 14%) se pueden ver las señales que se atribuyen al nitrato de potasio a $23,54^\circ$, $23,86^\circ$, $29,45^\circ$, $33,67^\circ$, $33,86^\circ$, $34,06^\circ$, $41,18^\circ$, $43,71^\circ$, $44,18^\circ$ y $46,65^\circ$, que corresponden a los planos (1 1 1), (0 2 1), (0 1 2), (1 3 0), (1 1 2), (0 2 2), (2 2 1), (2 0 2), (1 3 2) y (1 1 3) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 5-377 Radiación. $CuK_{\alpha 1}$).

Se calculó el tamaño de cristal aplicando la fórmula de Scherrer tomando como referencia el pico de mayor intensidad ($28,5^\circ$), tal como se describió en el capítulo anterior. Los tamaños de cristal para los diferentes catalizadores se listan en la **Tabla 4.2**.

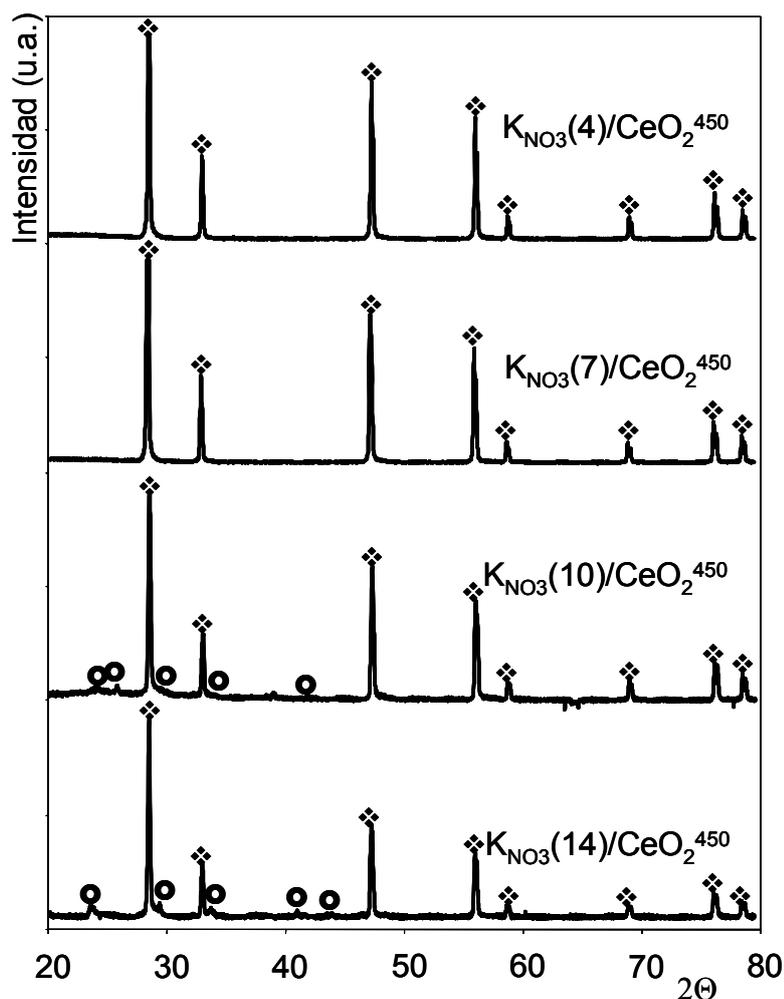


Figura 4.14: Difractogramas para catalizadores $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$. \diamond CeO_2 ; \bullet KNO_3 .

Tabla 4.2: Tamaño de cristales calculados con la formula de Scherrer.

Catalizador	Tamaño cristal (Å)
$K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$	365
$K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$	362
$K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$	361
$K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$	389

El agregado de potasio al óxido de cerio no modifica el tamaño del cristal. Notar que en el capítulo anterior se había encontrado que el óxido de cerio calcinado a $450^\circ C$ tiene un tamaño de cristal de 398 \AA . Se puede ver además que la cantidad de potasio que se agrega al catalizador tampoco influye sobre el tamaño de cristal del óxido de cerio. Por otro lado, se asume que los tamaños de los cristales de KNO_3 son muy pequeños debido a que los picos que se pueden observar en los difractogramas son bajos y anchos. Cuanto más ancho es un pico, menor es el tamaño del cristal.

En la **Figura 4.15** se muestran las micrográficas obtenidas con SEM a los diferentes catalizadores preparados.

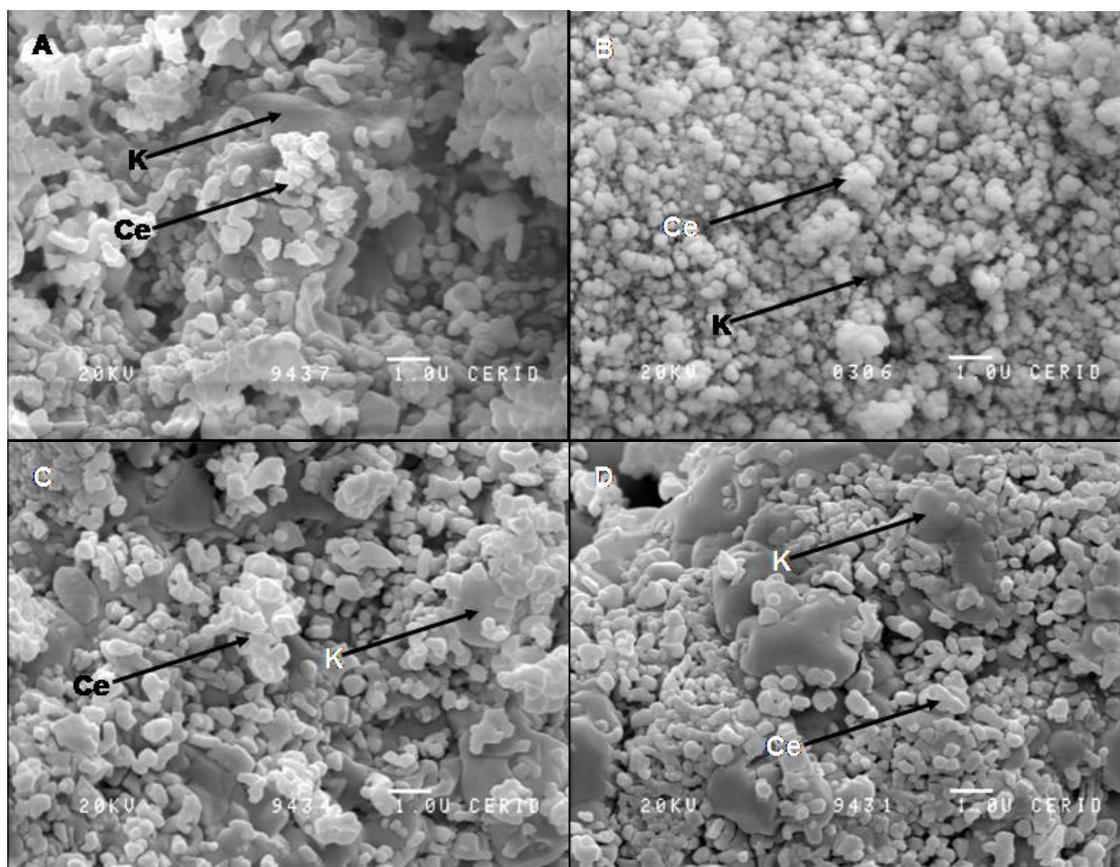


Figura 4.15: Micrográficas obtenidas con SEM.

A) $KNO_3(4)/CeO_2^{450}$; B) $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$; C) $KNO_3(10)/CeO_2^{450}$; D) $KNO_3(14)/CeO_2^{450}$.

Se puede ver que a medida que la cantidad de potasio aumenta la superficie del catalizador se hace más regular, posiblemente esto se deba a que el potasio se deposita preferentemente en las irregularidades del soporte (óxido de cerio). De esta manera se puede decir que además de las propiedades atribuidas al potasio (compuestos con elevada movilidad y de bajo punto de fusión) mejora la superficie de contacto entre el catalizador y el hollín llenando aquellos intersticios a los que el hollín no puede acceder. En las micrográficas de las **Figura 4.15 C y D**, se pueden identificar los cristales de nitrato de potasio, lo que estaría de acuerdo con lo que se había observado mediante DRX (**Figura 4.14**).

Se realizaron pulsos de alta frecuencia con CO_2 para analizar la interacción de este gas con el catalizador. Los resultados se pueden apreciar en la **Figura 4.16**.

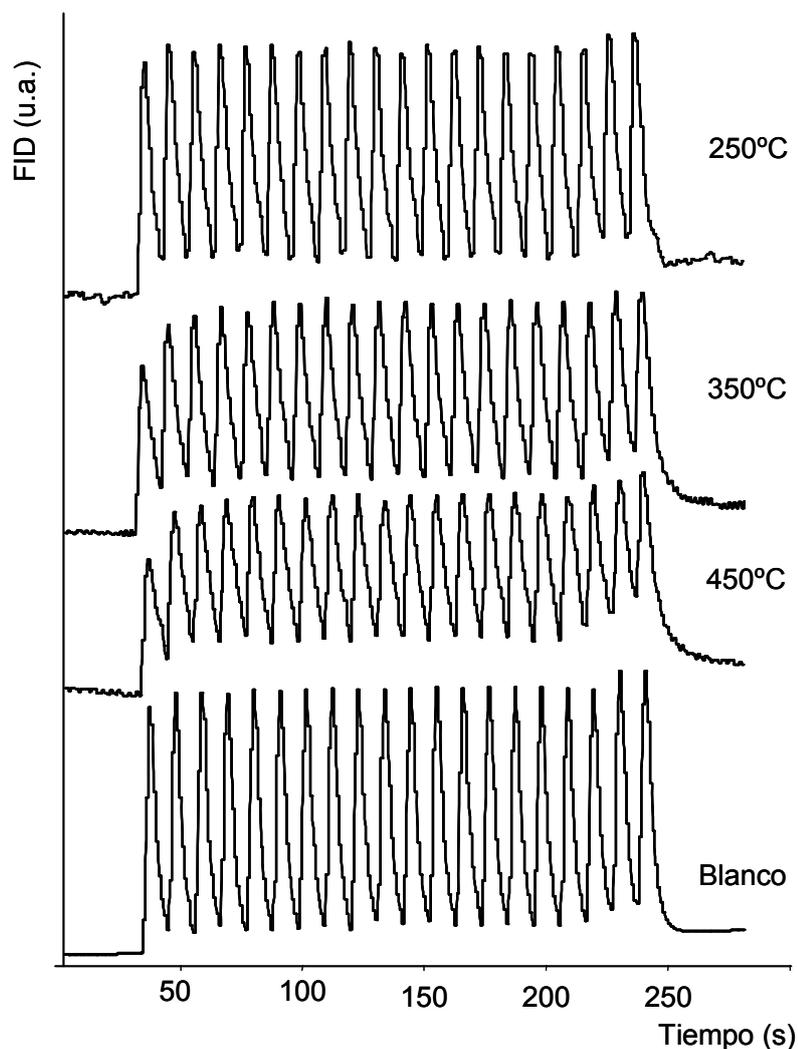


Figura 4.16: Pulsos de alta frecuencia con CO₂ para el catalizador KNO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

Las temperaturas a las cuales se realizaron las experiencias fueron elegidas en función del valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. Se puede ver en la misma figura que conforme disminuye la temperatura, la interacción del dióxido de carbono con el catalizador también disminuye, hecho que se pone de manifiesto por el aumento de las amplitudes de los pulsos. A medida que la temperatura disminuye aumenta la amplitud del pulso, acercándose a la amplitud de los pulsos del blanco, realizado con el reactor conteniendo sólo lana de cuarzo. Esto estaría indicando que a las temperaturas cercanas a las que se lleva a cabo la combustión catalítica de hollín, existe un equilibrio dinámico entre el CO₂ molecular presente en la fase gas y el adsorbido sobre la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta los resultados analizados en el capítulo anterior, donde se había visto que el CO₂ no presenta interacción con el óxido de cerio, se puede concluir que el CO₂ interacciona con el KNO₃ directamente, o bien con el óxido de cerio, ya que como se mencionó en la introducción el

agregado de cationes de menor carga que el cerio puede modificar la superficie del óxido metálico [3]. Posiblemente a elevadas temperaturas se estén formando especies carbonatos a expensas del nitrato de potasio. Se hace mención a especies carbonatos y no directamente carbonatos, en función de estos resultados que sugieren que el CO_2 se adsorbe sobre la superficie del catalizador formando especies poco estables y posiblemente, potenciales intermediarios de reacción.

4.3.3 Combustiones parciales empleando catalizadores $K_{NO_3}(x)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Los resultados obtenidos de las combustiones parciales realizadas a las diferentes mezclas catalizador:hollín se muestran en las **Figura 4.17** a **Figura 4.22**.

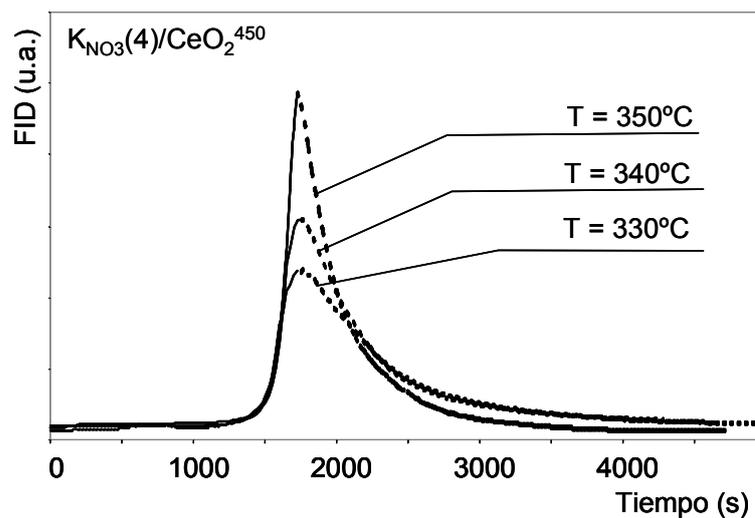


Figura 4.17: Combustiones Parciales a mezclas catalizador:hollín con $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en línea de puntos condiciones isotérmicas a la temperatura indicada.

En todos los casos la velocidad de calentamiento usada hasta alcanzar la temperatura final constante fue de $12^\circ C/min$, y el valor de la temperatura que se mantuvo constante en las diferentes experiencias se ha adoptado en función de los valores de las temperaturas a la cual se inicia la combustión y a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. En las diferentes figuras se puede observar que el comportamiento de los diferentes catalizadores varía con la cantidad de potasio incluida en la formulación, dependencia que también se había observado en las **Figura 4.5** a **Figura 4.8**.

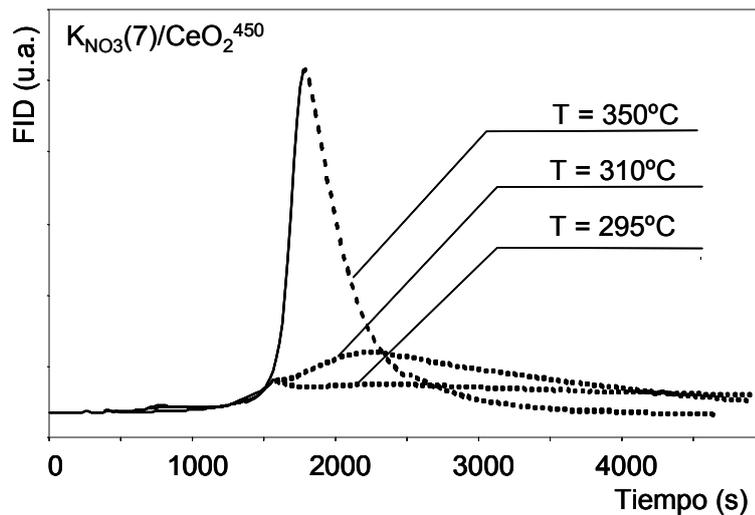


Figura 4.18: Combustiones Parciales a mezclas catalizador:hollín con $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en línea de puntos condiciones isotérmicas

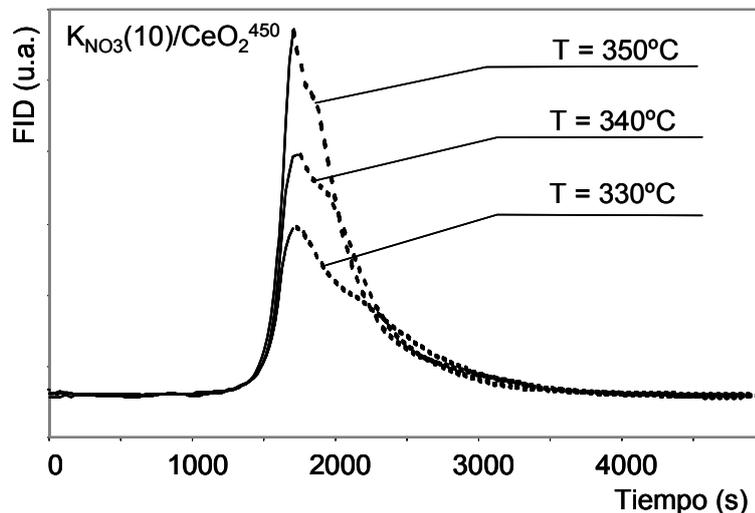


Figura 4.19: Combustiones Parciales a mezclas catalizador:hollín con $K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en línea de puntos condiciones isotérmicas

En este caso se puede ver que el comportamiento del catalizador con 7% de potasio en su formulación (**Figura 4.18**), es similar al observado para el óxido de cerio. En esta figura se puede ver claramente como para un cierto rango de temperaturas la velocidad de reacción aumenta en el tiempo manteniendo la temperatura constante. Para temperaturas bajas ($295^\circ C$) los fenómenos de combustión no se encuentran lo suficientemente favorecidos, y la respuesta obtenida es similar a la que tendría el sistema reaccionante si fuese de orden cero en el carbono. En cambio cuando la temperatura es elevada, cercana a la temperatura de máxima velocidad de reacción, por ejemplo $350^\circ C$, la respuesta obtenida por parte del sistema es similar a la que se obtendría con orden de reacción

unitario en el carbono. En este caso la señal de FID, proporcional a la velocidad de formación de dióxido de carbono, cae en forma exponencial.

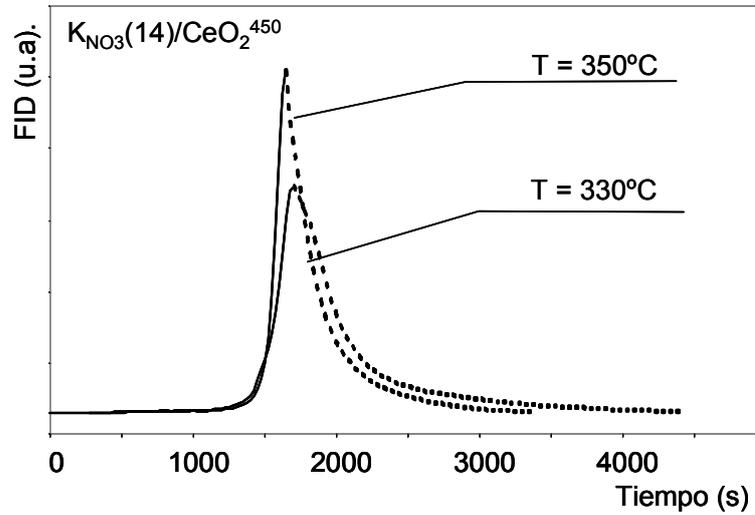


Figura 4.20: Combustiones Parciales a mezclas catalizador:hollín con $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en línea de puntos condiciones isotérmicas

Respuestas de este tipo, correspondientes a órdenes de reacción cercanos a uno, se obtuvieron también con el resto de los catalizadores (**Figura 4.17**, **Figura 4.19** y **Figura 4.20**) para las diferentes temperaturas analizadas. Finalmente, cuando los valores de la temperatura son ‘intermedios’, por ejemplo $310^\circ C$, la velocidad de reacción se comporta de manera que no se puede predecir con modelos cinéticos de ley de potencia convencionales, tal como ya se ha discutido en el capítulo anterior.

Con el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ se realizaron combustiones parciales empleando las velocidades de calentamiento 8 y $16^\circ C/min$. En la **Figura 4.21** se muestran los perfiles de combustión. Se incluye también el perfil obtenido con $12^\circ C/min$, con fines comparativos.

Estos resultados permiten descartar que las observaciones estén enmascaradas por fenómenos de transferencia de energía en el lecho, dado que se observan con similar intensidad al usar rampas pequeñas o muy altas.

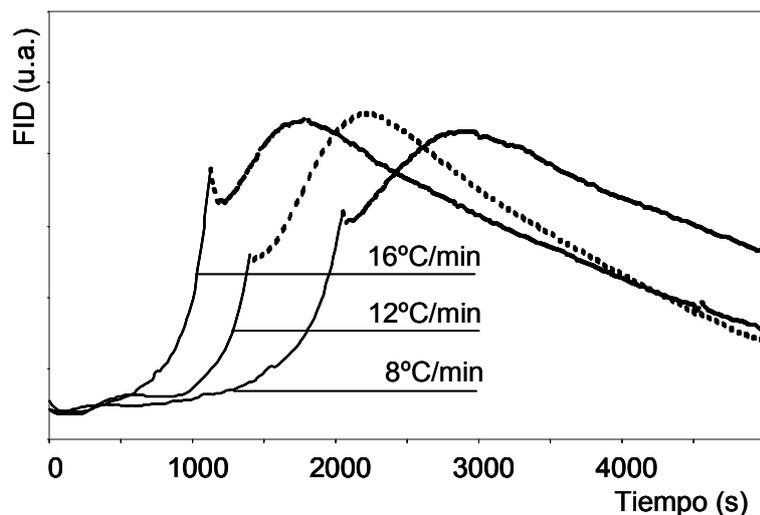


Figura 4.21: Combustiones parciales con el catalizador $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ hasta 310°C con diferentes velocidades de calentamiento.

Con el fin de determinar cuáles son los fenómenos que se están produciendo durante el proceso de combustión catalítica, se han realizado experiencias de TPO calentando a $12^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una dada temperatura, y una vez alcanzada ésta se ‘congela’ la reacción realizando un enfriamiento brusco. Las temperaturas hasta las cuales se ha realizado el calentamiento son 300 , 305 , 310 y 315°C . Las muestras parcialmente quemadas así obtenidas, fueron analizadas mediante SEM, EDX y FTIR.

Las micrografías obtenidas mediante SEM se muestran en la **Figura 4.22**. En la micrografía de la **Figura 4.22A** se muestra la superficie del catalizador fresco ($\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$). En la misma puede verse que la superficie es bastante regular, tal como ya había sido vista en la **Figura 4.15B**. Los análisis de EDX realizados a diferentes zonas indicaron que el potasio se encuentra uniformemente distribuido sobre la superficie. En la **Figura 4.22B** se muestra la mezcla de catalizador:hollín. En esta micrografía se puede observar como el hollín cubre la totalidad de la superficie del catalizador, debido a que se observa una morfología uniforme y completamente distinta a la visualizada en la micrografía anterior. En la **Figura 4.22C** se muestra una combustión parcial a 300°C . Aquí puede verse que a temperaturas relativamente bajas los fenómenos difusivos superficiales comienzan a desarrollarse. Morfológicamente se observaron cambios en la superficie, aparecieron zonas aparentemente lisas y homogéneas como la que se puede ver en esta micrografía. Análisis de EDX realizados en estas zonas pusieron en evidencia que en estos sectores existe una elevada concentración de potasio, alcanzando hasta el 35% con respecto al cerio. Estos resultados están de acuerdo con propuestas ya realizadas en el grupo de trabajo, asignando al KNO_3 la formación de especies de potasio con elevada

movilidad [1,2]. En el resto de las micrografías (**Figura 4.22D, E, F**) se observan las imágenes correspondientes a combustiones parciales realizadas a 305, 310 y 315°C. En estas últimas imágenes se puede ver como las zonas lisas son más pequeñas, llegando incluso hasta casi no ser vistas, sugiriendo que a medida que aumenta la temperatura, el compuesto de potasio se ubica debajo del hollín hasta quemarlo completamente.

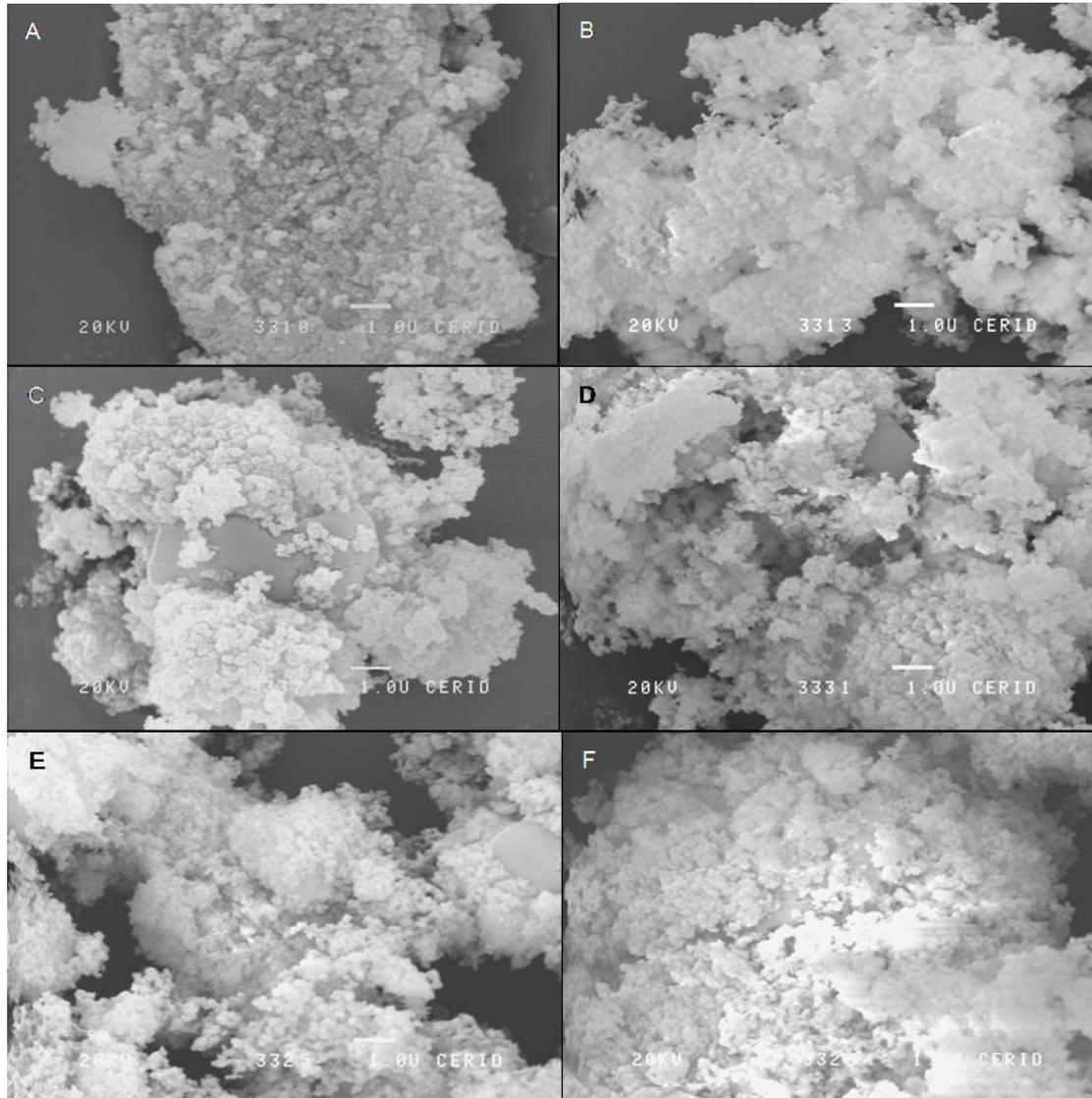


Figura 4.22: Micrografías obtenidas mediante SEM a:
 A) catalizador fresco; B) mezcla catalizador:hollín;
 distintas muestras con combustiones parciales:
 C)300°C; D) 305°C; E) 310°C; F) 315°C.

Un aspecto saliente de estos resultados de quemados parciales, es que los fenómenos de difusión superficial comienzan a producirse a las temperaturas a las cuales se observa el inusual crecimiento de la velocidad de reacción a temperatura constante. Como ya se había mencionado, con bajos contenidos de potasio (4%) el factor limitante se podría

adjudicar a la escasa cantidad de sitios móviles de potasio. Por otra parte, esta pequeña cantidad de potasio podría favorecer la formación/migración de las especies oxigenadas en la superficie del óxido de cerio, razón por la cual en esta oportunidad no se puede observar el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante tal como fuera visto para el óxido de cerio puro. En cambio cuando la cantidad de potasio se incrementa (10 y 14%) el factor limitante pasaría a ser el suministro de oxígeno que aporta el óxido de cerio, ya que la superficie se encuentra mayormente cubierta por una fase líquida, o al menos fundida, razón por la cual los catalizadores preparados con estas cargas de potasio tampoco muestran el inusual comportamiento. De esta manera, la evidencia indica que para el catalizador con 7% de potasio en la formulación se encuentran acoplados una serie de fenómenos que involucran propiedades del óxido de cerio (ciclo redox que aporta oxígeno activo) y del nitrato de potasio (formación de compuestos con bajo punto de fusión y elevada movilidad).

Los espectros de FTIR a las distintas mezclas con combustiones parciales se muestran en la **Figura 4.23**.

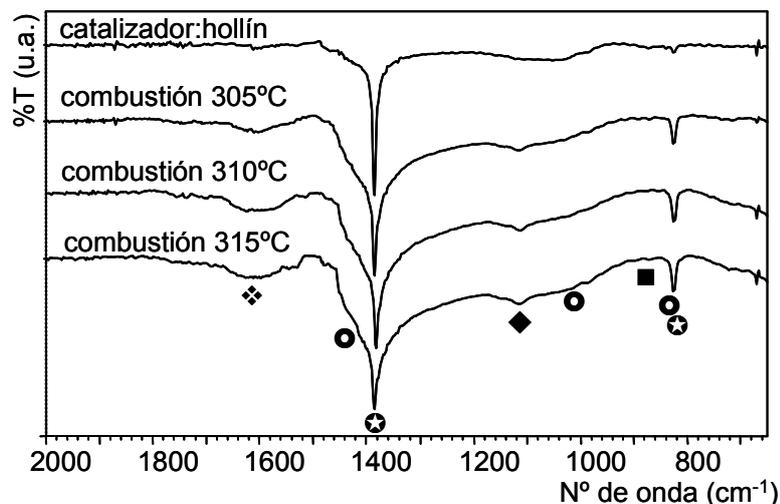


Figura 4.23: Espectros de FTIR para distintas combustiones parciales. Agua (◇); carbonatos (●); nitratos (⊕); superóxidos (◆); peróxidos (■)

En el espectro IR de la mezcla hollín-catalizador solo se observa las bandas correspondientes al KNO_3 (⊕ 1385 y 830 cm^{-1}) [21], indicando que el hollín utilizado en estas experiencias no presenta bandas vibracionales en el rango de número de ondas analizado. Por otro lado, las señales principales en los espectros FTIR de la mezcla luego de la combustión parcial a diferentes temperaturas están asociadas a KNO_3 . Sin embargo, las bandas atribuidas a especies carbonatos (● 1430 , 1010 y 840 cm^{-1}) [20], la de flexión

del H_2O (\blacklozenge 1640 cm^{-1}) [22] y las correspondientes a superóxidos y peróxidos (\blacklozenge 1125 y \blacksquare 885 cm^{-1} respectivamente) [23-25] comienzan a desarrollarse y tienen mayor intensidad a medida que la temperatura aumenta. No obstante, las diferencias notorias que existen entre los espectros de 300 y 305°C ya no son tan marcadas entre los espectros obtenidos a 305 y 310°C .

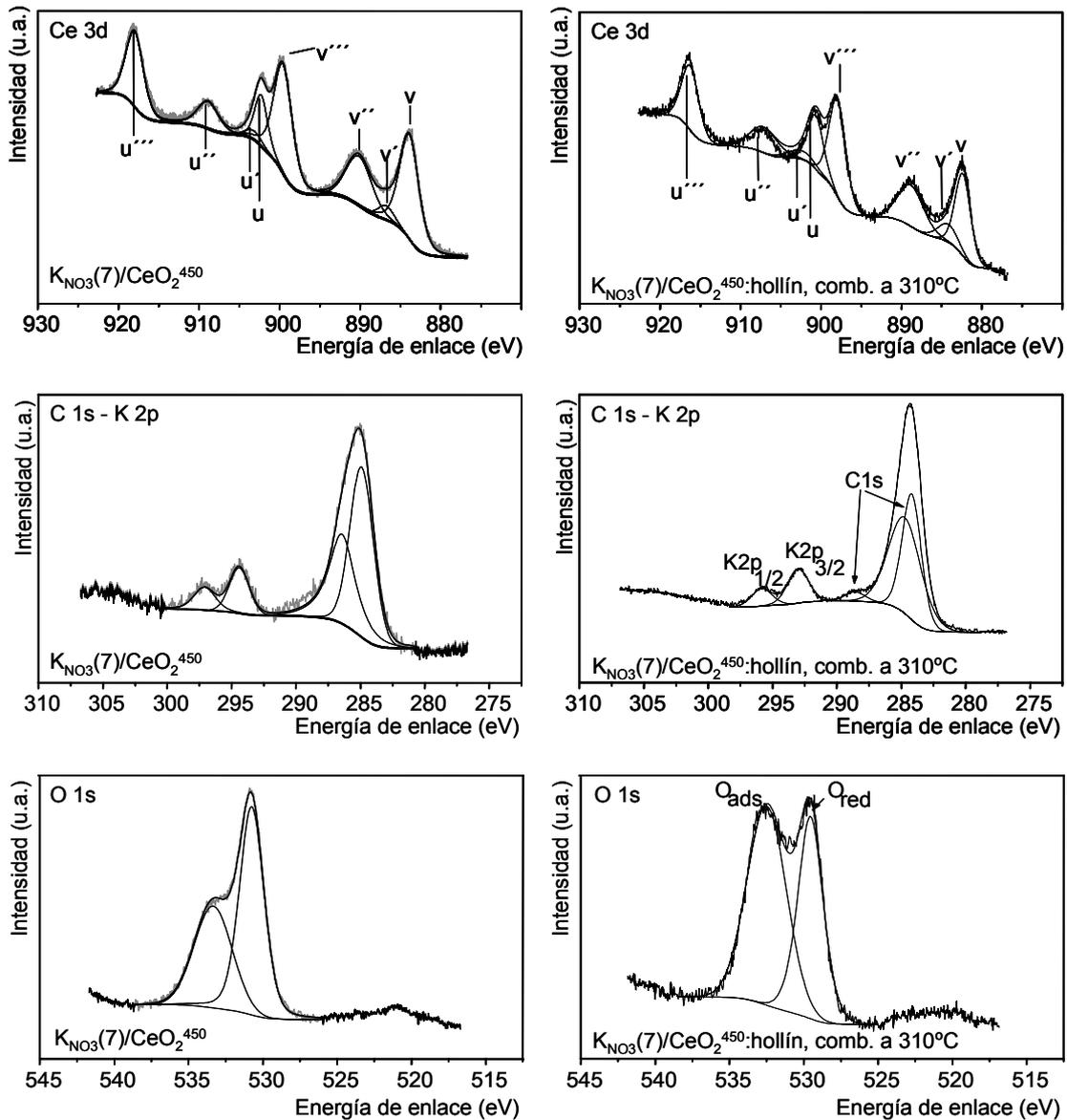


Figura 4.24: Espectros de XPS para los catalizadores $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y combustión parcial de mezcla catalizador:hollín hasta 310°C empleando el mismo catalizador.

En la **Figura 4.24** se muestran los espectros de XPS para el catalizador antes de ser empleado en la combustión, y para el caso en que la mezcla catalizador:hollín ha sido sometida a combustión hasta una temperatura de 310°C y luego enfriado bruscamente. Si

bien se han realizado más experiencias de este tipo hasta temperaturas de 300 y 305°C, solo se mostrarán resultados de su procesamiento.

Se han analizado los rangos de energía de enlace de Ce 3d, O 1s y C 1s – K 2p, como se puede ver en **Figura 4.24**.

Los espectros correspondientes al rango de energía de Ce 3d han sido discutidos en detalle en el capítulo anterior. La **Figura 4.24** muestra que no hay diferencias entre los espectros correspondientes al catalizador fresco y la mezcla catalizador:hollín quemada hasta 310°C.

En la **Tabla 4.3** se muestran las relaciones atómicas superficiales (calculadas a partir de los datos de XPS) de diferentes especies para los catalizadores fresco y luego de las combustiones parciales a diferentes temperaturas. Analizando la relación de Ce^{3+}/Ce_T , se puede ver que la misma prácticamente se incrementa en un ciento por ciento cuando la temperatura de combustión alcanza los 300°C. Luego, para el resto de las combustiones parciales se puede apreciar como a medida que la temperatura aumenta esta relación crece y se mantiene constante, al menos para los valores calculados para la temperaturas de 305 y 310°C. Este aumento en la cantidad de átomos de cerio reducido se debe a la reducción del óxido de cerio con el hollín.

Tabla 4.3: Relaciones atómicas superficiales.

	condición	Ce^{3+}/Ce_T	K/Ce	O/Ce	% O_{ads}/O_T
$K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$	fresco	3,05	0,16	1,91	40,80
$K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$:hollín	300°C	5,47	0,78	3,71	56,11
$K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$:hollín	305°C	8,17	0,91	3,87	55,68
$K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$:hollín	310°C	8,17	0,88	3,90	59,70

La relación K/Ce indica que se produce un enriquecimiento superficial de este metal alcalino a medida que la temperatura aumenta, posiblemente debido a los fenómenos difusivos que se mostraron anteriormente. Se observa un comportamiento similar para la relación O/Ce, con un aumento a medida que la temperatura se incrementa. Esto está de acuerdo con los valores de porcentajes de oxígeno adsorbido respecto de oxígeno total, indicando que a mayor temperatura existe una mayor concentración superficial de oxígeno. Se entiende por oxígeno adsorbido a todo el oxígeno que se encuentra sobre la superficie del catalizador y que no es parte de la estructura cristalina del óxido de cerio, como por ejemplo carbonatos, peróxidos, superóxidos, etc.

4.3.4 Experiencias de temperatura programada con gas inerte en alguna etapa de la experiencia. Catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$

Con el fin de intentar separar los fenómenos difusivos de los redox, se han realizado experiencias de TPO en las cuales se ha realizado el calentamiento en un medio inerte (N_2). De esta manera los fenómenos de oxidación del soporte no se estarían llevando a cabo. Si ocurren los fenómenos de reducción, el carbono es el agente reductor. Este tipo de experiencias difiere de las combustiones isotérmicas, en que el cambio de nitrógeno a oxígeno se realiza cierto tiempo después de alcanzar la temperatura final. En las experiencias isotérmicas, el cambio se hizo en el momento de alcanzar la temperatura deseada. El gas inerte se dejó circulando durante diferentes tiempos: 0, 5 y 10 minutos, contados a partir del momento en el que se alcanzó la temperatura con la que se trabajó. En la **Figura 4.25** se muestran los resultados obtenidos. La experiencia en la cual se mantuvo el sistema isotérmico durante 10 minutos arrojó los mismos resultados que cuando se dejó 5 minutos.

En ambas curvas de la **Figura 4.25** se puede ver el salto abrupto de la señal de FID originado por el cambio de la corriente gaseosa (N_2 por O_2 al 5% en N_2), con el consiguiente inicio de la oxidación del hollín. Este aumento no está enmascarado por una reacción descontrolada, dado que en ese tipo de situaciones los perfiles son muy característicos, con un aumento y disminución posterior muy pronunciados de la velocidad de reacción [18]. Puede observarse que con el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ la combustión del hollín comienza en atmósfera inerte, lo que no ocurría en el soporte sin el promotor alcalino. Esto se tratará en detalle más adelante. Centrando la atención en la porción de curva que corresponde a condiciones isotérmicas se puede ver que la respuesta es muy diferente para las diferentes experiencias. En el caso en el que se cambia de gas al llegar a la temperatura final (**Figura 4.25A**), la señal de FID crece en condiciones isotérmicas, fenómeno que no ocurre cuando la mezcla catalizador:hollín ha permanecido un determinado tiempo a temperatura constante con N_2 (**Figura 4.25B**). Una posible explicación para este comportamiento es que en el primer caso las etapas de reacción que involucran a las especies de potasio u otros intermediarios se están desarrollando, mientras que en el segundo caso, el catalizador al permanecer un determinado tiempo a elevada temperatura ha logrado superar el período transiente, y las especies superficiales con elevada movilidad ya han logrado desarrollarse y alcanzar su estado más estable a esa temperatura.

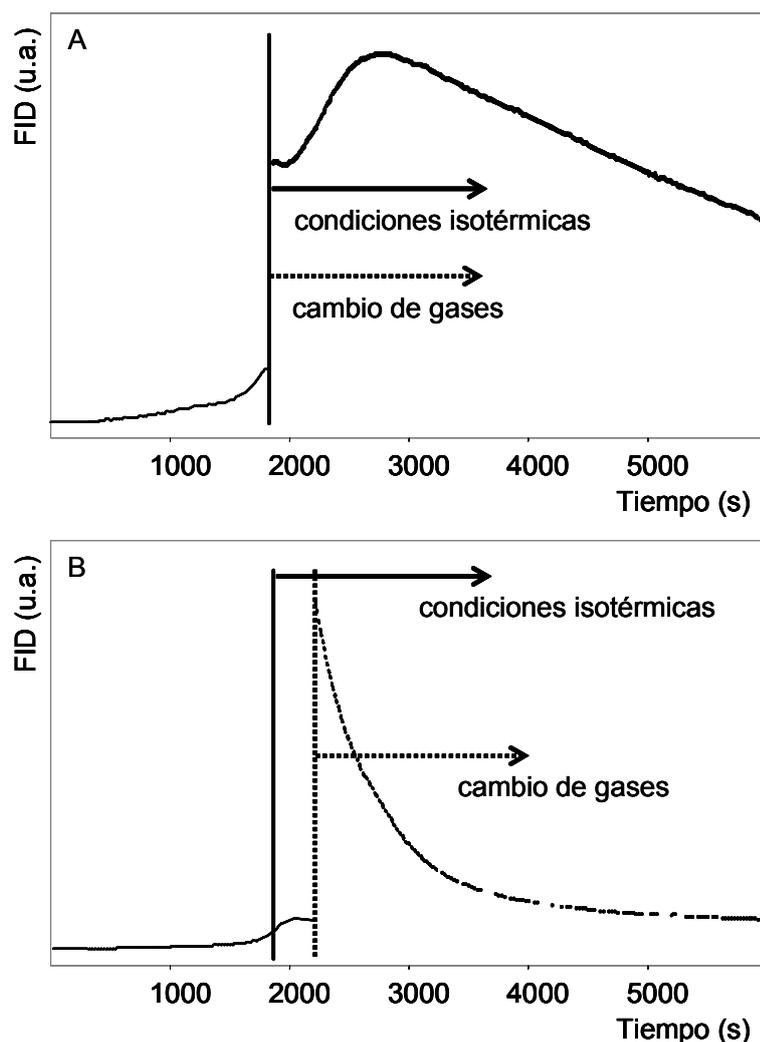


Figura 4.25: TPO realizados con calentamiento en inerte. (A) se cambió el gas inerte por el reactivo en el momento en el que se alcanzó 310°C, (B) el cambio de gases se realizó 5 minutos después de alcanzada la misma temperatura.

Esto estaría indicando que para los catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ los fenómenos difusivos serían responsables del crecimiento de la velocidad de reacción a temperatura constante. No debe perderse de vista que las reacciones químicas en las que se encuentra involucrado el potasio para formar las especies con elevada movilidad se encuentran íntimamente ligadas a estos fenómenos difusivos superficiales. Otra diferencia que se destaca es que el material carbonoso se agota más rápidamente para el caso en el que la muestra ha permanecido 5 minutos en N_2 a 310°C que en el caso en el que se realizó el cambio de gases inmediatamente después de alcanzada la misma temperatura, hecho que se evidencia por el valor de la señal de FID (observar los valores de la señal de FID para el valor de tiempo de 6000 segundos, remarcando que ambas figuras están en la misma escala de unidades arbitrarias).

Se realizaron experiencias similares a las de TPO, pero en lugar de emplear una atmósfera oxidante, se empleó una inerte (reducciones carbotérmicas). Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.26**.

Se puede ver que el catalizador que contiene potasio es capaz de quemar una fracción significativa del material carbonoso presente en la mezcla catalizador:hollín, el 37.6%. Esto no sucede cuando se emplea óxido de cerio puro, que sólo quema el 8.4% del material carbonoso, tal como se vio en el capítulo anterior. Esta habilidad que posee el catalizador dopado con el metal alcalino se debe a las reacciones en las cuales interviene el nitrato, en una secuencia como la descrita en la introducción, por las expresiones **Ec. 4.1 - Ec. 4.9** o **Ec. 4.10**. Debe considerarse también que en el transcurso de estas reacciones el potasio o algún compuesto intermediario que involucra al potasio, interaccione con el óxido de cerio tomando oxígeno de la red cristalina y generando mayor número de vacancias de oxígeno [3]. Por otro lado, cuando el CeO_2 es sometido a una atmósfera deficiente de oxígeno a elevadas temperaturas da varias fases de óxido de cerio del tipo CeO_{2-x} , donde x puede tomar valores entre 0 y 0,5 [19].

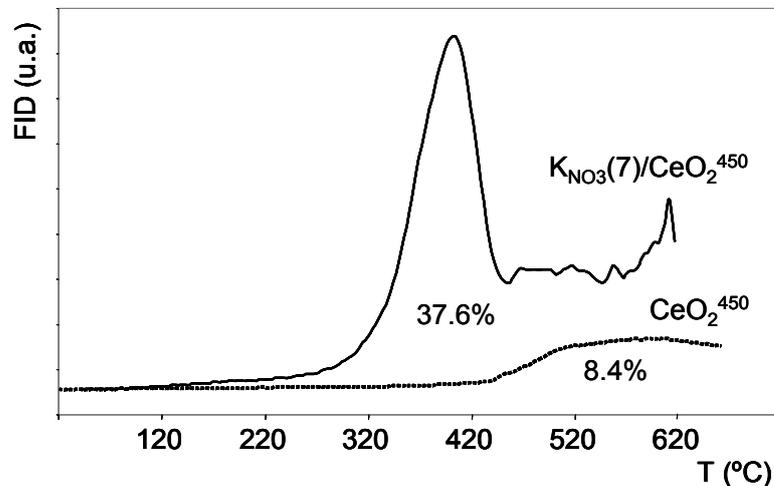


Figura 4.26: Calentamiento en N_2 a $12^\circ\text{C}/\text{min}$ de catalizadores de CeO_2^{450} y $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$.

A la mezcla catalizador:hollín que fue sometida a la reducción carbotérmica mostrada en la **Figura 4.26**, luego de dejarlo enfriar en atmósfera inerte, se le realizó un TPO convencional. El perfil correspondiente a este análisis se muestra en la **Figura 4.27**.

Con otra muestra de catalizador:hollín se realizó un calentamiento a $12^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 310°C , manteniendo esta temperatura constante por 40 minutos, siempre en atmósfera

inerte. Luego de enfriar el sistema (en atmósfera inerte) se realizó un TPO convencional empleando como gas carrier la mezcla oxidante O_2/N_2 . En la **Figura 4.27** se muestra también este perfil.

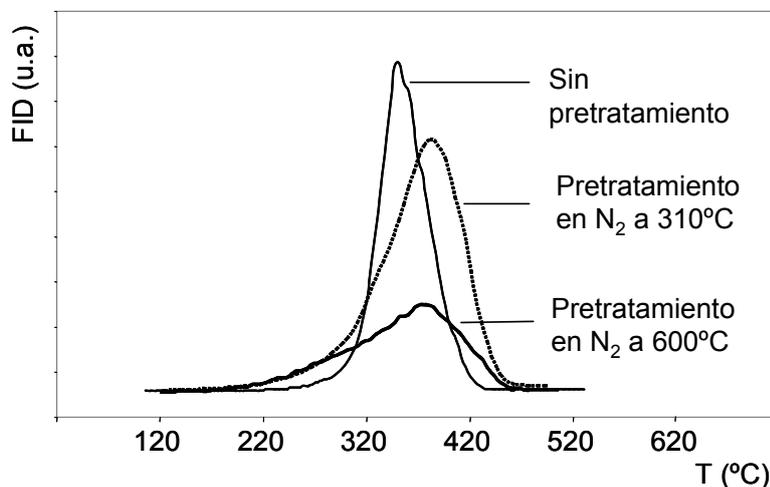


Figura 4.27: Perfiles de TPO para mezclas catalizador:hollín con $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$.

Se puede ver que para ambos casos en los que se realizó pretratamiento en N_2 , los perfiles de TPO cambian considerablemente con respecto al perfil obtenido en un TPO sin pretratamiento. La temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción se corre a valores más altos. Para el caso del TPO sin pretratamiento esta temperatura tiene un valor de $350^\circ C$, mientras que para los perfiles de TPO con pretratamiento en N_2 hasta $600^\circ C$ y $310^\circ C$ los valores de las temperaturas son 380 y $375^\circ C$ respectivamente. Este desplazamiento del perfil a mayores temperaturas se puede atribuir a que los materiales volátiles presentes en el hollín se han desorbido o quemado por el oxígeno que aporta el catalizador durante el pretratamiento. Sin embargo, es notable observar que la combustión se inicia a menores temperaturas en el caso de las mezclas catalizador:hollín que fueron pretratadas. Esto no se puede adjudicar solamente a la posible eliminación de los compuestos carbonosos más livianos durante el pretratamiento. Estos resultados son otra evidencia de que existen cambios en la morfología superficial del catalizador. Un posible mecanismo por el cual se producen los cambios observados en el perfil de TPO, es la formación de carbonatos superficiales durante la reducción carbotérmica, y la redistribución de los compuestos de potasio. Se mostrará más adelante que cuando la superficie es muy rica en carbonatos, el perfil de TPO se vuelve más ancho y menos definido.

Otro punto que se debe notar es que el área de la curva para el caso que se ha hecho pretratamiento en N_2 a $310^\circ C$ es mucho mayor que para el que ha sido pre-tratado a $600^\circ C$. Esta diferencia se debe a que durante el pretratamiento a mayor temperatura se ha logrado eliminar mayor cantidad de hollín.

4.3.5 Estabilidad de los catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

Con la finalidad de analizar la estabilidad del catalizador en ciclos sucesivos de reacción, se realizaron experiencias de TPO con mezclas de catalizador:hollín reutilizando el catalizador. Para esto, luego de realizar la experiencia de TPO se recuperó el catalizador y se lo empleó para realizar otra mezcla con hollín, la que fue analizada nuevamente mediante TPO, en un segundo ciclo de reacción. Este catalizador fue analizado en las diferentes etapas por FTIR.

En la **Figura 4.28** se muestran los perfiles de TPO obtenidos. En esta gráfica puede verse que en el segundo ciclo de combustión la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción prácticamente no sufre modificaciones, siendo aproximadamente $350^\circ C$ en ambos casos. Sin embargo el perfil para el segundo ciclo es notablemente más ancho y más bajo que el primero, iniciándose el fenómeno de combustión prácticamente $60^\circ C$ antes y culminando unos $40^\circ C$ por encima del primer ciclo. Este cambio en la forma del perfil de TPO se debe a que se han producido modificaciones en la superficie del catalizador.

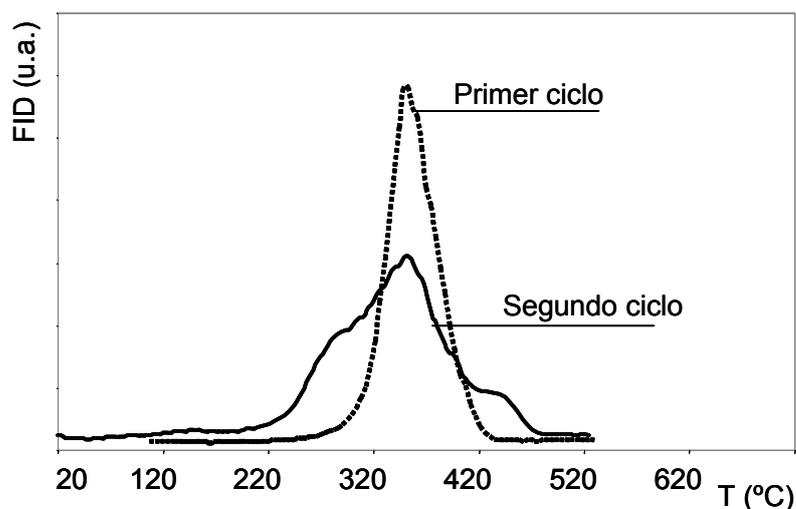


Figura 4.28: Perfiles de TPO para dos ciclos consecutivos de combustión.

Los análisis de estas muestras por FTIR se muestran en la **Figura 4.29**. Puede verse que después de la primera combustión se forman carbonatos, muy probablemente de potasio, a expensas del nitrato de potasio. Esto se pone de manifiesto por la aparición de las bandas correspondientes a especies carbonatos (\bullet , 1430, 1010, 840 y 705 cm^{-1}) [20] y disminución de la intensidad de la banda característica de los nitratos (\star , 1385 y 830 cm^{-1}) [21]. A 1272 cm^{-1} se puede ver la banda que se asigna a los nitritos adsorbidos (\odot). La banda ancha que se observa a 1640 cm^{-1} corresponde a la flexión del agua (\diamond) [22]. Las bandas pequeñas que se ven a 1125 y 885 cm^{-1} son correspondientes a los superóxidos (\blacklozenge) y peróxidos (\blacksquare) respectivamente [23-25].

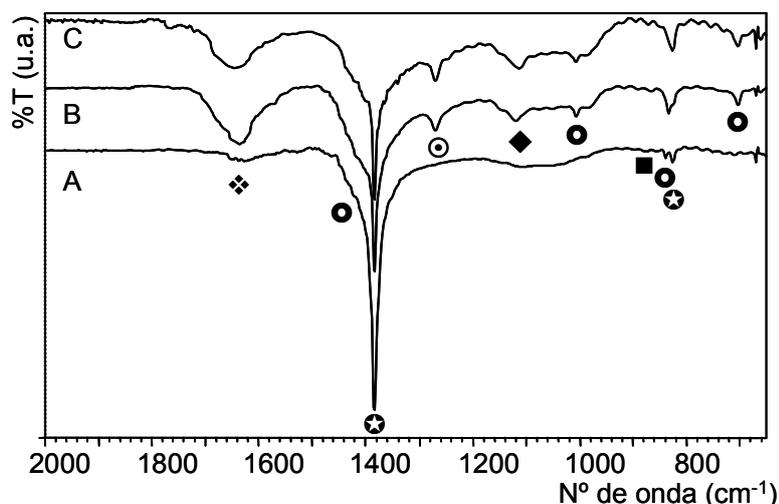


Figura 4.29: Espectros de FTIR para dos ciclos consecutivos de combustión. (A) catalizador fresco; (B) catalizador después del primer ciclo, (C) catalizador después del segundo ciclo. Agua (\diamond); carbonatos (\bullet); nitratos (\star); nitritos (\odot); superóxidos (\blacklozenge); peróxidos (\blacksquare).

Todo esto indica que la superficie del catalizador se va modificando durante la reacción, hasta alcanzar un estado estacionario con una cierta concentración de carbonatos, y especies tipo carbonato con el CO_2 quimisorbido en diferentes sitios del catalizador.

4.3.5.1 Ensayos de actividad a catalizadores $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{800}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Se analizó la estabilidad térmica del catalizador sometiéndolo a alta temperatura de calcinación, utilizando 800°C.

En la **Figura 4.30** se muestra el perfil de TPO obtenido con el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$. Se incluyen, con fines comparativos, los perfiles de TPO para los catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ y CeO_2^{800} .

Se puede observar que el catalizador calcinado a $800^\circ C$ es menos activo que el calcinado a $450^\circ C$. El valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción es de $385^\circ C$ para el primero mientras que para el segundo es de $350^\circ C$. Además del corrimiento del valor de esta temperatura se puede ver que la forma del perfil de TPO prácticamente es la misma que para el óxido de cerio calcinado a $800^\circ C$. Esto estaría poniendo en evidencia que se ha perdido potasio másico durante la calcinación a elevada temperatura. Esta pérdida de potasio se pudo corroborar analizando la cantidad presente en el catalizador mediante absorción atómica, luego de su disolución completa en medio ácido. El catalizador calcinado a $450^\circ C$ posee una cantidad de potasio igual a 6,09%, mientras que el catalizador calcinado a $800^\circ C$ sólo tiene un 3,85%. A pesar de que el catalizador calcinado a $800^\circ C$ posee una carga similar al catalizador preparado con 4% de potasio, los perfiles de TPO no son similares (ver perfil de TPO de $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$ en **Figura 4.5**). De modo que además de perderse potasio existen otras transformaciones que modifican la actividad, y muy probablemente esto sea consecuencia de la formación de carbonatos superficiales.

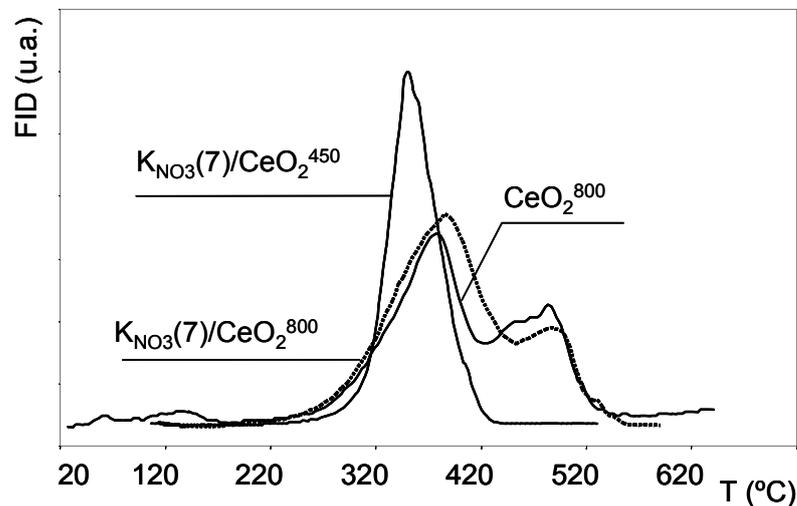


Figura 4.30: Comparación de perfiles de TPO de diferentes mezclas catalizador:hollín.

Al igual que con los catalizadores calcinados a $450^\circ C$, se analizó la actividad del $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$ mediante combustiones completas con diferentes velocidades de calentamiento. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.31**.

Comparando estos perfiles con los mostrados en la **Figura 4.6** correspondientes al catalizador calcinado a 450 °C, además de las diferencias ya discutidas, se puede ver que no se reproduce el mismo comportamiento. Es decir, el corrimiento de las temperaturas TM y TF no son notorios al menos para las experiencias realizadas con velocidades de calentamiento de 12 y 16°C/min.

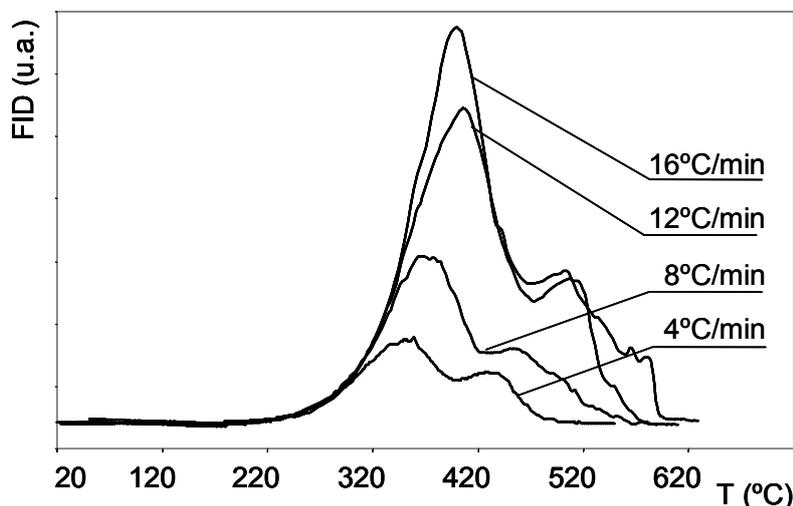


Figura 4.31: Perfiles de TPO para distintas velocidades de calentamiento.
Catalizador: $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{800}$.

Se realizaron análisis de TPO con velocidad de calentamiento de 12°C/min, y una vez alcanzada una determinada temperatura se mantuvo ésta constante. El valor de la temperatura que se mantiene constante se adoptó en función de los valores a los cuales se inicia la combustión y se registra la máxima velocidad de reacción. Por esta razón los valores que se adoptan en estas experiencias no son los mismos que se observan en la **Figura 4.18**. Los resultados obtenidos se ilustran en la **Figura 4.32**.

Se puede ver que cuando el catalizador es calcinado a 800°C ya no se observa el fenómeno que se aprecia para el catalizador calcinado a 450°C, es decir, la velocidad de reacción no aumenta en condiciones isotérmicas. Las causas por las que no se observa ese comportamiento, están relacionadas con los cambios superficiales ya discutidos. Es decir, con bajos contenidos de potasio (3,85%) el factor limitante se podría adjudicar a la escasa cantidad de sitios móviles. Por otra parte, esta pequeña cantidad de potasio podría favorecer la formación/migración de las especies oxigenadas en la superficie del óxido de cerio, razón por la cual en esta oportunidad no se puede observar el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante tal como fuera visto para el catalizador calcinado a 450°C.

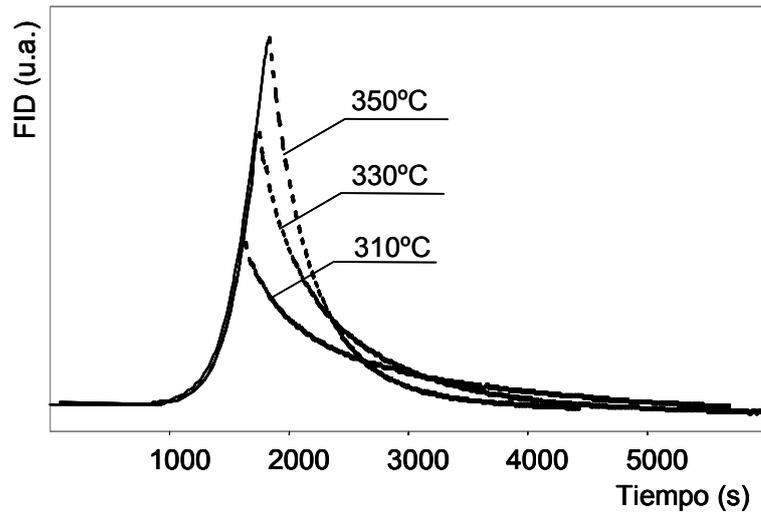


Figura 4.32: Combustiones parciales de mezclas catalizador:hollín a diferentes temperaturas. En línea continua calentamiento a 12°C/min; en línea de trazos condiciones isotérmicas. Catalizador: $KNO_3(7)/CeO_2^{800}$

4.3.5.2 Ensayos de caracterización al catalizador $KNO_3(7)/CeO_2^{800}$.

Para un mejor análisis comparativo en la **Figura 4.33** se muestran los espectros de FTIR para los catalizadores calcinados a 450°C y 800°C.

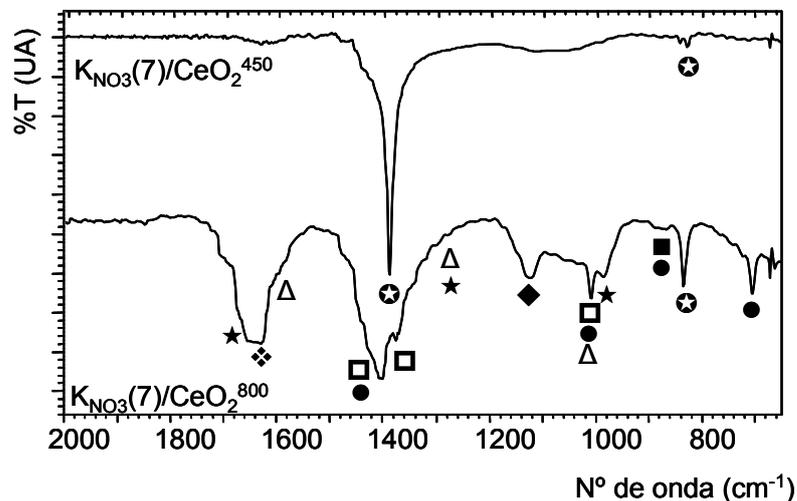


Figura 4.33: Espectros de IR para los catalizadores de $KNO_3(7)/CeO_2$ calcinados a 450 y 800°C. Agua (\diamond); especies carbonatas (\bullet); carbonatos bidentados tipo 2 (\star); carbonatos bidentados tipo 1 (Δ); carbonato de potasio másico (\circ); carbonatos monodentados (\square); nitratos (\oplus); superóxidos (\blacklozenge); peróxidos (\blacksquare)

El espectro IR de KNO_3/CeO_2^{800} presenta señales solapadas en el rango de 1700 – 1580 y 1480 - 1300 cm^{-1} y señales definidas a 1120, 1010, 982, 890, 834 y 710 cm^{-1} , mientras que el espectro de KNO_3/CeO_2^{450} sólo presenta la banda característica de los nitratos a

1385 y 830 cm^{-1} [21]. En principio no se ven señales asociadas a los NO_x adsorbidos, lo que es de esperar porque aunque se haya utilizado KNO_3 como precursor de potasio en la formulación del catalizador, los NO_3^- se descomponen a temperaturas superiores a 700°C [21].

La señal a 1650 cm^{-1} corresponde al H_2O fisisorbida en la superficie (\blacklozenge) [22], mientras que señales a 1125 y 890 cm^{-1} se atribuyen a superóxido (\blacklozenge) y peróxidos (\blacksquare) respectivamente [23-25]. Estas dos especies de oxígenos superficiales son características de la superficie de CeO_2 . Por otro lado, las señales restantes indican la existencia de diferentes especies carbonatos adsorbidos como también de K_2CO_3 másico [20].

- K_2CO_3 másico (\blacksquare): $1490, 1370, 870, 834$ y 710 cm^{-1} .
- Carbonatos monodentados (\square): $1450, 1375$ y 1010 cm^{-1} .
- Carbonatos bidentados tipo 1 (\odot): $1580, 1280$ y 1010 cm^{-1} .
- Carbonatos bidentados tipo 2 (\star): $1680, 1280$ y 980 cm^{-1} .

Tanto el Ce como el K presentes en la superficie del catalizador, pueden actuar como sitio para la formación de las especies carbonatos, lo que conduce a la existencia de diferentes formas de dentación de estas especies con la superficie, como los monodentados y distintos tipos de bidentados. Más aun, dependiendo del tipo de sitio, las bandas vibracionales presentan diferencias en el valor del número de ondas, lo que dificulta la asignación específica [20].

En la **Figura 4.34** se muestra el difractograma obtenido para el catalizador calcinado a 800°C .

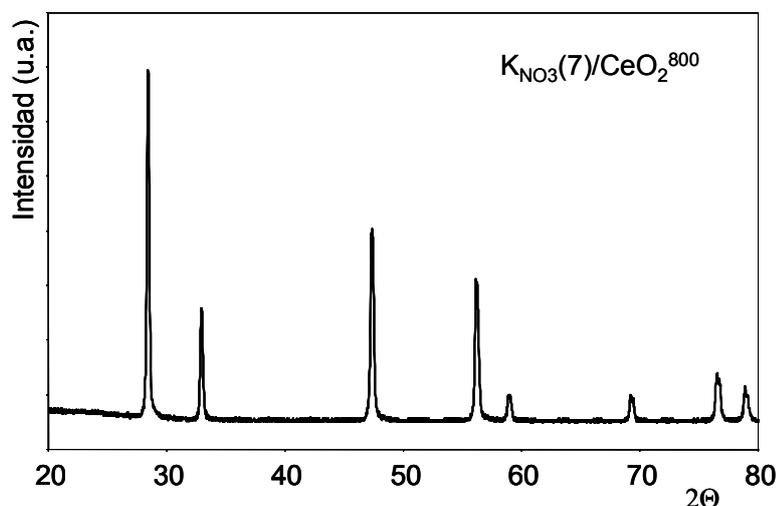


Figura 4.34: Difractograma para el catalizador calcinado a 800°C .

No se aprecian mayores diferencias en los difractogramas de los catalizadores calcinados a las diferentes temperaturas, el tamaño de cristal para el caso en el que el catalizador fue calcinado a 800°C es de 343 Å. En la **Tabla 4.2** se había visto que para el catalizador calcinado a 450°C (con 7% de potasio) el tamaño de cristal es de 362 Å. Estos resultados estarían poniendo de manifiesto que el óxido de cerio posee una buena estabilidad térmica debido a que no se han observado fenómenos de sinterización.

Los espectros de XPS para el catalizador calcinado a 800°C se muestran en la **Figura 4.35**. Se han analizado los rangos de energía de enlace de Ce 3d, O 1s y C 1s – K 2p. Para un mejor análisis comparativo se vuelven a mostrar los espectros correspondientes al catalizador calcinado a 450°C.

En la **Figura 4.35** correspondientes a las energías de enlace de C 1s – K 2p se puede ver claramente como se produce un enriquecimiento superficial de potasio en el catalizador calcinado a 800°C. Los picos correspondientes al K 2p_{1/2} y K 2p_{3/2} son mucho más intensos para el catalizador calcinado a 800°C que para el calcinado a 450°C. Por otro lado, en el primero se pueden identificar carbonatos, que no aparecen en el segundo. Esta observación está de acuerdo con lo que se había encontrado mediante FTIR, y por tanto da soporte adicional a lo ya discutido, es decir aunque se haya perdido potasio másico durante el proceso de calcinación a 800°C, la poca cantidad que queda se encuentra preferentemente sobre la superficie del catalizador.

Observando los rangos de energía de enlace correspondientes al O 1s se puede ver que el catalizador calcinado a 800°C posee una mayor cantidad de oxígeno superficial que el catalizador calcinado a 450°C. Este enriquecimiento en oxígeno se puede atribuir a las especies peróxido y superóxido que han sido identificadas en los FTIR mostrados anteriormente.

En la **Tabla 4.4** se muestran las relaciones atómicas superficiales calculadas a partir de los espectros de XPS mostrados en la **Figura 4.35**.

Tabla 4.4: Relaciones atómicas superficiales para los catalizadores calcinados a 450°C y 800°C

	Ce^{3+}/Ce_T	K/Ce	O/Ce	% O_{ads}/O_T
$K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$	3.05	0.16	1.91	40.80
$K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$	9.40	1.46	3.59	65.80

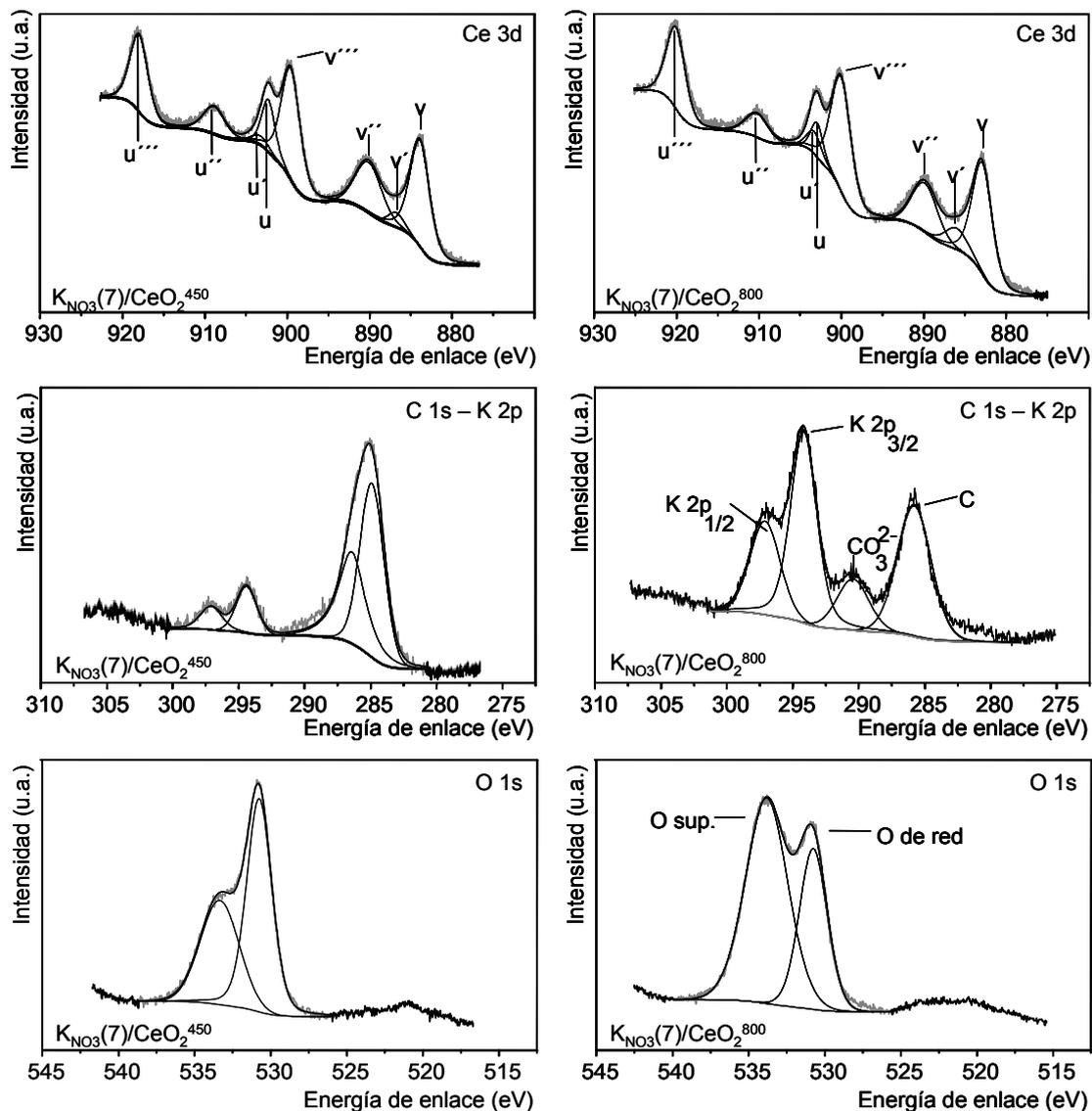


Figura 4.35: Espectros de XPS para los catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2$ calcinado a 450°C y 800°C.

En la tabla puede verse con mayor claridad el aumento de la concentración superficial de cerio reducido (Ce^{3+}). Este aumento de concentración posiblemente refleje un aumento en el número de vacancias de oxígeno. Esto se puede inferir del hecho de que hay mayor cantidad de cerio reducido y la estructura cristalina del óxido de cerio no ha cambiado, tal como se pudo ver en el difractograma de la **Figura 4.34**.

Observando la relación potasio/cerio se puede ver un gran enriquecimiento superficial, a pesar que anteriormente mediante análisis químico se había visto que se pierde potasio másico. Esto significa que al aumentar la temperatura de calcinación, los cristales de las

especies de potasio se dispersen sobre la superficie de manera tal que quedan expuestos un mayor número de átomos de potasio.

Finalmente, los valores de las relaciones de oxígeno/cerio y porcentaje de oxígeno adsorbido sobre oxígeno total aumentan al elevar la temperatura de calcinación. Esta mayor cantidad de oxígeno superficial puede ser atribuida a la mayor cantidad de carbonatos superficiales. La mayor cantidad de superóxidos y peróxidos podría tener también un efecto en el aumento de esta relación.

Se tomaron micrografías a muestras de catalizador:hollín con combustiones parciales. Las imágenes se muestran en la **Figura 4.36**.

Comparando las micrografías que se muestran en la **Figura 4.15B** y **Figura 4.36A** se puede apreciar claramente un cambio en la morfología de la superficie. En el catalizador calcinado a $450^\circ C$ la estructura de la superficie se presenta de manera más homogénea, mientras que para el catalizador calcinado a $800^\circ C$ se ven zonas con diferentes texturas. Posiblemente este cambio sea debido a la pérdida del nitrato de potasio durante la calcinación.

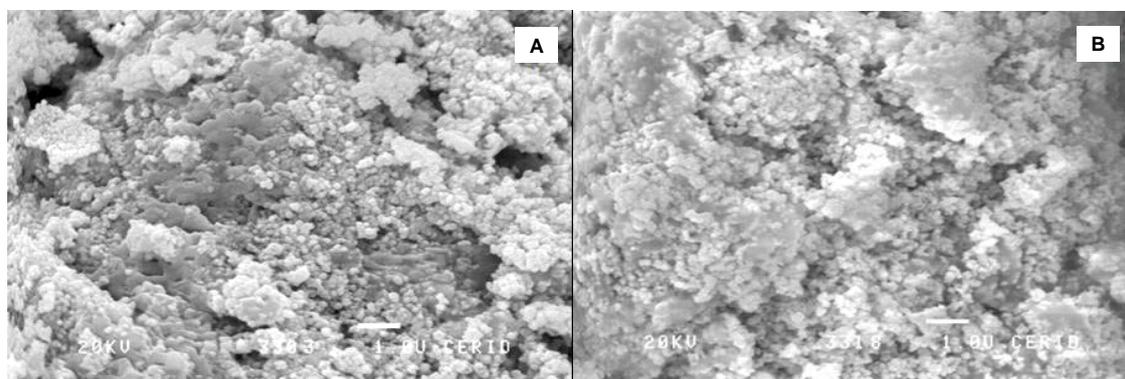


Figura 4.36: Micrografías de SEM tomadas al catalizador $KNO_3(7)/CeO_2^{800}$ (A) y mezcla catalizador hollín con combustión parcial a $315^\circ C$ (B).

En la **Figura 4.36B** se muestra una combustión parcial a $315^\circ C$. En este caso, con este catalizador no ha sido posible poner en evidencia los fenómenos difusivos de las especies de potasio, tal como fue hecho con el catalizador calcinado a $450^\circ C$ (**Figura 4.22C-F**). Es más, las micrografías tomadas a diferentes temperaturas son todas similares a la mostrada, razón por la cual se han omitido.

4.3.6 Ensayos de actividad a catalizadores $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en distintas proporciones.

Se realizaron experiencias con mezclas de catalizador:hollín en proporciones 30:1, 40:1 y 50:1 para corroborar que los fenómenos que se observan para la relación 20:1 no dependen de la cantidad de hollín.

Los perfiles de TPO completos arrojaron resultados similares a los reportados por Peralta y cols. [18], encontrándose que la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción no sufre variaciones significativas. En la **Figura 4.37** se muestran los resultados obtenidos.

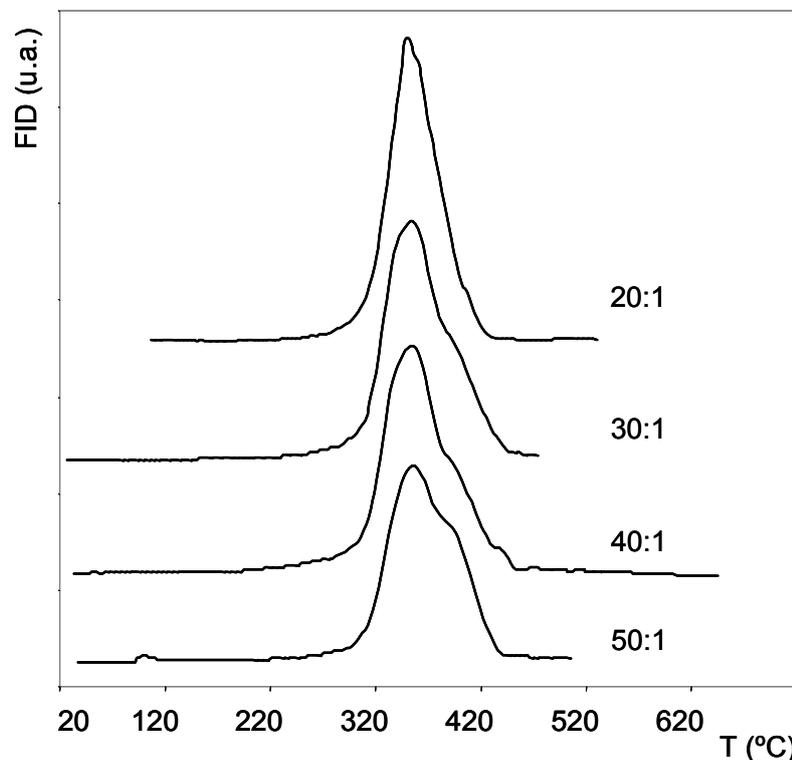


Figura 4.37: Perfiles de TPO para mezclas hollín:catalizador con distintas proporciones.

Las experiencias se realizaron cargando siempre la misma cantidad de hollín, es decir que cuanto mayor es la relación hollín:catalizador se ha cargado mayor cantidad de mezcla en la celda de TPO.

Los resultados de las combustiones parciales se muestran en la **Figura 4.38**. Se puede ver que la velocidad de reacción aumenta en condiciones isotérmicas para las diferentes

relaciones de catalizador:hollín. Estos resultados demuestran por un lado que estos fenómenos son independientes de la cantidad de hollín que se encuentra sobre el catalizador, y por lo tanto se pueden atribuir a variaciones en la concentración de las diferentes especies superficiales presentes en el catalizador. Por otra parte se descartan también los fenómenos de limitaciones por transferencia de masa.

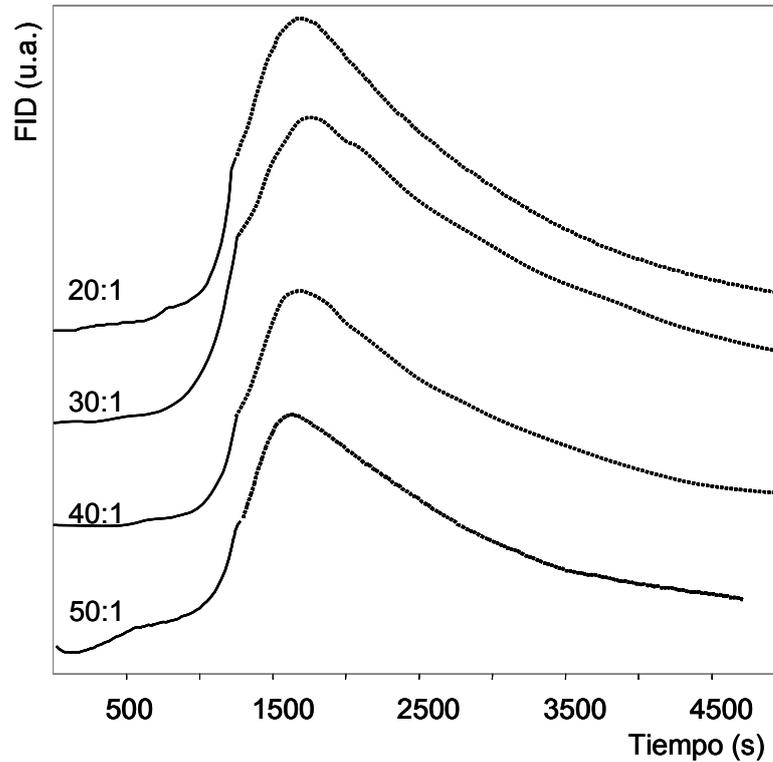


Figura 4.38: Combustiones parciales hasta 310°C para mezclas catalizador:hollín en diferentes proporciones. En línea continua calentamiento a 12°C/min, en línea de puntos condiciones isotérmicas.

4.3.7 Ensayos de actividad a catalizadores $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.

Se ha analizado la manera en la que el tipo de contacto entre el hollín y el catalizador influye sobre la cinética de oxidación catalítica. Existe una gran cantidad de trabajos que abordan este problema [26-32]. Básicamente todos ellos coinciden en que la combustión se produce a mayores temperaturas para contacto flojo que para contacto íntimo. En la **Figura 4.39** se muestran los perfiles de TPO para las mezclas en contacto íntimo y en contacto flojo.

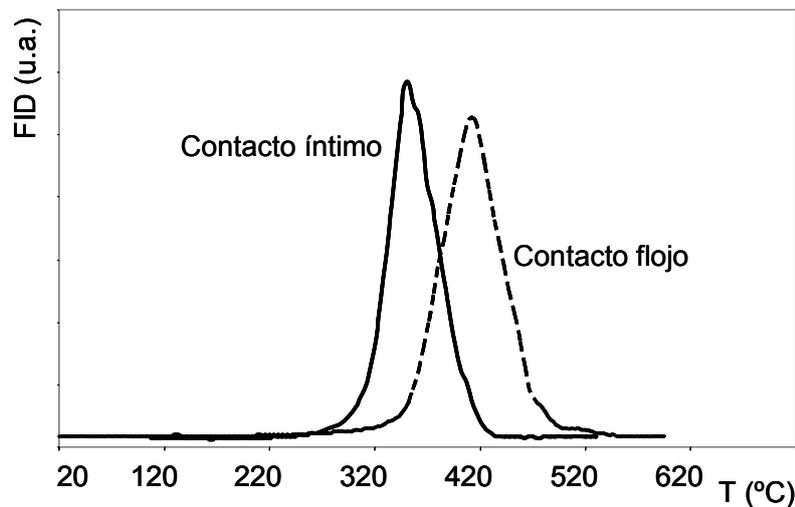


Figura 4.39: Comparación de perfiles de TPO con mezclas catalizador:hollín con diferentes tipos de contacto. Catalizador: $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$.

Se observan dos variaciones del perfil de TPO. Por un lado, un corrimiento del valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, lo que es coincidente con la información encontrada en bibliografía. Por otro lado, se puede ver que el perfil de TPO es un poco más ancho en condiciones de contacto flojo que para contacto íntimo. Como ya se discutió en el capítulo anterior, en el contacto flojo el material particulado se encuentra 'más alejado' del catalizador, en otras palabras, existe menor cantidad de puntos de contacto entre el hollín y el catalizador. Esta menor cantidad de puntos de contacto se ve traducida en un corrimiento en el perfil de TPO a mayores temperaturas y al ensanchamiento del perfil de TPO.

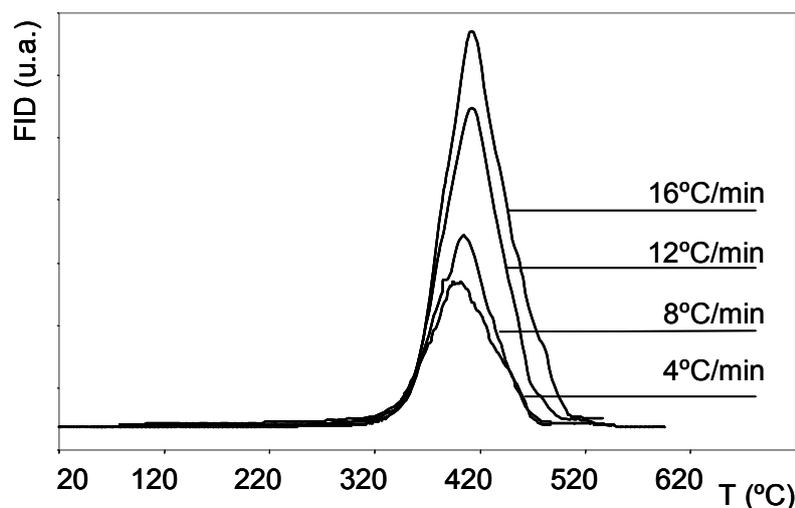


Figura 4.40: TPO a diferentes velocidades de calentamiento. Catalizador: $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$. Mezcla en contacto flojo.

En la **Figura 4.40** se muestran los perfiles de TPO obtenidos con diferentes velocidades de calentamiento. En la misma gráfica se puede ver como se reproduce el comportamiento visualizado anteriormente para el contacto íntimo (**Figura 4.6**), estando obviamente los perfiles desplazados a temperaturas más elevadas.

Con las mezclas catalizador:hollín en contacto flojo, también se hicieron experiencias de combustiones parciales. En la **Figura 4.41** se puede ver que el comportamiento observado para la mezcla en contacto íntimo, sigue ocurriendo en contacto flojo, esto es, se puede ver que cuando la temperatura se mantiene constante a $330^\circ C$ la velocidad de reacción aumenta en condiciones isotérmicas, y para temperaturas mayores (350 y $370^\circ C$) la respuesta del sistema es similar a una cinética de primer orden, es decir, la velocidad de reacción cae exponencialmente cuando se alcanza el régimen isotérmico.

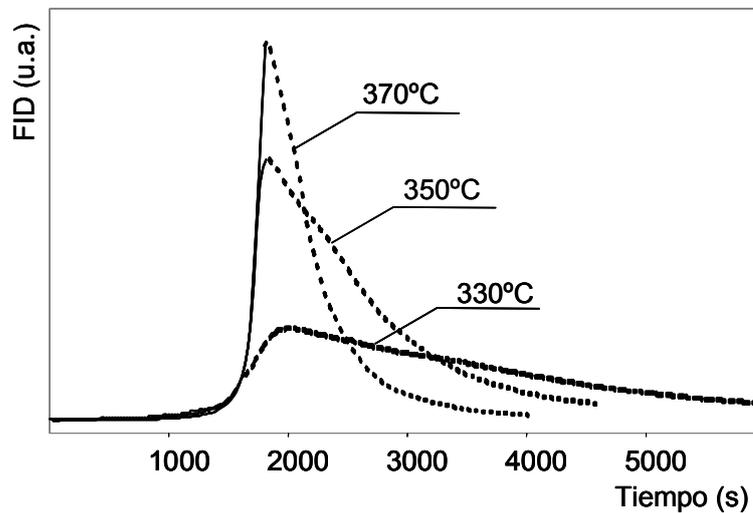


Figura 4.41: Combustiones parciales. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en línea de trazos condiciones isotérmicas a la temperatura indicada.

De los resultados anteriores y comparando los mismos con los obtenidos en el capítulo anterior, se puede decir entonces que el fenómeno del aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante es atribuible sólo al catalizador, es decir no depende del hollín y del modo en que éste interaccione con el catalizador. Otra evidencia de que este tipo de fenómeno no se puede atribuir al hollín, es el resultado mostrado en el capítulo anterior, donde se mostró que con CeO_2 el fenómeno aparece alrededor de los $420^\circ C$, mientras que si el potasio está presente, se pueden observar los mismos fenómenos alrededor de $320^\circ C$, es decir con $100^\circ C$ de diferencia entre un catalizador y otro.

4.3.8 Catalizadores promovidos con bario: $K_{NO_3}(7)Ba(x)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo

Como se había mencionado en la introducción de este capítulo, el bario se introduce en la formulación del catalizador con el fin de eliminar el otro principal contaminante de los motores diesel, los óxidos de nitrógeno. En este trabajo, el agregado de diferentes cantidades de bario (10, 16 y 22% con respecto al cerio) se hizo sólo con fines de observar si este metal introduce cambios en el comportamiento del catalizador, específicamente sobre los fenómenos que se observaron con el catalizador con 7% de potasio, respecto de los comportamientos transientes en la velocidad de reacción.

En la **Figura 4.42** se muestran los perfiles de TPO obtenidos con diferentes cargas de bario.

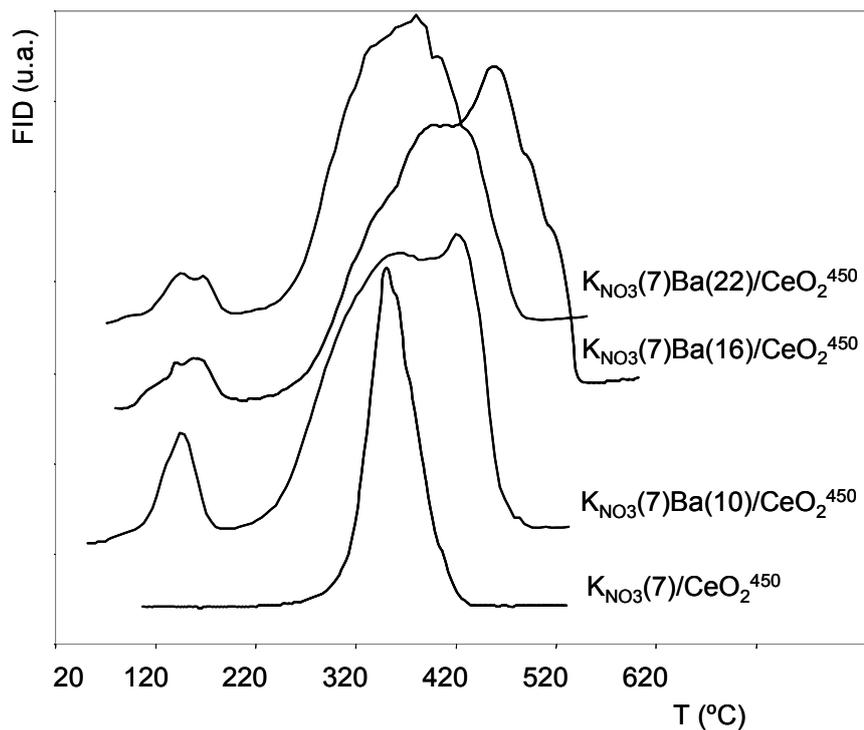


Figura 4.42: TPO para catalizadores con diferentes cargas de bario e igual carga de potasio.

Se muestra también el perfil de TPO para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ sin bario. Lo más evidente que se puede observar es que para todos los catalizadores que contienen bario en su formulación, los perfiles de TPO son notablemente más anchos que el

correspondiente sin bario. Otra cosa que se puede observar, es que si bien los picos de los perfiles para los catalizadores con bario no son tan definidos como el del perfil del catalizador que contiene sólo potasio, la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción es mayor en los primeros, pero notablemente la combustión se inicia antes con los catalizadores bimetálicos.

Estos resultados estarían poniendo en evidencia que el mecanismo mediante el cual se produce la combustión catalítica de hollín, cambia cuando se agrega bario a los catalizadores de potasio soportado sobre óxido de cerio. Posiblemente una de las causas puede ser que existe un mayor cubrimiento del soporte, y que las funciones redox del óxido de cerio no estén totalmente disponibles.

Se realizaron también experiencias de combustiones parciales, cuyos resultados se muestran en la **Figura 4.43**.

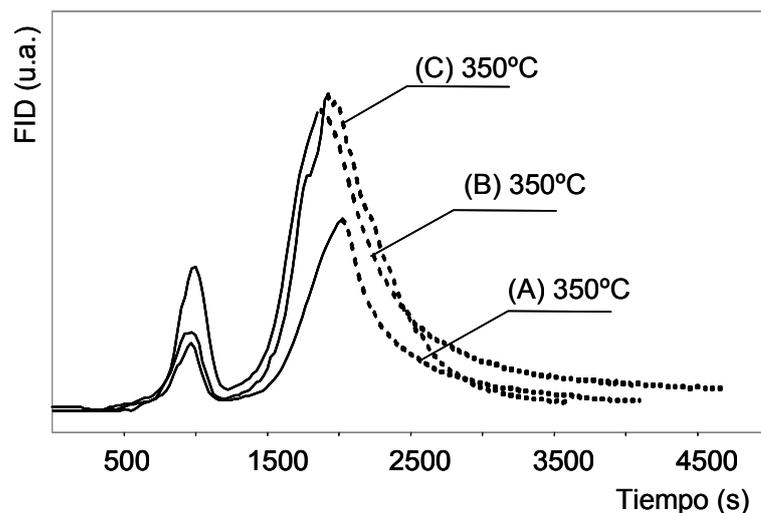


Figura 4.43: Combustiones parciales con diferentes catalizadores.

En línea continua, calentamiento a $12^{\circ}C$,

en línea de puntos condiciones isotérmicas a la temperatura indicada.

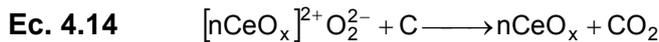
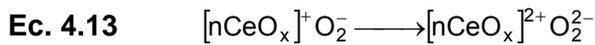
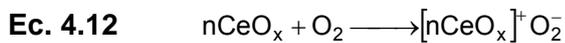
(A) $K_{NO_3}(7)Ba(10)/CeO_2^{450}$; (B) $K_{NO_3}(7)Ba(16)/CeO_2^{450}$; (C) $K_{NO_3}(7)Ba(22)/CeO_2^{450}$.

Además de las experiencias que se visualizan, se realizaron combustiones parciales a otras temperaturas (no mostradas). En ninguna de las experiencias hechas se pudo ver el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante, esto estaría confirmando lo que se había escrito más arriba, el agregado de bario a la formulación del catalizador modifica el mecanismo de reacción de combustión catalítica de hollín, fundamentalmente cambiando las velocidades relativas de las distintas etapas de la reacción.

4.3.9 Formulación del modelo cinético para los catalizadores $K_{NO_3(x)}/CeO_2^{450}$.

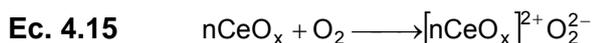
Para la elaboración del modelo cinético se tomó como punto de partida lo que se había encontrado previamente para el óxido de cerio. Esto se fundamenta en que la principal diferencia observada es que los catalizadores con potasio muestran los perfiles de combustión a mucha menor temperatura que en el caso del óxido de cerio puro.

Las expresiones del modelo cinético 'simplificado' que se encontraron para la combustión catalítica con óxido de cerio son:

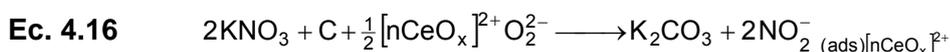


No debe olvidarse que además de estas etapas se encuentran implícitas las etapas de difusión superficial de vacancias de oxígeno.

Conjuntamente con estas expresiones, se deben considerar todas las etapas que involucran al potasio (o nitrato de potasio). Como se mencionó en la introducción de este capítulo, el potasio puede participar durante la combustión catalítica de hollín mediante la formación de especies con elevada movilidad, formando carbonatos o aumentando la cantidad de vacancias de oxígeno en la red cristalina del óxido de cerio. Al aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno en la red cristalina, se puede suponer entonces que los fenómenos difusivos de cargas electrónicas se ven muy favorecidos, por lo tanto en lugar de considerar las expresiones dadas en las **Ec. 4.12** y **Ec. 4.13** se considerará:



Las etapas que involucran explícitamente al potasio son las que se detallan a continuación:



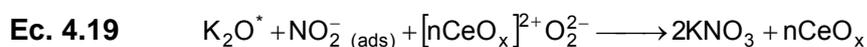
En la **Ec. 4.16** se ha considerado la formación del carbonato de potasio a expensas del nitrato del metal alcalino y hollín. Según la evidencia experimental se considera además que los nitratos se descomponen a nitritos quedando éstos adsorbidos sobre la superficie del catalizador, no formándose por lo tanto los óxidos de nitrógeno como se planteara en la **Ec. 4.5**.



En esta etapa (**Ec. 4.17**) se considera la descomposición del carbonato de potasio en óxido de potasio y dióxido de carbono que se libera en forma gaseosa. Se propone que es el óxido de potasio la especie que posee elevada movilidad y además la que tiene la capacidad de aumentar las vacancias de oxígeno sobre el óxido de cerio. Se la ha considerado reversible debido a que se posee evidencia experimental obtenida con los pulsos de alta frecuencia de dióxido de carbono, (ver **Figura 4.16**) de que éste interacciona de manera reversible con el catalizador a temperaturas cercanas a la cual se conduce la combustión.



En la **Ec. 4.18** se representa la etapa donde el óxido de potasio difunde superficialmente. Con K_2O^* se representa a la molécula de óxido de potasio que se encuentra en el sitio adecuado para volver a formar el nitrato de potasio según la **Ec. 4.19**. Esta migración superficial de especies de potasio ha sido puesta en evidencia mediante los estudios de EDX como fue previamente discutido.

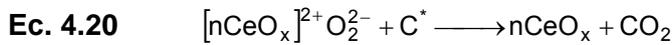


Finalmente, se muestra en la **Ec. 4.19** la etapa mediante la cual se vuelve a formar el nitrato de potasio a partir del óxido de potasio, los nitritos adsorbidos y los iones peróxidos que se encuentran sobre el óxido de cerio.

Debido a los diferentes comportamientos que se han observado con los catalizadores cuando se varió la cantidad de potasio (4, 7, 10 y 14%), se plantean dos alternativas posibles. Para bajas concentraciones de potasio (4%) la reacción dada en **Ec. 4.14** se ve

favorecida frente a las **Ec. 4.16-Ec. 4.19**, ya que como se mencionó anteriormente, cuando hay poca cantidad de potasio se ve principalmente favorecida la formación de vacancias de oxígeno sobre la superficie del catalizador. En cambio cuando la cantidad de potasio comienza a aumentar (7, 10 y 14%), la secuencia de etapas dadas en **Ec. 4.16-Ec. 4.19** se ven más favorecidas que la combustión del hollín con los iones peróxidos (**Ec. 4.14**). Sin embargo, cuando la cantidad de potasio es muy elevada (10 y 14%) el acceso del oxígeno molecular a la superficie del óxido de cerio se encuentra restringido y es la etapa dada en la **Ec. 4.15** la que domina el mecanismo de reacción.

En el capítulo anterior se había propuesto que existían dos tipos de carbono, uno ubicado en la interfase sólido-sólido (carbono en contacto con el catalizador) y otro ubicado en la interfase sólido-gas (carbono que no está en contacto con el catalizador). También se había propuesto que los iones peróxidos llegaban al primer tipo de carbón mediante fenómenos difusivos superficiales y al último lo hacían mediante spill-over. En principio no existen razones para introducir modificaciones en estas etapas, por lo que se supondrá que se siguen dando, al menos para el catalizador preparado con 4% de potasio. Entonces además de la **Ec. 4.14** se debe considerar:



Nuevamente, con la expresión dada en la **Ec. 4.21** se representa la conversión de un tipo de carbono en otro, por la cual el carbono que está en la interfase sólido-gas puede pasar a ocupar un lugar en la interfase sólido-sólido.

De esta manera, las expresiones cinéticas para elaborar el modelo cuando se emplea el catalizador con 4% de potasio es:

$$\text{Ec. 4.22} \quad \frac{\partial [n\text{CeO}_x]}{\partial t} = -k_{15} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} + k_{14} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] + k_{20} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.23} \quad \frac{\partial [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-}}{\partial t} = k_{15} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} - k_{14} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] - k_{20} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.24} \quad \frac{\partial [\text{C}]}{\partial t} = -k_{14} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] + k_{21} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.25} \quad \frac{\partial [\text{C}^*]}{\partial t} = -k_{20} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+} \text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*] - k_{21} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.26} \quad F_{CO_2} = w_c \cdot \left\{ k_{14} \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} \cdot [C] + k_{20} \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} \cdot [C^*] \right\}$$

Y las expresiones cinéticas correspondientes a cargas mayores de potasio (7, 10 y 14%) son:

$$\text{Ec. 4.27} \quad \frac{\partial [nCeO_x]}{\partial t} = -k_{15} \cdot [CeO_x] \cdot P_{O_2} + k_{19} \cdot [K_2O^*] \cdot [NO_2^-]^2 \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

Ec. 4.28

$$\frac{\partial [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}}{\partial t} = k_{15} \cdot [CeO_x] \cdot P_{O_2} - \frac{1}{2} k_{16} \cdot [KNO_3]^2 \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} - k_{19} \cdot [K_2O^*] \cdot [NO_2^-]^2 \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

$$\text{Ec. 4.29} \quad \frac{\partial [KNO_3]}{\partial t} = -2 \cdot k_{16} \cdot [KNO_3]^2 \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} + 2 \cdot k_{19} \cdot [K_2O^*] \cdot [NO_2^-]^2 \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

$$\text{Ec. 4.30} \quad \frac{\partial [C]}{\partial t} = -k_{16} \cdot [KNO_3]^2 \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

$$\text{Ec. 4.31} \quad \frac{\partial [K_2CO_3]}{\partial t} = k_{16} \cdot [KNO_3]^2 \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} - k_{17} \cdot \left\{ [K_2CO_3] - \exp\left[\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right] \cdot [K_2O] \cdot P_{CO_2} \right\}$$

$$\text{Ec. 4.32} \quad \frac{\partial [NO_2^-]}{\partial t} = 2 \cdot k_{16} \cdot [KNO_3]^2 \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-} - 2 \cdot k_{19} \cdot [K_2O^*] \cdot [NO_2^-]^2 \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

$$\text{Ec. 4.33} \quad \frac{\partial [K_2O]}{\partial t} = k_{17} \cdot \left\{ [K_2CO_3] - \exp\left[\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right] \cdot [K_2O] \cdot P_{CO_2} \right\} - k_{19} \cdot [K_2O^*] \cdot [NO_2^-]^2 \cdot [CeO_x]^{2+} \cdot O_2^{2-}$$

$$\text{Ec. 4.34} \quad F_{CO_2} = w_c \cdot k_{17} \cdot \left\{ [K_2CO_3] - \exp\left[\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right] \cdot [K_2O] \cdot P_{CO_2} \right\}$$

en donde con [i] se simbolizan las concentraciones de las diferentes especies en mol/g, t es el tiempo en segundos, k_{ii} son las constantes de velocidad, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno, F_{CO_2} es el caudal molar de dióxido de carbono en mol/s, w_c es la masa de mezcla catalizador:hollín en gramos.

4.3.9.1 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $KNO_3(4)/CeO_2^{450}$.

Asumiendo que las constantes de velocidad de reacción están dadas por la ley de Arrhenius, entonces los parámetros del mecanismo que se detalla en las **Ec. 4.22 - Ec. 4.26** son: A_{14} , E_{14} , A_{15} , E_{15} , A_{20} , E_{20} , A_{21} , E_{21} , C_0 , C_0^* . De estos diez parámetros se dejarán libres sólo a cuatro de ellos, los seis restantes se tomarán iguales a los encontrados para el caso en el que se ha empleado óxido de cerio y que fueron calculados en el capítulo anterior. Esto se hace así porque en principio no deberían existir modificaciones en el

modo en el que los peróxidos interactúan con el hollín (ya sea mediante difusión superficial o spill-over) y tampoco debería existir diferencias en la manera en que un tipo de carbono se convierte en otro. Entonces los parámetros que se dejan variables son los que corresponde a la etapa de la formación de los iones peróxidos y las concentraciones de los dos tipos de carbono.

Como primera instancia se calculan los valores de energía de activación globales. Para esto se realizaron combustiones isotérmicas a diferentes temperaturas. Las curvas de conversión en función del tiempo se muestran en la **Figura 4.44**. Se puede ver claramente como a medida que aumenta la temperatura del ensayo, la combustión se completa en menor tiempo.

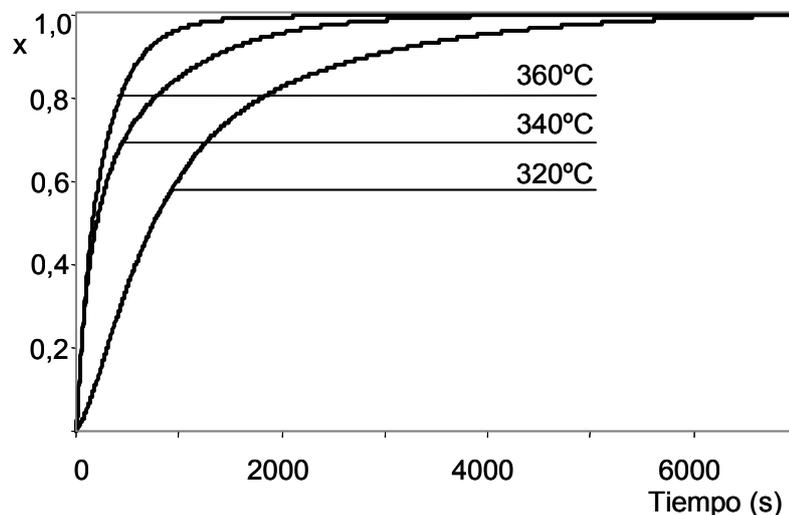


Figura 4.44: Curvas de conversión en función del tiempo para diferentes temperaturas empleando catalizador $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$.

Siguiendo el desarrollo que se ha hecho en el capítulo anterior cuando se analizó este mismo tipo de experiencias, se calcularon los valores de energía de activación globales para diferentes grados de conversión. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.5**.

Se puede ver que los valores de E no varían mucho, a diferencia de lo que se había observado para el caso del óxido de cerio sin precursores. Este hecho hace pensar que durante el transcurso de la reacción las etapas controlantes no se modifican, es decir que los fenómenos que gobiernan la reacción son siempre los mismos durante todo el transcurso de la combustión.

Tabla 4.5: Valores estimados de E globales calculados a partir de las experiencias mostradas en la **Figura 4.44**.

x	E (Kcal·mol ⁻¹)
0,1	32,37
0,2	27,83
0,3	27,62
0,4	27,31
0,5	25,99
0,6	24,75
0,7	24,67
0,8	28,40
0,9	29,58

Los valores de E que se encontraron en la bibliografía se detallan en la **Tabla 4.6**. Estos valores son muy variables de acuerdo con el catalizador que se ha empleado. Comparando los valores reportados en la **Tabla 4.5** y **Tabla 4.6** se puede ver que los valores obtenidos son acordes con los encontrados en la bibliografía.

Tabla 4.6: Valores de E globales reportados en bibliografía para la combustión catalítica de hollín.

Material	Catalizador	E (Kcal/mol)	Referencia
hollín	K(20)/CeO ₂	28,18	[4]
	K(20)/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	28,90	[4]
	K(20)/ZrO ₂	28,42	[4]
	Pt(0.4)/CeZrO ₂	27,23	[33]
	Fe ₂ O ₃	18,63	[34]
	La ₂ O ₃	37,98	[35]
	Al ₂ O ₃	39,41	[35]
	Cu/V/K/Al ₂ O ₃	23,6	[36]
	perovskita	30,87	[37]
carbón amorfo	Cu/V/K/Al ₂ O ₃	17,90	[36]
		16,96	[38]

En la **Figura 4.45** se muestra la curva de ajuste de la regresión de los datos experimentales correspondientes a un TPO realizado con una velocidad de calentamiento de 12°C/min.

Se puede ver que la curva de ajuste es muy buena, reproduciendo incluso la 'cola' del perfil de TPO a pesar de que se han dejado variables pocos parámetros. En la **Tabla 4.7** se listan los valores estimados.

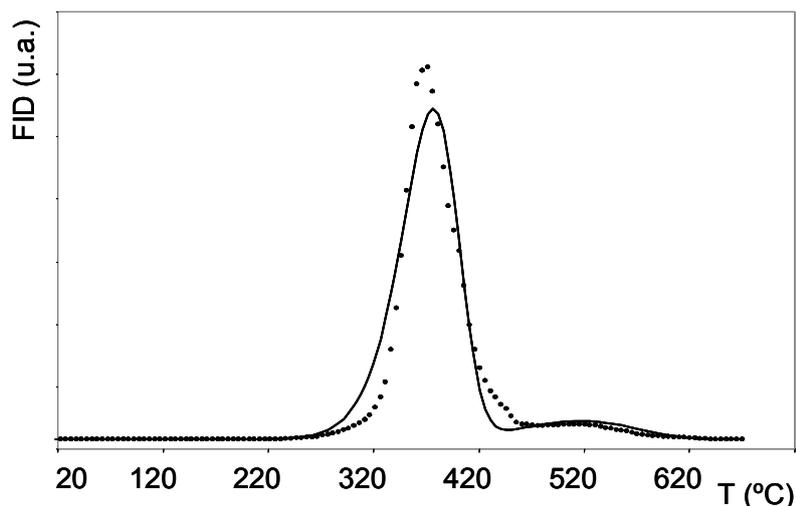


Figura 4.45: Regresión de TPO a 12°C/min para el catalizador $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$.
En puntos: datos experimentales, en línea continua: curva simulada.

Tabla 4.7: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$.

Parámetro	Etapa	Valor estimado
A_{14}^* ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Combustión del	4145
E_{14}^* ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	carbono C	15131
A_{15} ($\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)	Formación	10000
E_{15} ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Peróxido	15870
A_{20}^* ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Combustión del	3001
E_{20}^* ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	carbono C*	20459
A_{21}^* (s^{-1})	Conversion de C*	3351
E_{21}^* ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	a C	21428
C_0 ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		$3.18 \cdot 10^{-3}$
C_0^* ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		$3.35 \cdot 10^{-4}$

* los valores señalados corresponden a los que han sido calculados para el CeO_2 y se mantuvieron constantes

La calidad estadística de los parámetros no es muy buena, al igual que se había encontrado en el capítulo anterior. Como ya se había mencionado, en parte se debe a las simplificaciones realizadas en el modelo propuesto. No obstante, no es el objetivo reproducir exactamente el comportamiento observado, para lo cual pueden ser necesarios gran cantidad de parámetros, sino tener una representación microscópica del modelo lo suficientemente robusta como para predecir el comportamiento en forma razonablemente ajustada.

En la **Figura 4.46** se muestran simulaciones realizadas con otras condiciones operativas, de manera de poder evaluar la capacidad predictiva del modelo. Para un mejor análisis comparativo se incluyen los datos experimentales.

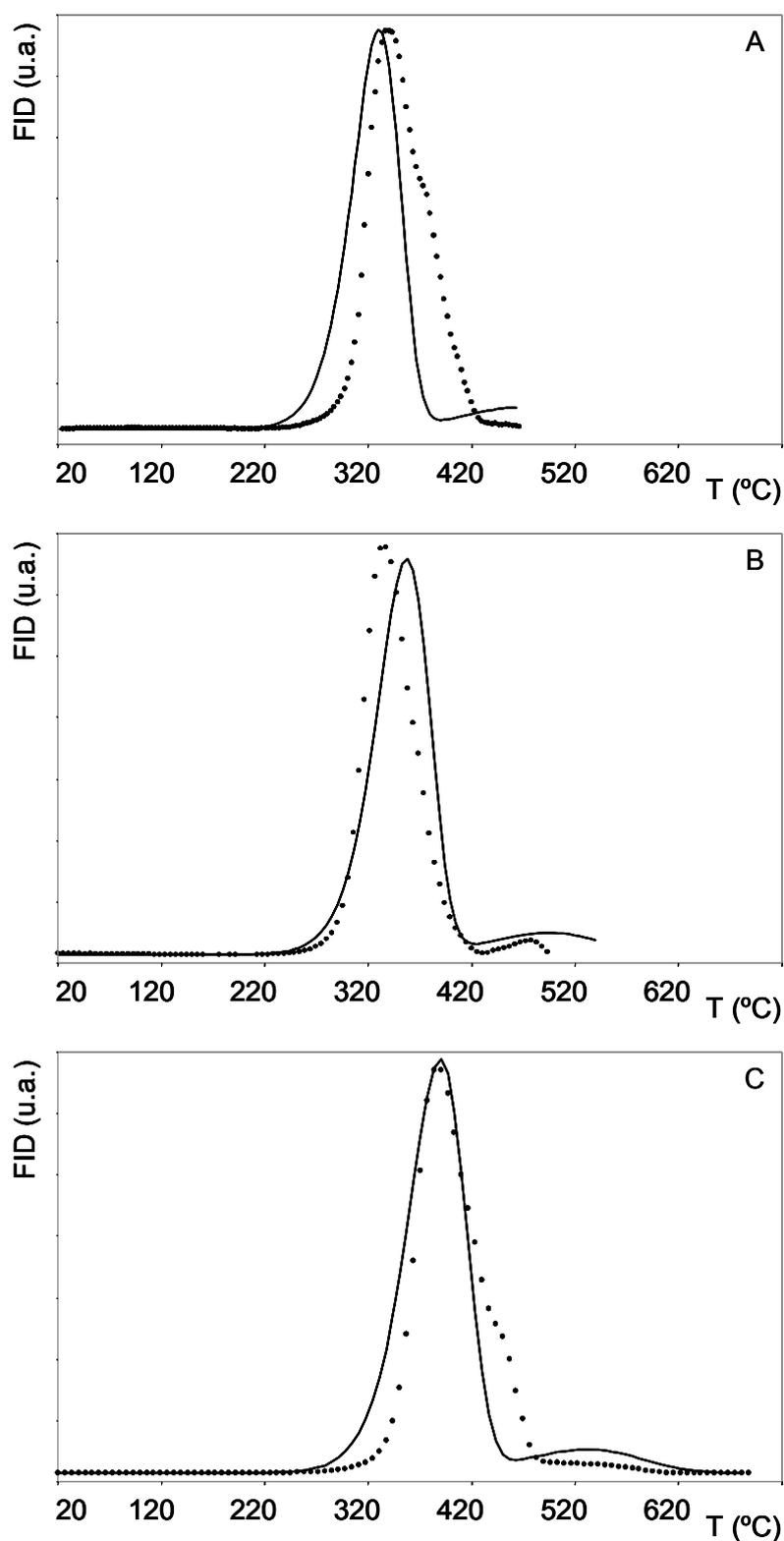


Figura 4.46: Perfiles simulados de TPO (línea continua) para diferentes velocidades de calentamiento: a) $4^\circ\text{C}/\text{min}$, b) $8^\circ\text{C}/\text{min}$, c) $16^\circ\text{C}/\text{min}$. Con puntos se muestran los valores experimentales de los respectivos TPO.

En la **Figura 4.46A** se puede ver que el modelo logra reproducir bien la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. Sin embargo el inicio y conclusión de la combustión se encuentran bastante alejados de los valores experimentales, observándose al final del perfil que uno de los tipo de carbono aún no se ha quemado completamente (la señal simulada no ha llegado al valor de línea de base). Este comportamiento también se observa en la **Figura 4.46B**, pero a diferencia del caso anterior, en esta oportunidad el comienzo de la combustión es simulado con buena precisión y la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción se encuentra levemente por encima del valor experimental. Finalmente, en la **Figura 4.46C**, se puede ver que la respuesta del modelo es similar a lo encontrado para la velocidad de calentamiento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (**Figura 4.46A**).

A continuación se muestran la simulación de una combustión parcial.

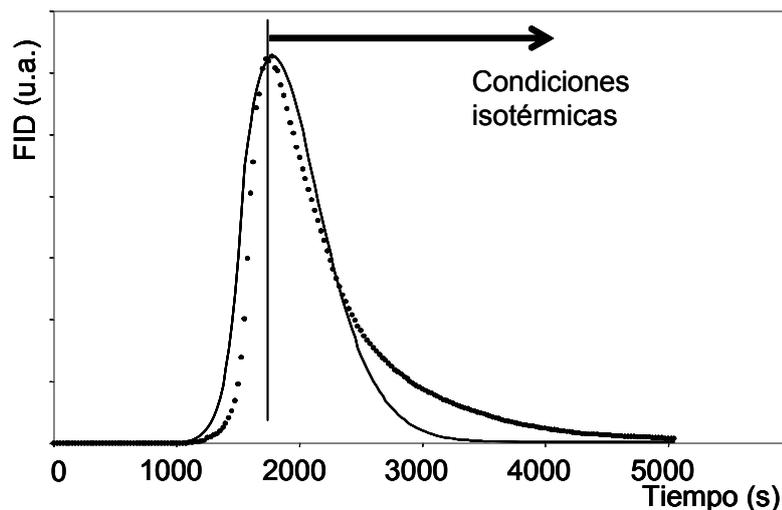


Figura 4.47: Combustión parcial a 330°C . Con línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

Se puede observar que la predicción del modelo es buena, durante el calentamiento a $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la señal simulada es mayor a la experimental, pero una vez alcanzada la temperatura que se mantiene constante (330°C) ambas señales caen de igual forma. Se realizaron simulaciones con otras temperaturas finales (no mostrados) y en todos los casos se obtuvieron resultados similares.

4.3.9.2 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

Para el caso del catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ los parámetros de ajuste son los parámetros cinéticos que corresponden a las expresiones dadas en **Ec. 4.27-Ec. 4.34**: A_{15} , E_{15} , A_{16} , E_{16} , A_{17} , E_{17} , ΔG°_{17} , A_{19} , E_{19} . Se debe notar que como en este caso no se proponen dos tipos de carbono, la concentración de este elemento ya no es un parámetro de ajuste debido a que se conoce la misma habiendo integrado la curva del perfil de TPO experimental. Se ha propuesto un solo tipo de carbono porque se ha considerado que el nitrato de potasio sólo se encuentra en la superficie del catalizador, por lo tanto, sólo el carbono que se encuentra en la interfase sólido:sólido (hollín:catalizador) es el que interviene en la combustión. Otra cosa que se debe destacar es que se ha considerado que la etapa de difusión superficial de potasio es lo suficientemente rápida como para que no tenga influencia sobre la velocidad de reacción global. ΔG°_{17} es la variación de energía libre de la etapa que se representa en la **Ec. 4.17**. Se ha considerado a la variación de energía libre tipo de reacción como parámetro de ajuste debido a que la interacción de los carbonatos (o especies carbonatos) con el catalizador pueden alterar los valores que se pueden calcular a partir de datos de bibliografía.

En la **Figura 4.48** se muestran los resultados de las experiencias realizadas para obtener luego los valores de las energías de activación globales.

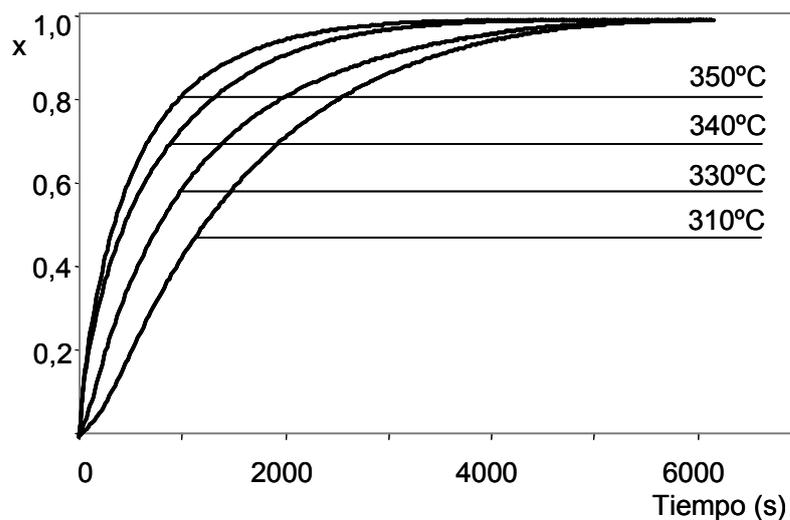


Figura 4.48: Curvas de conversión en función del tiempo para diferentes temperaturas empleando catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

Realizando los gráficos de Arrhenius para valores isoconversionales (no mostrados) se calcularon las energías de activación globales para los diferentes grados de conversión. Estos valores se muestran en la **Tabla 4.8**.

Tabla 4.8: Valores estimados de E globales calculados a partir de las experiencias mostradas en la **Figura 4.48**.

x	E (cal·mol ⁻¹)
0,1	32,76
0,2	23,30
0,3	19,35
0,4	17,34
0,5	16,40
0,6	14,40
0,7	12,49
0,8	10,37
0,9	8,03

Se puede ver que los valores de E varían significativamente. En el comienzo de la reacción la energía de activación global es elevada. Esto posiblemente se deba a la dificultad que tiene el oxígeno molecular en adsorberse sobre la superficie del óxido de cerio, en parte porque el catalizador ahora posee mayor cantidad de potasio, y por otro lado por la elevada cantidad de hollín. Conforme avanza la reacción el valor de la energía de activación disminuye, indicando que la etapa controlante del mecanismo de reacción está cambiando.

Se tomaron los datos experimentales de un TPO realizado a 12°C/min y se realizó la regresión de los parámetros cinéticos. En la **Figura 4.49** se muestran los datos experimentales y la curva de ajuste.

Se puede ver que la curva de ajuste se aproxima muy bien a los datos experimentales. En la **Tabla 4.9** se muestran los valores de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la curva mostrada en la **Figura 4.49**.

Comparando los valores de los parámetros cinéticos para los catalizadores con 4 y 7% de potasio (**Tabla 4.7** y **Tabla 4.9** respectivamente) se puede ver que tanto el factor pre-exponencial como la energía de activación para la etapa de la formación de los iones peróxidos son mayores para el caso del catalizador con 7% de potasio. En la introducción de este capítulo se había mencionado que el potasio favorece la formación de vacancias de oxígeno sobre el óxido de cerio. Al haber mayor concentración de potasio, aumenta la concentración de especies móviles y la concentración de vacancias de oxígeno. Este

aumento de vacancias de oxígeno introduce modificaciones sobre el comportamiento de la superficie del óxido de cerio. Una posible explicación para el incremento del valor de A puede ser una mayor concentración de especies móviles, y por lo tanto aumenta el número de colisiones efectivas. El incremento del valor de E puede ser debido a que las interacciones oxígeno-cerio son mayores, y por lo tanto se requiere de mayor energía para formar los iones peróxidos. Este incremento de la energía de activación (mayor dificultad de formación) se ve contrarrestada con el aumento de las colisiones efectivas (mayor facilidad de formación).

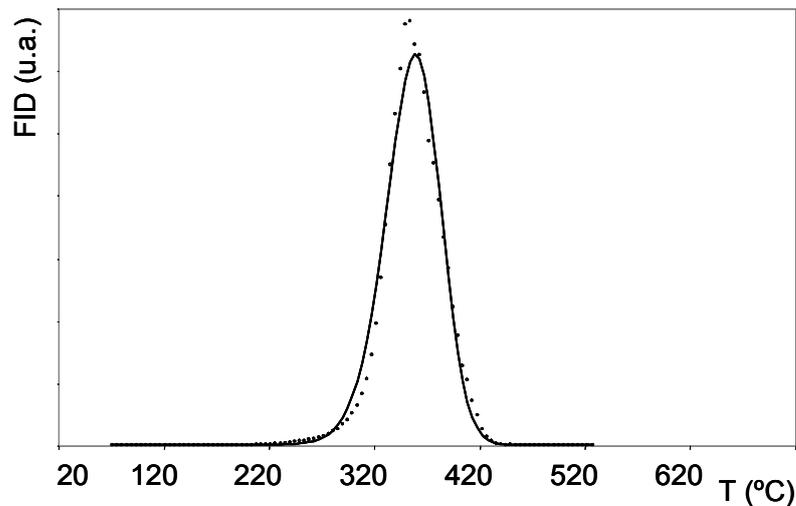


Figura 4.49: Regresión de TPO a $12^{\circ}C/min$ para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$. En puntos datos experimentales, en línea continua curva simulada.

Tabla 4.9: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

Parámetro	Etapa	Valor estimado
$A_{15} (s^{-1} \cdot atm^{-1})$	Formación	172240
$E_{15} (cal \cdot mol^{-1})$	Peróxido	18145
$A_{16} (g^{5/2} \cdot mol^{-5/2} \cdot s^{-1})$	Formación de	203595
$E_{16} (cal \cdot mol^{-1})$	Carbonatos	13968
$A_{17} (s^{-1})$	Descomposición	128075
$E_{17} (cal \cdot mol^{-1})$	de Carbonatos	20150
$\Delta G_{17}^{\circ} (cal \cdot mol^{-1})$		- 2197
$A_{19} (g^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1})$	Formación de	189150
$E_{19} (cal \cdot mol^{-1})$	Nitratos	7670

Se realizaron simulaciones para analizar la capacidad predictiva del modelo. En la **Figura 4.50** se muestran las curvas simuladas y los puntos experimentales de cada experiencia.

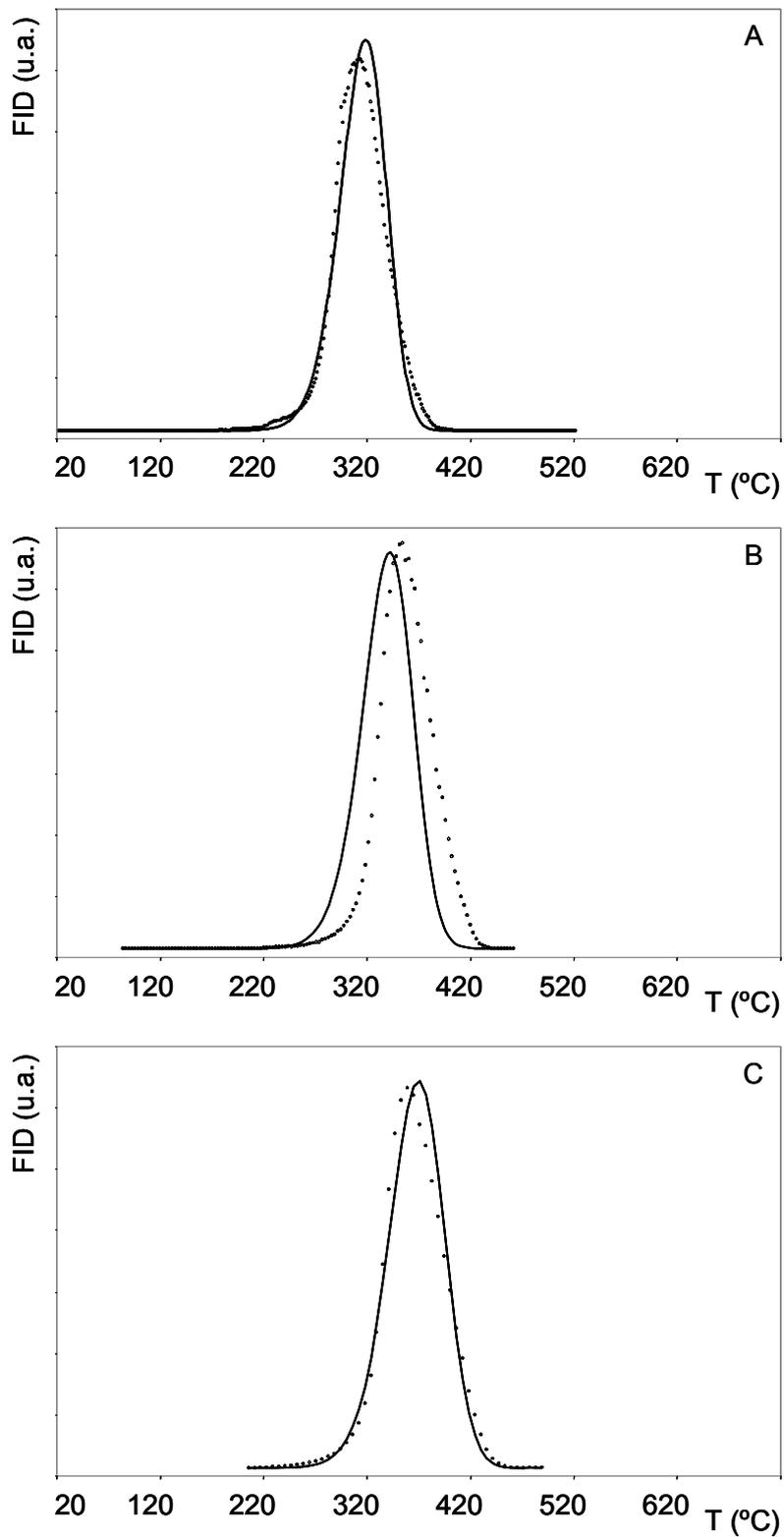


Figura 4.50: Perfiles simulados de TPO (línea continua) para diferentes velocidades de calentamiento: a) 4°C/min, b) 8°C/min, c) 16°C/min. Con puntos se muestran los valores experimentales de los respectivos TPO.

Se puede ver que la capacidad predictiva del modelo es buena, logrando predicciones satisfactorias para las velocidades de calentamiento de 4 y 16°C/min (**Figura 4.50A y C** respectivamente). Para el caso de la **Figura 4.50B** (TPO a 8°C/min) se puede ver que el perfil simulado se anticipa al experimental.

Se simularon además combustiones parciales a diferentes temperaturas, los resultados se muestran en la **Figura 4.51**. Las temperaturas que se han elegido para realizar las simulaciones fueron tanto aquellas para las cuales se observa el aumento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas, como en las que el fenómeno no se observa.

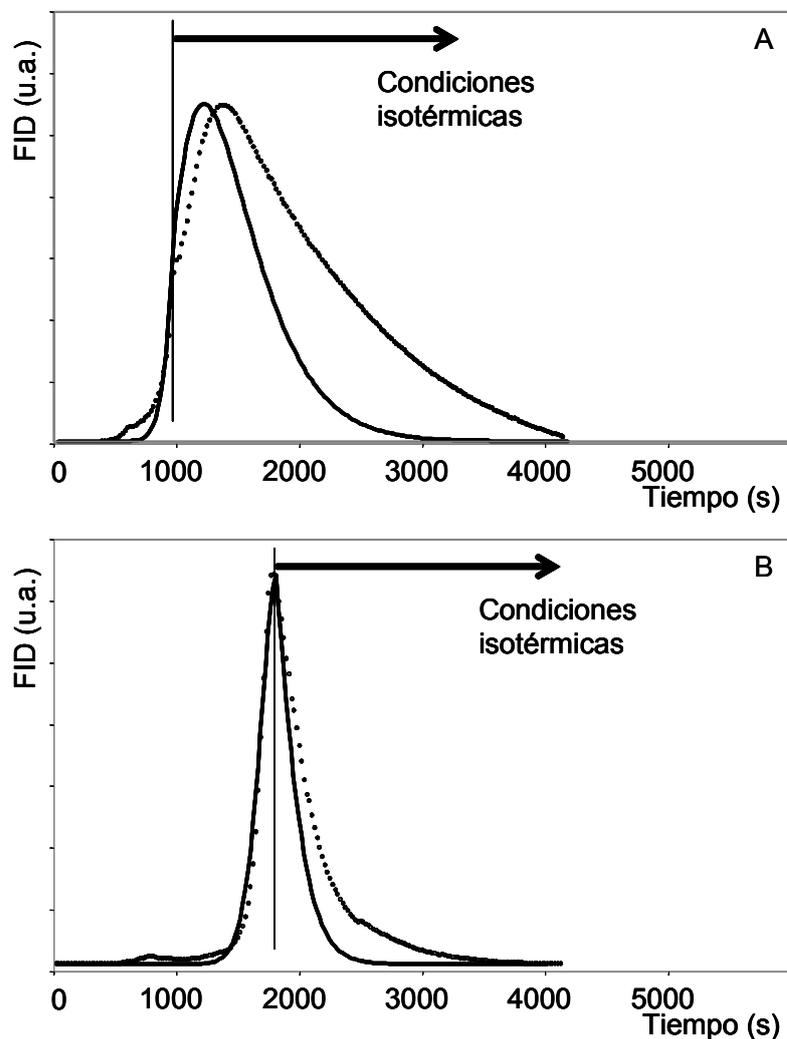


Figura 4.51: Combustiones parciales a: a) 310°C, b) 350°C. Con línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

En la **Figura 4.51A**, se puede ver que se logra reproducir el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante, pero sin embargo la señal simulada (línea continua) cae más rápidamente que la señal experimental (puntos). Cuando se aumenta la

temperatura final hasta valores de 350°C (**Figura 4.51B**), la velocidad de reacción ya no aumenta a temperatura constante, siendo el modelo capaz de reproducir este comportamiento. En esta oportunidad también se puede observar que la señal simulada cae más rápidamente que la señal experimental. Por lo tanto, el modelo ajustado con un solo perfil de TPO a una velocidad de calentamiento (12 °C/min) logra reproducir satisfactoriamente el complejo comportamiento de este sistema reaccionante.

4.3.9.3 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para los catalizadores $\text{KNO}_3(10)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KNO}_3(14)/\text{CeO}_2^{450}$.

Para los casos en los que se ha empleado mayor carga de potasio, se observó que el comportamiento de los catalizadores fue similar, es por esto que se los analiza en forma conjunta. Se propone que el modelo cinético es el mismo que el empleado para el caso del catalizador con 7% de potasio, pero se admite que debido a la mayor cobertura, los valores de los parámetros cinéticos pueden variar con respecto al catalizador anterior. De esta manera, los parámetros de ajuste son: A_{15}' , E_{15}' , A_{16}' , E_{16}' . Se han señalado a los parámetros con el supraíndice prima para diferenciarlos de los obtenidos para el catalizador con 7% de potasio. Se ha supuesto además que los parámetros correspondientes a las etapas de descomposición de los carbonatos y formación de nitratos no se modifican, y por lo tanto los valores son los obtenidos anteriormente (A_{17} , E_{17} , ΔG°_{17} , A_{19} , E_{19}). Los parámetros que se han dejado libres para el ajuste pertenecen a las etapas que se encuentran influenciadas por la cantidad de precursor, o, lo que es lo mismo, el cubrimiento del soporte.

Los resultados de las combustiones isotérmicas se muestran en la **Figura 4.52**.

Para ambos catalizadores se puede ver que cuando aumenta la temperatura, la combustión se lleva a cabo a mayor velocidad, requiriéndose menos tiempo para alcanzar conversión unitaria. Los valores de las energías de activación globales calculados a partir de los datos anteriores se detallan en la **Tabla 4.10**

Se puede ver que los valores de E para los diferentes niveles de conversión son bastantes similares para ambos catalizadores, lo que en principio estaría confirmando que estos dos catalizadores presentan el mismo mecanismo de reacción, tal como se mencionó más arriba.

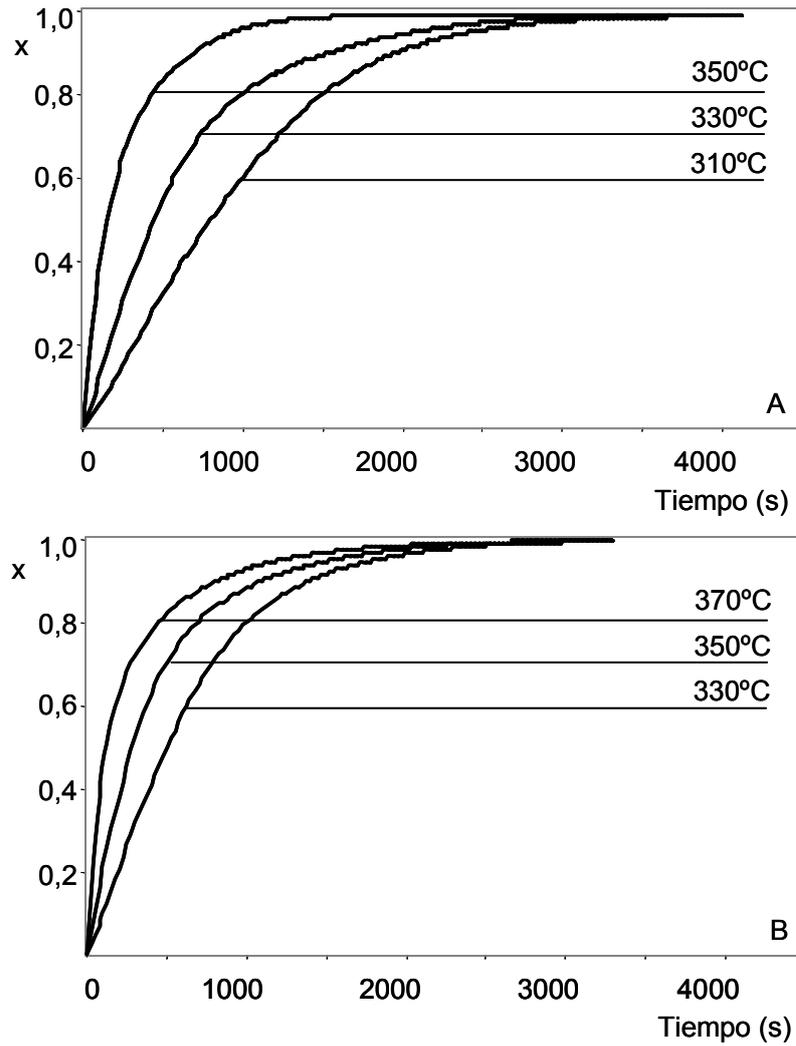


Figura 4.52: Curvas de conversión en función del tiempo para diferentes temperaturas constantes; (A) $K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$, (B) $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$.

Tabla 4.10: Valores estimados de E globales calculados a partir de las experiencias mostradas en la **Figura 4.52**.

x	E ($K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$)	E ($K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$)
0,1	36,27	34,35
0,2	30,45	30,06
0,3	26,85	27,21
0,4	25,68	24,27
0,5	23,54	21,11
0,6	19,67	18,57
0,7	15,77	15,15
0,8	11,81	11,12
0,9	8,66	8,31

Comparando los valores que se muestran en la **Tabla 4.8** con los de la **Tabla 4.10** se ve que en el comienzo de la reacción (conversiones bajas) los valores de E son

notablemente más bajos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$ que para los catalizadores $K_{NO_3}(10, 14)/CeO_2^{450}$, sin embargo esta diferencia ya no es tan notoria cuando el material carbonoso se está agotando (niveles altos de conversión). Esto estaría indicando que las etapas que gobiernan el mecanismo de reacción en el final de la combustión son independientes de la cantidad de potasio que contiene el catalizador.

En la **Figura 4.53** se muestran los datos experimentales del TPO a $12^\circ C/min$ y la curva de la regresión de los parámetros cinéticos del modelo.

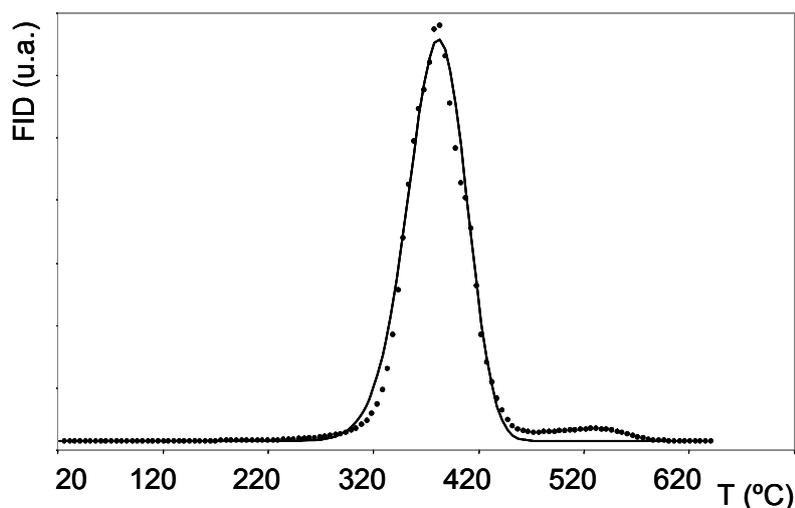


Figura 4.53: Regresión de TPO a $12^\circ C/min$ para el catalizador $K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$. En puntos datos experimentales, en línea continua curva simulada.

Se puede ver que la curva de ajuste se aproxima bien a los datos experimentales. Los valores de los parámetros cinéticos calculados a partir de esta curva de ajuste se detallan a continuación.

Tabla 4.11: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(10,14)/CeO_2^{450}$.

Parámetro	Etapas	Valor estimado
$A_{15}' (s^{-1} \cdot atm^{-1})$	Formación	91300
$E_{15}' (cal \cdot mol^{-1})$	Peróxido	18800
$A_{16}' (g^{5/2} \cdot mol^{-5/2} \cdot s^{-1})$	Formación de	120610
$E_{16}' (cal \cdot mol^{-1})$	Carbonatos	15525
$A_{17} (s^{-1})$	Descomposición de Carbonatos	128075
$E_{17} (cal \cdot mol^{-1})$		20150
$\Delta G_{17}^{\circ} (cal \cdot mol^{-1})$		- 2197
$A_{19} (g^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1})$	Formación de	189150
$E_{19} (cal \cdot mol^{-1})$	Nitratos	7670

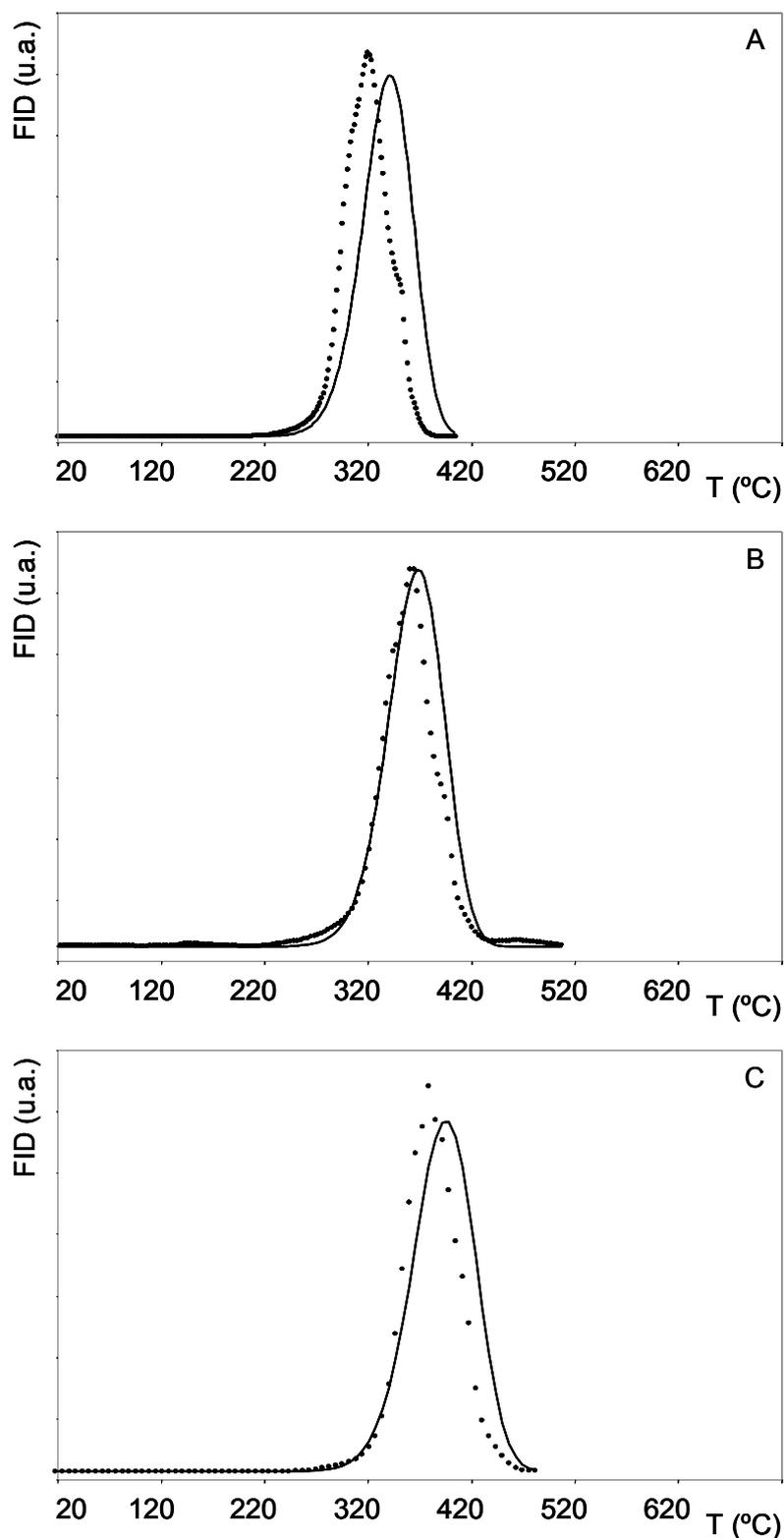


Figura 4.54: Perfiles simulados de TPO (línea continua) para diferentes velocidades de calentamiento: a) 4°C/min, b) 8°C/min, c) 16°C/min. Con puntos se muestran los valores experimentales de los respectivos TPO correspondientes al catalizador $KNO_3(14)/CeO_2^{450}$.

Comparando las energías de activación de las etapas de formación de peróxidos y de carbonatos que se muestran en la **Tabla 4.9** y la **Tabla 4.11** se puede ver que efectivamente para el caso en el que se ha empleado mayor cantidad de potasio los valores de dichas energías son más elevados. En principio esto se puede adjudicar a que en la superficie del catalizador existe mayor cantidad de nitrato de potasio y por lo tanto queda menor cantidad de sitios libres de óxido de cerio donde se pueda adsorber el oxígeno.

Para analizar la capacidad predictiva del modelo, en esta oportunidad además de cambiar la velocidad de calentamiento como se ha hecho en los casos anteriores, se cambia el catalizador. Los valores de los parámetros cinéticos fueron obtenidos con el catalizador $K_{NO_3}(10)/CeO_2^{450}$, y las curvas simuladas fueron comparadas con los datos experimentales correspondientes al catalizador $K_{NO_3}(14)/CeO_2^{450}$.

Al observar la **Figura 4.54** se puede ver que la calidad de la predicción disminuye a medida que las condiciones se alejan de aquellas a las cuales fueron obtenidos los parámetros (TPO a $12^\circ C/min$). Se ve claramente que la simulación del TPO a $4^\circ C/min$ es la que menos se aproxima a los valores experimentales (**Figura 4.54A**), mientras que para las otras velocidades de calentamiento analizadas (8 y $16^\circ C/min$, **Figura 4.54B** y **C** respectivamente) la predicción del modelo es aceptable si se tiene en cuenta que además de haberse modificado la velocidad de calentamiento se ha cambiado el catalizador.

En la **Figura 4.55** se muestra la simulación de una combustión parcial.

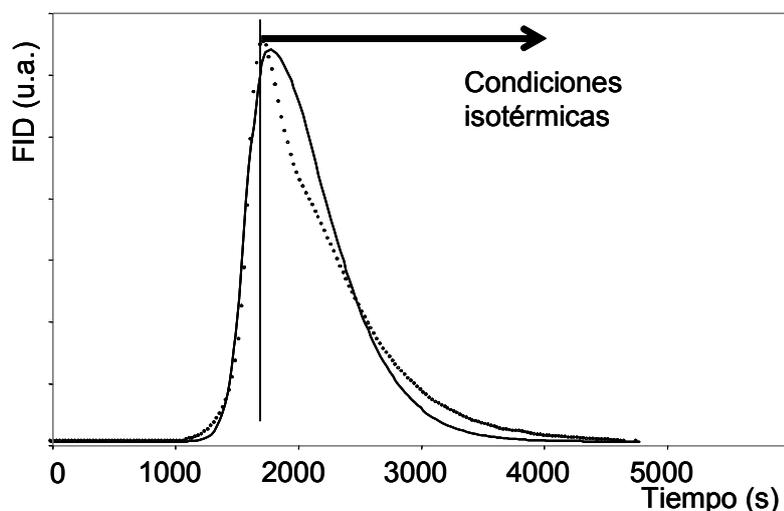


Figura 4.55: combustión parcial a $330^\circ C$.
Con línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

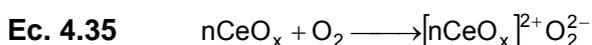
Puede verse que el modelo predice satisfactoriamente el régimen isotérmico. Con el resto de las temperaturas analizadas se obtuvieron resultados similares (no mostrados).

4.3.10 Formulación del modelo cinético para el catalizador $K_{NO_3(7)}/CeO_2^{800}$.

Como se vio en la **Figura 4.33** las especies que se encuentran sobre la superficie del catalizador cambian radicalmente en el catalizador calcinado a $800^\circ C$ si se lo compara con el catalizador calcinado a $450^\circ C$. Además de esta evidencia obtenida por FTIR, se debe tener en cuenta también la información dada por los perfiles de TPO (**Figura 4.30**). Por esta razón el mecanismo que se ha propuesto anteriormente (para el catalizador $K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$) no puede ser aplicada a este caso particular.

En la **Figura 4.30** se había visto que los perfiles de TPO para los catalizadores calcinados a $800^\circ C$ (CeO_2^{800} y $K_{NO_3(7)}/CeO_2^{800}$) eran muy similares entre sí, y a su vez diferentes del calcinado a $450^\circ C$, lo que sumado a la evidencia de los espectros de IR que para ambos catalizadores calcinados a $800^\circ C$ mostraron bandas que se pueden asignar a especies carbonatos y peróxidos, puede hacer suponer que el mecanismo de reacción para ambos catalizadores calcinados a elevada temperatura es similar.

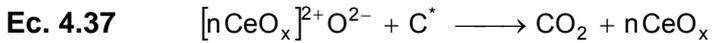
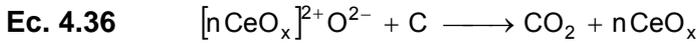
Al igual que en los casos anteriores se considera que las etapas de formación de superóxidos y peróxidos se encuentran favorecidas por la presencia de las especies de potasio:



La constante cinética de esta etapa es k_{35} .

La siguiente etapa que se plantea corresponde a la combustión del material carbonoso con la intervención de los iones peróxidos. Se reitera lo que se había supuesto anteriormente para el catalizador con 4% de potasio. En este caso, al haber poca cantidad de la sal del metal alcalino sobre la superficie del catalizador, sólo se ven favorecidas las etapas de formación/difusión de peróxidos sobre la superficie del óxido de cerio, no siendo suficiente como para generar concentraciones apreciables de intermediarios de reacción que involucren a compuestos de potasio (carbonatos, óxidos, nitritos, etc.). Para este

catalizador también se supone que los iones peróxidos pueden alcanzar los sitios reactivos del hollín mediante difusión superficial o mediante spill-over, es decir que este modelo contempla dos tipos de carbono:



Se mantiene además que estos tipos de carbono pueden pasar de ocupar una interfase a la otra, es decir, de la interfase sólido-gas a la interfase sólido-sólido.



Aunque la etapa representada en la **Ec. 4.35** es formalmente la misma que la representada por la **Ec. 4.15**, se considera que el valor de los parámetros cinéticos puede sufrir modificaciones debido a que por un lado el potasio se encuentra ligado a otros aniones y por lo tanto las interacciones del potasio con el soporte pueden alterarse, y por otro lado la temperatura de calcinación fue diferente en uno y otro catalizador.

De esta manera, las ecuaciones de velocidad del modelo cinético son:

$$\text{Ec. 4.39} \quad \frac{\partial [n\text{CeO}_x]}{\partial t} = -k_{35} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} + k_{36} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] + k_{37} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.40} \quad \frac{\partial [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}}{\partial t} = k_{35} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} - k_{36} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] - k_{37} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.41} \quad \frac{\partial [\text{C}]}{\partial t} = -k_{36} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] + k_{38} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.42} \quad \frac{\partial [\text{C}^*]}{\partial t} = -k_{37} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*] - k_{38} \cdot [\text{C}^*]$$

$$\text{Ec. 4.43} \quad F_{\text{CO}_2} = w \cdot \left\{ k_{36} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}] + k_{37} \cdot [n\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-} \cdot [\text{C}^*] \right\}$$

4.3.10.1 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$.

En principio no hay razones para suponer que pueden existir cambios en el modo en el que los peróxidos reaccionan con el hollín, de manera que estos parámetros se mantendrán fijos y los valores son los que fueron encontrados para el óxido de cerio en el capítulo anterior. Esta misma consideración se realizó para el catalizador $K_{NO_3}(4)/CeO_2^{450}$. De esta manera los parámetros que se dejan libres son A_{35} , E_{35} , C_0 y C_0^* .

En la **Figura 4.56** se muestran los datos experimentales y la curva de ajuste para el TPO realizado a $12^\circ C/min$.

Se puede ver que a pesar de que se han dejado variable sólo dos parámetros que pueden interferir en la forma del perfil del TPO, teniendo en cuenta que las concentraciones sólo influyen en el área y no en los valores de las temperaturas características, la aproximación del modelo es muy buena, lográndose reproducir el segundo pico a mayor temperatura, y siendo los valores de T_M experimental y simulado muy similares. En la **Tabla 4.12** se detallan los valores de los parámetros cinéticos del modelo.

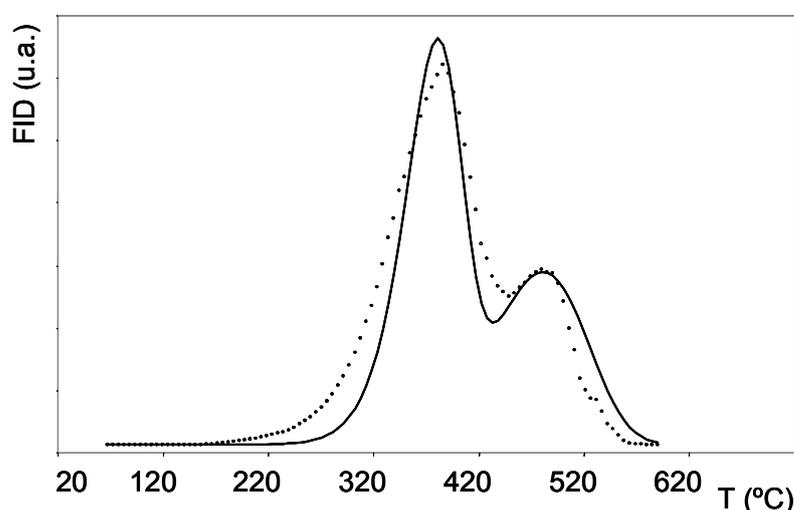


Figura 4.56: Regresión de TPO a $12^\circ C/min$ para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{800}$. En puntos: datos experimentales; en línea continua curva simulada.

Comparando los valores de A y E de la etapa correspondiente a la formación de los peróxidos para los catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2$ calcinados a $450^\circ C$ y $800^\circ C$ (**Tabla 4.9** y **Tabla 4.12** respectivamente) se puede ver que para el catalizador calcinado a mayor temperatura los iones peróxidos se forman con mayor facilidad. Este resultado es acorde

con lo que se había encontrado para el óxido de cerio en el capítulo anterior, al aumentar la temperatura de calcinación se facilita la formación y difusión de las especies superóxidos y peróxidos. Claro está que en esta oportunidad la mayor facilidad en la formación de los iones peróxidos tiene dos contribuciones, por un lado el potasio y por otro lado la elevada temperatura de calcinación.

Tabla 4.12: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{NO_3(7)}/CeO_2^{800}$

Parámetro	Etapa	Valor estimado
$A_{35} (s^{-1} \cdot atm^{-1})$	Formación	6060
$E_{35} (cal \cdot mol^{-1})$	Peróxido	15615
$A_{36}^* (mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$	Combustión del	4145
$E_{36}^* (cal \cdot mol^{-1})$	carbono C	15131
$A_{37}^* (mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$	Combustión del	3001
$E_{37}^* (cal \cdot mol^{-1})$	carbono C*	20459
$A_{38}^* (s^{-1})$	Conversion	3351
$E_{38}^* (cal \cdot mol^{-1})$	de C* a C	21428
$C_0 (mol \cdot g^{-1})$		0.0020
$C_0^* (mol \cdot g^{-1})$		0.0015

* los valores señalados corresponden a los que han sido calculados para el CeO_2 y se mantuvieron constantes

Como se ha hecho anteriormente para analizar la calidad del modelo, se ha evaluado la capacidad predictiva del mismo. En las siguientes figuras se muestran las curvas simuladas a diferentes velocidades de calentamiento (4, 8 y $16^\circ C/min$) las que se cotejan con los valores experimentales de los respectivos TPO.

Una vez más se puede apreciar que a medida que las condiciones operativas se alejan de las condiciones a las cuales los parámetros fueron obtenidos el modelo pierde capacidad de predicción. En la **Figura 4.57A** se puede ver claramente que la curva simulada si bien sigue reproduciendo la forma básica del perfil se aleja bastante de los datos experimentales, esta diferencia es menos marcada para los casos que se muestran en las otras dos figuras (**Figura 4.57B y C**).

A pesar de las diferencias que se notaron entre la curva simulada y los datos experimentales, se remarca que sólo se han dejado libres los parámetros correspondientes a la etapa de formación de peróxidos, por lo tanto se puede decir que el modelo posee una muy buena capacidad predictiva.

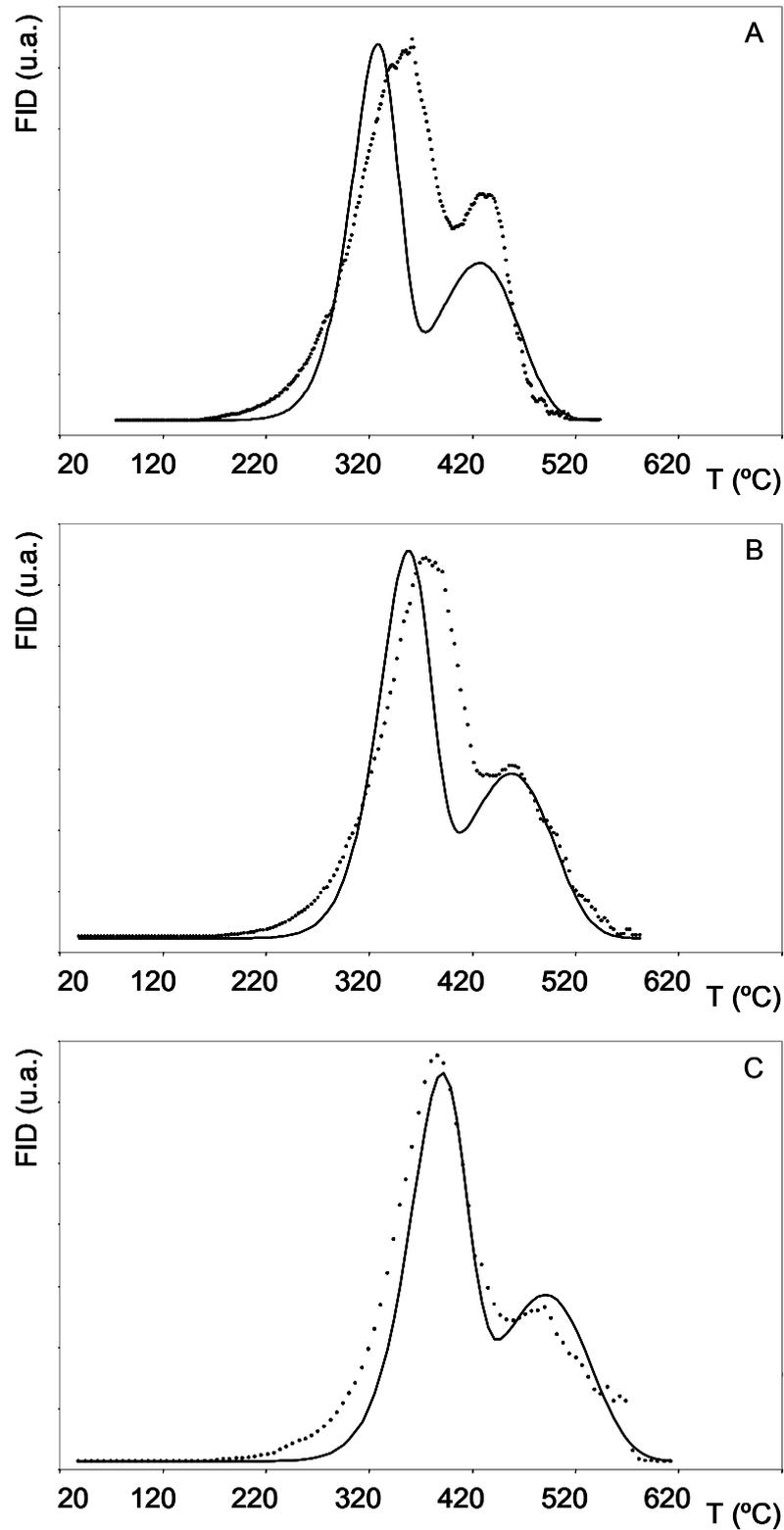


Figura 4.57: Perfiles simulados de TPO (línea continua) para diferentes velocidades de calentamiento: a) 4°C/min, b) 8°C/min, c) 16°C/min. Con puntos se muestran los valores experimentales de los respectivos TPO correspondientes al catalizador $KNO_3(7)/CeO_2^{800}$.

Las simulaciones de las combustiones parciales fueron satisfactorias. En la **Figura 4.58** se muestra una realizada para una temperatura final de 340°C.

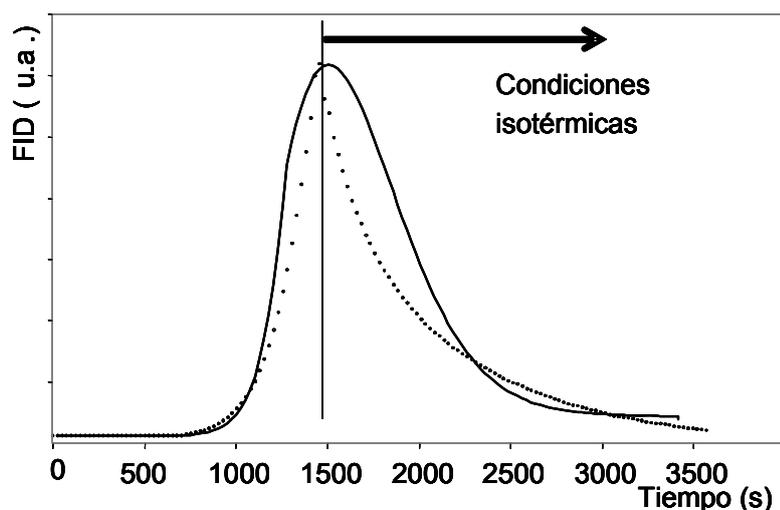


Figura 4.58: Combustión parcial a 340°C.
Con línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

Se puede ver que en las condiciones isotérmicas la curva simulada se aleja un poco de los valores experimentales, pero logra reproducir el comportamiento, cuando se alcanzan las condiciones isotérmicas la velocidad de reacción disminuye.

4.4 Conclusiones

La cantidad de potasio que se agrega al catalizador tiene influencia sobre la actividad del catalizador. Existe una cantidad que maximiza la actividad del catalizador. Para bajas cargas de potasio no existen suficientes sitios móviles del metal alcalino que favorezcan el contacto entre el hollín y el catalizador. Y para cargas elevadas del metal alcalino, el oxígeno tiene el acceso restringido al óxido de cerio, por lo tanto la etapa limitante es la formación de los iones superóxidos.

Se descarta que el fenómeno de aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante observado con el catalizador con 7% de potasio para determinados valores de temperatura se encuentre enmascarado por fenómenos de transferencia de masa o energía en el lecho. Esto es debido a que este fenómeno se observa con diferentes relaciones hollín:catalizador y con bajas o altas velocidades de calentamiento.

También se descarta que el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante se deba al material carbonoso. Esto se debe a que este particular

comportamiento no se observa siempre, a pesar de haber usado siempre el mismo hollín para las preparaciones de las diferentes mezclas hollín:catalizador. Por otro lado, cuando se estudió el óxido de cerio, este comportamiento se observa para valores de temperatura superiores a $400^{\circ}C$, mientras que para el caso en el que se emplea el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2$ ⁴⁵⁰, el mismo comportamiento se aprecia para valores de temperatura entre 300 y $350^{\circ}C$.

Se ha logrado obtener un modelo basado en lo encontrado para el óxido de cerio sin promotores. El modelo cinético propuesto contempla diferentes cargas de potasio y predice muy bien el comportamiento de cada uno de los catalizadores. Para catalizadores con bajas cargas de potasio, la combustión se conduce en forma similar a cuando se emplea sólo óxido de cerio, siendo el rol del potasio favorecer la formación de los iones peróxidos. En cambio cuando la cantidad de potasio presente sobre la superficie del catalizador comienza a aumentar ya son otras etapas de reacción las que se ven favorecidas: la formación de carbonatos a expensas de los nitratos, descomposición de los carbonatos para dar especies de potasio con elevada movilidad, que en este trabajo se adjudica esta facultad al óxido de potasio, y regeneración de los nitratos partiendo de los nitritos y peróxidos. Cuando la cantidad de potasio es muy elevada, el acceso del oxígeno al óxido de cerio se encuentra restringida, y por otro lado los iones peróxidos tampoco pueden alcanzar los átomos de carbono debido a que el catalizador se encuentra mayormente cubierto por especies de potasio.

Además se ha encontrado que cuando el catalizador formulado con 7% de potasio es calcinado a $800^{\circ}C$ presenta un comportamiento similar al óxido de cerio puro, o lo que es lo mismo, al catalizador formulado con un 4% de potasio.

Referencias

- [1] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53, 1999, 631
- [2] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E E Miró, *Catalysis Today* 75, 2002, 465
- [3] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129, 2000, 63
- [4] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catalysis Communications* 8, 2007, 1274
- [5] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Journal of Catalysis* 242, 2006, 118
- [6] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 136, 2008, 3
- [7] Y. Zhang, X. Zou, L. Sui, *Catalysis Communications* 7, 2006, 855
- [8] M.A. Peralta, Tesis: 'Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: Estabilidad de catalizadores', Universidad Nacional del Litoral, 2006
- [9] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136, 2008, 11
- [10] M.L. Pisarello, C. Saux, E.E. Miró, C.A. Querini, *Studies in Surface Science and Catalysis* 139, 2001, 141
- [11] K.J. Hüttinger, R. Mingos, *Fuel* 65, 1986, 1112
- [12] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catalysis Communications* 4, 2003, 124
- [13] Z.H. Zhu, G.Q. Lu, R.T. Yang, *Journal of Catalysis* 192, 2000, 77
- [14] Y. Zhang, I. Qin, X. Zou, *Catalysis Communications* 8, 2007, 1675
- [15] C.A. Querini, S.C. Fung, *Applied Catalysis A: General* 117, 1994, 53
- [16] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catalysis Today* 121, 2007, 237
- [17] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179, 1998, 258
- [18] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chemical Engineering Journal*, en prensa
- [19] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofman, J. Sauer, *Surface Science Reports* 62, 2007, 219
- [20] *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Anatoli Davydov. Editado por N. T. Sheppard. John Wiley & Sons Ltd , 2003, 135.
- [21] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Applied Catalysis. B: Environmental* 15, 1998, 5

- [22] Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Anatoli Davydov. Editado por N. T. Sheppard. John Wiley & Sons Ltd , 2003.
- [23] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today* 50, 1999, 207
- [24] V. Pushkarev, V. Kovalchuk, J. d'Itri, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 108, 2004, 234
- [25] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. K  spar, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104, 2000, 9186
- [26] B.A.A.L van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 28, 2000, 253
- [27] B.A.A.L van Setten, R. van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 1999, 51
- [28] B.A.A.L van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today* 53, 1999, 613
- [29] J. van Doorn, J. Varloud, P. M  riaudeau, V. Perrichon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1992, 117
- [30] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 21
- [31] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Studies in Surface Science and Catalysis* 96, 1995
- [32] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136, 2008, 11
- [33] P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.M.Trichard, G. Dj  ga-Mariadassou, *Catalysis Today* 119, 2007, 252
- [34] D. Reichert, T. Finke, N. Atanassova, H. Bockhorn, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, 803
- [35] B. Dernaika, D. Uner, *Applied Catalysis B : Environmental* 40, 2003, 219
- [36] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, *Catalysis Today* 27, 1996, 99
- [37] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 2003, 243
- [38] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99, 1994, 413

5

Catalizadores de
MA/CeO₂
Otros Precursores

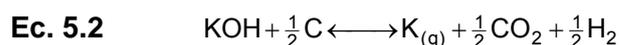
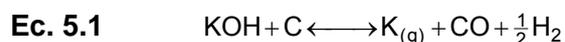
5.1 Introducción

En este capítulo se presentarán catalizadores preparados con diferentes sales de potasio para evaluar el efecto que tiene el anión de la sal sobre la actividad del catalizador. También se analizarán otros metales alcalinos, como por ejemplo el sodio y el cesio. En forma genérica se hace referencia a los catalizadores presentados en este capítulo como MA/CeO₂, donde con MA se representan los diferentes metales alcalinos estudiados, sodio, potasio o cesio.

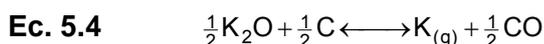
Zhang y cols. [1] han estudiado el efecto de diferentes precursores de potasio. Cuando trabajaron con haluros de potasio concluyeron que el aumento de la actividad en los catalizadores K-CeO₂ sigue la siguiente tendencia $KF \approx KCl > KBr > KI$.

Hüttinger y Minges en su trabajo [2] estudiaron las reacciones de gasificación de carbón con potasio como catalizador y exponen que la actividad no sólo depende del potasio sino que también del anión de la sal precursora. Además la atmósfera en la cual se conduce la reacción tiene una fuerte influencia ya que la descomposición, reducción e hidrólisis de las sales generan especies activas de potasio, que en definitiva son las que catalizan el proceso de gasificación. La conclusión de los numerosos estudios realizados sobre esta reacción es que las especies activas bajo ciertas condiciones de reacción son siempre las mismas sin importar cual sea la sal precursora empleada. Las diferencias de actividad se adjudican a la mayor o menor facilidad de formación de estas especies activas.

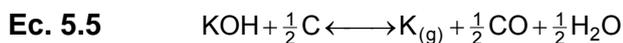
Por ejemplo para el caso en el que se emplea hidróxido de potasio como catalizador el mecanismo de reacción que se propone es [2]:



Las expresiones dadas en **Ec. 5.1** y **Ec. 5.2** corresponden a dos posibilidades de reducción carbotérmica de manera directa. También se puede producir esta reacción mediante la formación de un intermediario, el óxido de potasio (**Ec. 5.3** y **Ec. 5.4**) [2].

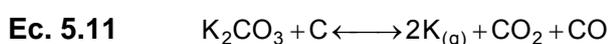
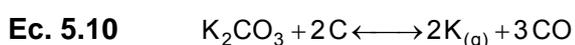
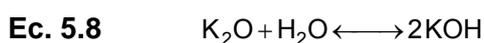
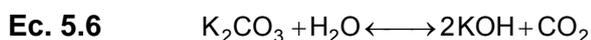


La reacción global para este último caso es:



La probabilidad de formación del potasio elemental es semejante para ambos caminos de reacción, reducción carbotérmica directa o indirecta. Sin embargo la formación de K debería ocurrir preferentemente mediante la formación del intermediario del óxido de potasio, debido a que para temperaturas de hasta 1000K la deshidratación del hidróxido de potasio (**Ec. 5.3**) y la reducción del óxido de potasio (**Ec. 5.4**) se encuentran favorecidas si se las compara con las reducciones directas representadas en las **Ec. 5.1** y **Ec. 5.2** [2].

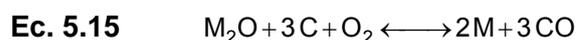
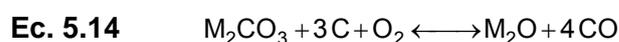
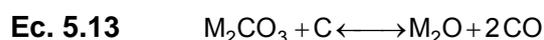
Los cálculos termodinámicos para las reacciones de descomposición del carbonato de potasio o su reducción carbotérmica dan como resultado que las variaciones de la energía libre de Gibbs para todas las reacciones es positivo, salvo para la **Ec. 5.8** [2].



La reacción de formación del hidróxido de potasio de acuerdo con la **Ec. 5.6** es la más favorecida. Sin embargo no existen certezas de que esta reacción se lleve a cabo de forma directa o mediante la formación del intermediario, óxido de potasio, **Ec. 5.7** seguido de la hidrólisis de este compuesto **Ec. 5.8**. La reacción global que resulta de sumar las expresiones **Ec. 5.7** y **Ec. 5.8** dan la expresión dada por la **Ec. 5.6**.

Los gráficos de Arrhenius para distintos precursores de metales alcalinos muestran que las rectas son prácticamente paralelas, lo que estaría indicando que la energía de activación permanece constante [3]. La actividad catalítica se correlaciona con la posición del elemento en la tabla periódica siendo el orden de mayor a menor actividad: Cs > K > Na > Li [4]. Se ha explicado este comportamiento considerando la dispersión de cada compuesto. Los cationes más pequeños (Na y Li) son los más propensos a formar cristales de carbonatos mientras que el Cs es muy difícil que lo haga. La formación de estos cristales implica que se pierda dispersión y como consecuencia la actividad catalítica disminuye. Además del catión, el anión tiene una fuerte influencia: los cloruros y sulfatos forman sales más estables y presentan mucha menor actividad que los hidróxidos, carbonatos y nitratos [3].

Miyazaki y cols. [5] analizaron la combustión catalítica de carbón con carbonatos de diferentes metales alcalinos y encontraron resultados similares a los de Neeft y cols. [4] en cuanto al orden de actividad de los cationes. Los autores presumen que los carbonatos participan en la combustión catalítica según las siguientes reacciones [5]:



Las reacciones dadas por **Ec. 5.14** y **Ec. 5.15** se encuentran favorecidas termodinámicamente, mientras que las otras dos (**Ec. 5.12** y **Ec. 5.13**) no.

Aneggi y cols. [6] estudiaron catalizadores de óxido de cerio promovidos con metales alcalinos (MA). Los precursores que han empleado son hidróxido, carbonato y cloruro de sodio, potasio, rubidio y cesio. El mecanismo de reacción que los autores proponen es:



C-MA representa la forma reducida del complejo carbono-oxígeno y C-O-MA es la forma oxidada. Estos complejos carbono-oxígeno son los sitios activos, el MA promueve la oxidación de los átomos de carbono que se encuentran próximos al catalizador. En la **Ec. 5.16** se representa la reacción del complejo oxidado con el carbono para dar CO, parte de este gas se libera del sistema y otra parte reacciona con la especie oxidada para dar CO₂ (**Ec. 5.17**). Finalmente la forma reducida del complejo reacciona con el oxígeno molecular para dar la forma oxidada (**Ec. 5.18**). El rol de los metales alcalinos es promover la adsorción disociativa del oxígeno.

5.2 Experimental

Para estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores MA/CeO₂, preparados con otros precursores diferentes al nitrato de potasio los catalizadores fueron calcinados a 450°C y también a 800°C. En este caso los precursores empleados fueron carbonato de potasio, cloruro de potasio e hidróxido de potasio, nitrato de sodio y acetato de cesio. Ocasionalmente se muestran algunos resultados obtenidos con el nitrato de potasio para facilitar el análisis comparativo. Una vez calcinados, los catalizadores se mezclaron con hollín en proporción 1:20. La calcinación a 800°C se realiza con el fin de evaluar la estabilidad térmica del catalizador.

5.2.1 Ensayos de actividad.

Las diferentes mezclas fueron sometidas a oxidaciones a temperatura programada (TPO) tal como se describió en la sección 2.2:

- en forma completa con velocidad de calentamiento de 4, 8, 12 y 16°C/min.
- calentando hasta una dada temperatura y manteniendo ésta constante. Estas experiencias se denominan TPO parciales.
- calentando en inerte hasta la temperatura de interés, alcanzada ésta se mantiene constante y se cambia el gas inerte por el reactivo.

5.2.2 Ensayos de caracterización.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante FTIR, DRX, pulsos de alta frecuencia con CO₂ como fue descrito en las subsecciones 2.3, de manera de poseer mayor información para la proposición de mecanismos de reacción.

5.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos.

Se realizaron regresiones de modo de obtener los valores de los parámetros cinéticos de los diferentes modelos propuestos. Una vez conocidos éstos se realizan simulaciones seleccionando condiciones diferentes a las usadas para obtener los parámetros, con el objetivo de verificar la calidad del modelo analizando la capacidad predictiva que éste posee. Las ecuaciones de balance de masa utilizadas son las que se desarrollaron en la sección 2.4. El software empleado es MicroMath[®]Scientist[®] for Windows[™].

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Ensayos de actividad a catalizadores K_{xx}(7)/CeO₂⁴⁵⁰. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Los catalizadores preparados con una carga de 7% de potasio se prepararon empleando como sales precursoras cloruro, carbonato e hidróxido de potasio. En esta oportunidad los ensayos se realizaron para observar si el anión de la sal de potasio tiene algún efecto sobre la actividad del catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.1**. Para una mejor comparación se muestran también los perfiles correspondientes a las combustiones con CeO₂⁴⁵⁰ y KNO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰ como catalizador y combustión no catalítica (hollín sobre SiO₂).

Se puede ver que aún el catalizador que presenta menor actividad, K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰, hace que el hollín entre en combustión a temperaturas menores que para la combustión no catalítica. Lo que es notorio es que para este catalizador la actividad es prácticamente la misma que para el CeO₂⁴⁵⁰. La única diferencia que se puede apreciar, es que para el caso del catalizador con potasio el perfil de TPO no presenta la 'cola' que se puede

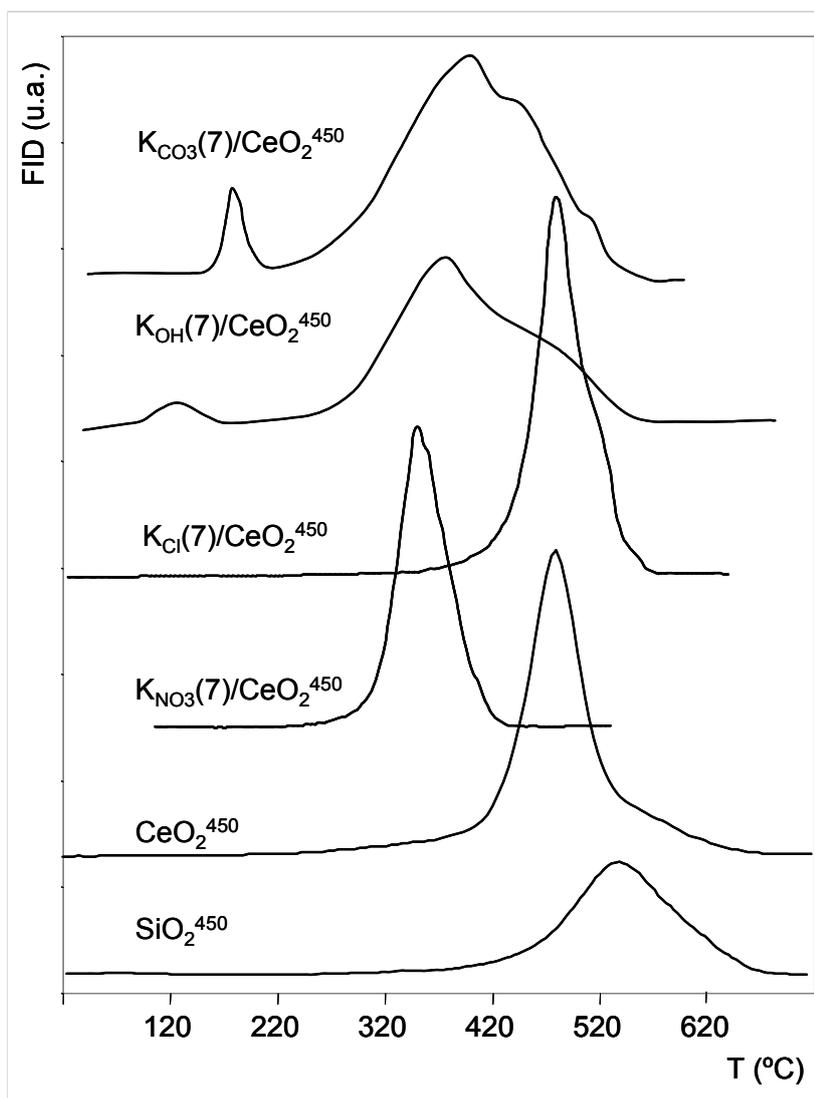


Figura 5.1: Perfiles de TPO para diferentes precursores de potasio.

observar para el catalizador sin potasio. Comparando los perfiles obtenidos con los catalizadores $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ se puede ver que el primero se encuentra notablemente más desplazado a la izquierda, es decir que es mucho más activo, incluso la combustión para el primer caso prácticamente ha finalizado cuando para el segundo catalizador está recién comenzando. Finalmente, los perfiles de TPO para los catalizadores $\text{KCO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ muestran que el comportamiento de estos catalizadores podría situarse entre los dos extremos demarcados por los catalizadores ya analizados ($\text{KCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$). Para estos catalizadores se puede ver que la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción es algo mayor que para el $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$, pero a diferencia de éste (y de $\text{KCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$) los perfiles son mucho más anchos, pudiéndose apreciar que la combustión culmina a temperaturas similares que para el caso en el que se ha empleado CeO_2^{450} . Estos resultados, la

actividad pobre del KCl y el comportamiento similar de los precursores KOH y K₂CO₃, son los mismos que los reportados por Aneggi y cols. [6].

En la **Tabla 5.1** se listan las temperaturas características de los perfiles de TPO ilustrados en la **Figura 5.1**. Como ya se mencionó en capítulos anteriores, las temperaturas características son: TI, temperatura a la cual se inicia la combustión, TM, temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción y TF, temperatura a la cual culmina la reacción (se agota el material carbonoso).

Tabla 5.1: Temperaturas características de los perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores que se muestran en la **Figura 5.1**

Catalizador	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
SiO ₂ ⁴⁵⁰	350	530	630
CeO ₂ ⁴⁵⁰	280	480	630
KCl(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	330	480	560
KCO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	230	385	560
KNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	230	350	440
KOH(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	230	370	560

Los datos de la **Tabla 5.1** permiten analizar con mayor claridad los diferentes catalizadores. En general se puede ver para todos los casos que la combustión catalítica se inicia a menor temperatura que la combustión no catalítica. Se puede observar además que el valor de TI para el caso en el que se ha empleado cloruro de potasio como precursor se encuentra 50°C por encima del valor correspondiente al óxido de cerio puro y 100°C por encima del valor de la misma temperatura para el resto de los precursores de potasio (carbonato, nitrato e hidróxido). Comparando los valores de TM y TF se ve que sin dudas la naturaleza del precursor de potasio tiene influencia sobre la actividad del catalizador. Posiblemente esta influencia esté directamente relacionada más con la estabilidad de la sal de potasio que con el punto de fusión de la misma. Por estabilidad se entiende a la facilidad (o dificultad) del compuesto para dar otra sustancia, por ejemplo el KOH al reaccionar con facilidad con el CO₂ para dar K₂CO₃, es una sal poco estable.

Tabla 5.2: Puntos de fusión de las sales precursoras de potasio [7].

Sal	Punto de Fusión (°C)
KCl	776
K ₂ CO ₃	891
KNO ₃	transición 129-333
KOH	380

En la **Tabla 5.2** se detallan los puntos de fusión de los diferentes precursores de potasio empleados. Analizando los valores dados en las **Tabla 5.1** y **Tabla 5.2** se puede ver que no existe correlación entre la actividad del catalizador y la temperatura a la cual funde el precursor, aunque no debe perderse de vista que el comportamiento de la fase volumétrica (temperaturas que se encuentran reportadas en la bibliografía) puede ser muy diferente del comportamiento de la misma sustancia cuando se encuentra soportada. No obstante, no es de esperar que este efecto sea significativamente diferente para los distintos compuestos, por lo que en principio se puede afirmar que no existe relación entre la actividad del catalizador con el punto de fusión de la sal precursora empleada, al comparar los distintos compuestos de potasio usados en la preparación de los catalizadores.

En el capítulo anterior se habían puesto en evidencia fenómenos difusivos superficiales en los que el potasio se encuentra involucrado. La formación de especies con elevada movilidad conduce a catalizadores con mayor actividad. Está claro que las especies en cuestión no son las que se agregan al catalizador en la formulación del mismo. Esto se puede concluir observando los puntos de fusión para el carbonato y el cloruro por ejemplo, dado que para el primero el punto de fusión es mayor que para el segundo, y sin embargo, el catalizador preparado con carbonato resulta ser mucho más activo que el preparado con cloruro. Por otra parte, en el capítulo anterior también se vio que el potasio tiene la capacidad de generar mayores vacancias de oxígeno en el óxido de cerio. Sin dudas, para que esto ocurra el potasio debe estar bajo una determinada forma, de lo contrario no se podría explicar la gran diferencia de actividad que presentan los diferentes catalizadores. Esto estaría de acuerdo con lo que se había mencionado más arriba, el mejor comportamiento de los catalizadores de potasio/cerio con respecto al cerio solo y a la vez, las diferencias que existen entre las actividades de los catalizadores potasio/cerio se encuentra relacionada con la estabilidad de la sal precursora.

Un comportamiento que se puede apreciar para los catalizadores preparados con carbonato e hidróxido de potasio es que a bajas temperaturas (alrededor de 130°C) se puede observar una pequeña señal que se puede adjudicar a CO₂ fisisorbido en la superficie del catalizador.

Se realizaron experiencias de TPO empleando diferentes velocidades de calentamiento.

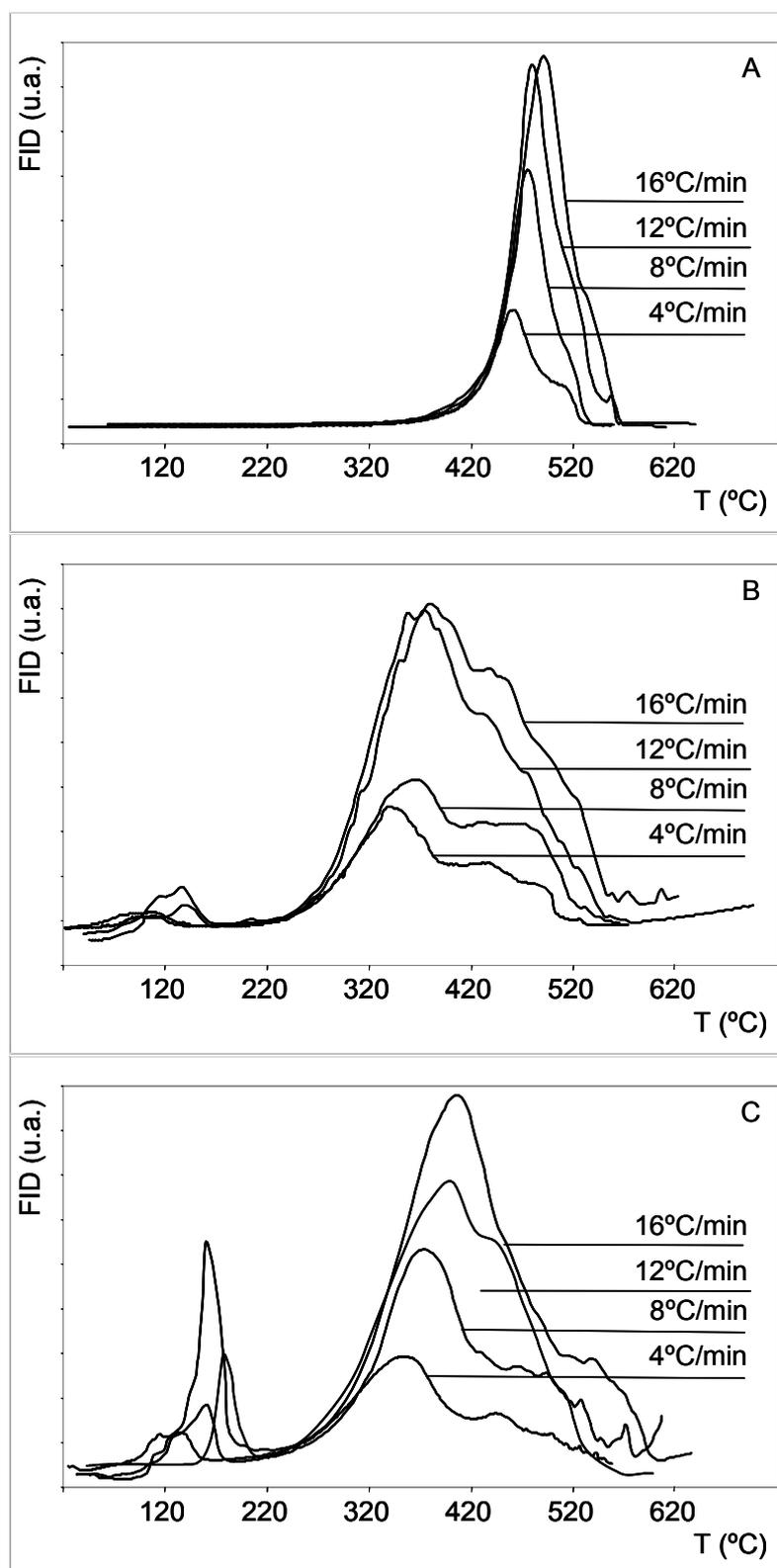


Figura 5.2: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$ con diferentes precursores de potasio: A) KCl; B) KOH, C) K₂CO₃.

Se puede apreciar en forma general que al modificar la velocidad de calentamiento con la que se realiza el TPO (**Figura 5.2**) las variaciones de las respuestas no siguen un

patrón muy bien definido, a diferencia de lo que informan Querini y Fung [8]. Para el caso en el que se ha empleado KCl para formular el catalizador (**Figura 5.2A**), se puede ver que la temperatura a la que la combustión se inicia no se modifica al variar la velocidad de calentamiento, el valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción toma valores más altos cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, y la temperatura a la cual se agota el material carbonoso presenta también un desplazamiento a mayores valores, al aumentar la rampa de calentamiento. Los valores de las temperaturas características de los perfiles mostrados en la **Figura 5.2A** se listan en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	330	455	520
8°C/min	330	465	525
12°C/min	330	480	560
16°C/min	330	490	560

El valor de la temperatura a la cual se inicia la combustión con el catalizador preparado con KOH (**Figura 5.2B**) sigue sin modificarse al variar la velocidad de calentamiento. Debido a que para este precursor los perfiles son más anchos y menos definidos, el valor de temperatura al cual se registra la máxima velocidad de combustión no es detectable tan fácilmente como para el caso anterior, pero se podría decir que para las velocidades de calentamiento de 8, 12 y 16°C/min prácticamente no varía, mientras que el valor de la correspondiente temperatura para el TPO a 4°C/min es algo menor que las anteriores. Como se había analizado en la **Figura 5.1**, el pequeño pico que se observa alrededor de los 120°C se atribuye al CO_2 fisisorbido sobre la superficie del catalizador. En la **Tabla 5.4**, se muestran los valores de las temperaturas características para este precursor.

Tabla 5.4: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador $K_{OH}(7)/CeO_2^{450}$.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	230	355	540
8°C/min	230	370	550
12°C/min	230	375	560
16°C/min	230	380	560

En los perfiles para el catalizador preparado con K₂CO₃ (**Figura 5.2C** y **Tabla 5.5**), se observa que la combustión se inicia para todos los casos a valores de temperaturas similares, el valor de temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de combustión se corre a valores mayores cuanto más rápido es el calentamiento y el valor de temperatura para el cual se agota el material carbonoso no sigue un patrón definido. También se puede observar el pico correspondiente a la desorción del dióxido de carbono fisisorbido sobre el catalizador.

Tabla 5.5: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador K_{CO3}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	230	355	540
8°C/min	230	355	550
12°C/min	230	395	560
16°C/min	230	400	590

Estos comportamientos diferentes para cada uno de los catalizadores preparados con distintos precursores aportan más evidencia para suponer que el anión ligado al potasio tiene influencia sobre el mecanismo de reacción de la combustión catalítica de hollín.

5.3.2 Combustiones parciales empleando catalizadores K_{xx}(7)/CeO₂⁴⁵⁰. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Con el fin de determinar si el incremento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas, observado anteriormente para los catalizadores de CeO₂⁴⁵⁰ y K_{NO3}(7)/CeO₂⁴⁵⁰, está también influenciado por el precursor empleado en la formulación del catalizador, se realizaron las experiencias de combustiones parciales. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.3**. Al igual que en los capítulos anteriores los valores de las temperaturas que se mantienen constantes se eligen en función de los valores de TI y TM.

Se puede ver que el cloruro de potasio altera levemente las características del óxido de cerio, tal como ya se había dicho. Se menciona una alteración leve debido a que en el catalizador K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ se observa el mismo fenómeno que se había visto para el CeO₂⁴⁵⁰ (la velocidad de reacción aumenta en condiciones isotérmicas para determinados valores de temperaturas). En cambio cuando se emplea KOH o K₂CO₃ como precursor de potasio el fenómeno ya no se observa. Aunque en las **Figura 5.3 B** y **C** las temperaturas

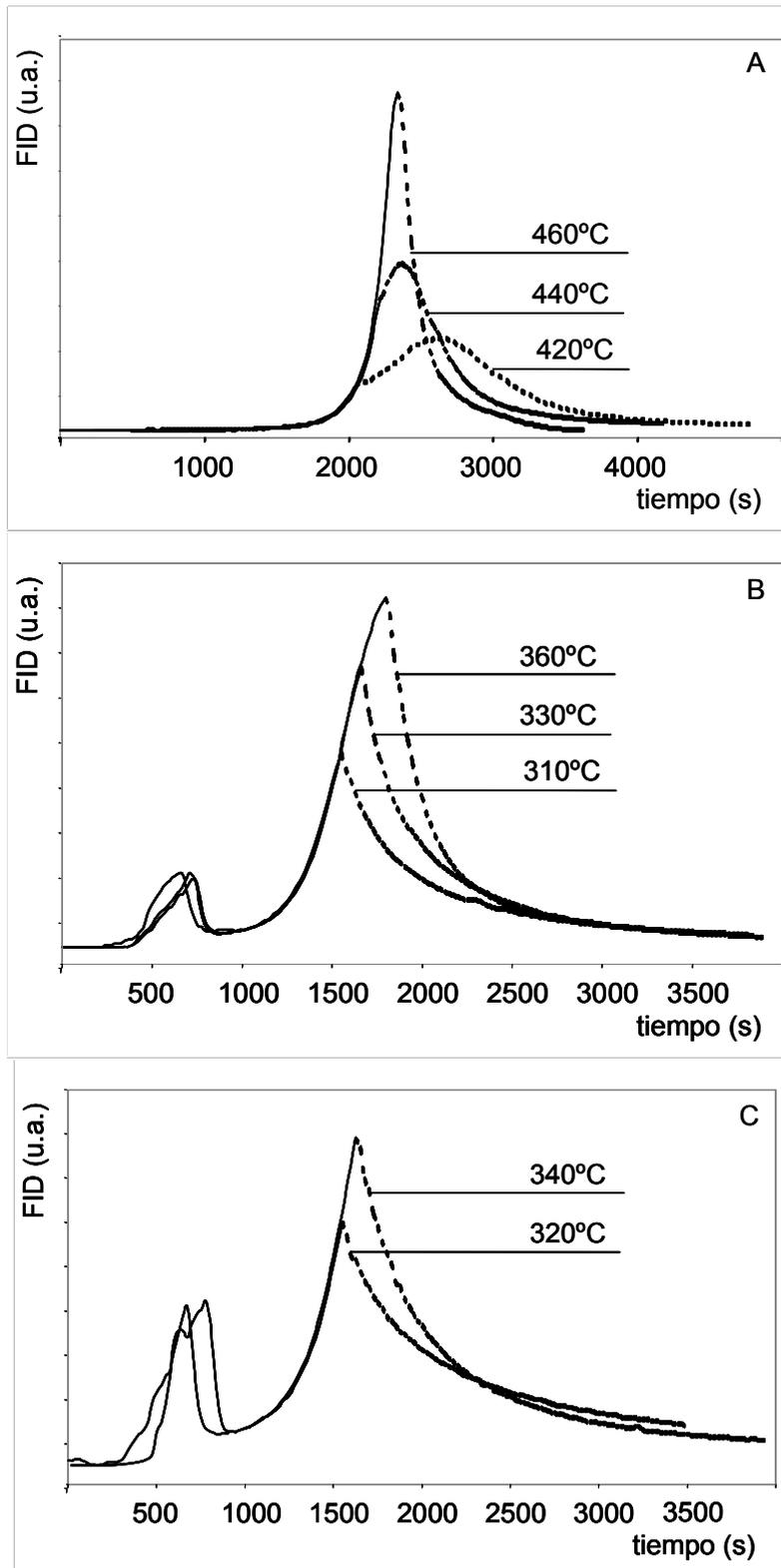


Figura 5.3: Combustiones parciales. En línea continua calentamiento a 12°C/min, en línea de trazos condiciones isotérmicas a la temperatura indicada.
 A) $KCl(7)/CeO_2^{450}$; B) $KOH(7)/CeO_2^{450}$; C) $KCO_3(7)/CeO_2^{450}$.

no son las mismas, se hace la aclaración que se ha analizado todo el rango de temperaturas comprendido entre TI y TM, pero por una cuestión de simplicidad y claridad en las gráficas se han mostrado sólo algunas de ellas.

Los resultados anteriores confirman lo que se había mencionado anteriormente, respecto de que el anión ligado al catión de potasio en la sal precursora empleada tiene influencia sobre el mecanismo de reacción de la combustión catalítica de hollín.

5.3.3 Ensayos de caracterización a catalizadores K_{xx}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

En la **Figura 5.4** se muestran los espectros de FTIR obtenidos con los diferentes catalizadores.

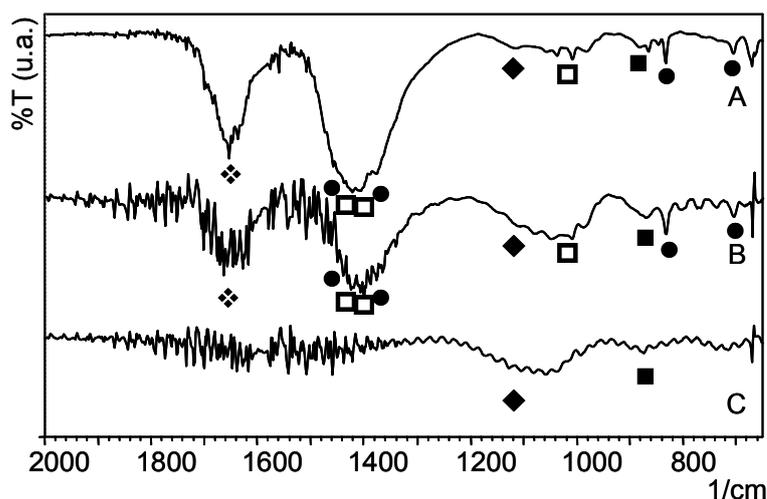


Figura 5.4: Espectros de FTIR para los catalizadores:
 A) K₂CO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰, B) KOH(7)/CeO₂⁴⁵⁰, C) KCl(7)/CeO₂⁴⁵⁰.
 ❖ agua fisisorbida; ● carbonatos básicos; □ carbonatos monodentados;
 ◆ superóxidos; ■ peróxidos.

El espectro FTIR del catalizador K₂CO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰ (espectro A de la **Figura 5.4**) revela la existencia de:

- i) H₂O fisisorbida en la superficie, banda a 1650 cm⁻¹;
- ii) especies de oxígenos superficiales característicos de la superficie de CeO₂: superóxidos (O₂⁻) (1125 cm⁻¹) y peróxidos (O₂²⁻) (880 cm⁻¹) [9-12];
- iii) K₂CO₃ básico (1470, 1370, 834 y 710 cm⁻¹) [13]
- iv) especies superficiales de carbonatos monodentados (1450, 1375 y 1010 cm⁻¹) [13].

Por otro lado, cuando el K se incorpora al catalizador a partir de KOH (espectro B de la **Figura 5.4**), el espectro FTIR del sólido resultante contiene bandas vibracionales a los mismos números de ondas que aquellos descritos para $K_{CO_3(7)}/CeO_2^{450}$, como se puede ver comparando los espectro A y B de la **Figura 5.4**, siendo las intensidades de las señales correspondientes al K_2CO_3 másico (1470 , 1370 , 834 y 710 cm^{-1}) menores. Es decir que durante las etapas de impregnación y/o calcinación una fracción del K reacciona con el CO_2 presente tanto en la solución acuosa como en la corriente gaseosa.

En consistencia con el comportamiento catalítico, el espectro IR del catalizador, donde el agregado de potasio se realizó utilizando cloruro de potasio (espectro C de la **Figura 5.4**) es semejante al obtenido para el soporte: CeO_2 (espectro a de la **Figura 3.11**). Este exhibe las señales de superóxido (O_2^-) (1125 cm^{-1}) y peróxidos (O_2^{2-}) (880 cm^{-1}) y una banda ancha alrededor de 1100 cm^{-1} . La sal KCl es inactiva a la radiación infrarroja media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), por esto no presenta señal alguna.

Se tomaron espectros de DRX de los diferentes catalizadores, los que se muestran en la **Figura 5.5**.

El potasio en todos los casos se encuentra bien distribuido sobre la superficie del catalizador debido a que no se registran señales que puedan atribuirse a alguno de los precursores de potasio (**Figura 5.5**), siendo las señales que se observan las atribuidas al óxido de cerio, tal como se vio oportunamente en el **Capítulo 3**.

Aplicando la ecuación de Scherrer se han calculado los tamaños de cristal. Se ha tomado como referencia el pico de mayor amplitud ($28,5^\circ$). Los valores se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.6: Tamaños de cristal calculados con la fórmula de Scherrer.

Promotor	Tamaño de Cristal (Å)
K_2CO_3	345
KOH	330
KCl	339

Se puede apreciar que el tipo de precursor no tiene influencia sobre el tamaño de cristal de óxido de cerio. Incluso los tamaños reportados en la **Tabla 5.6** son comparables con los reportados en el capítulo anterior para el nitrato de potasio como precursor (360 Å).

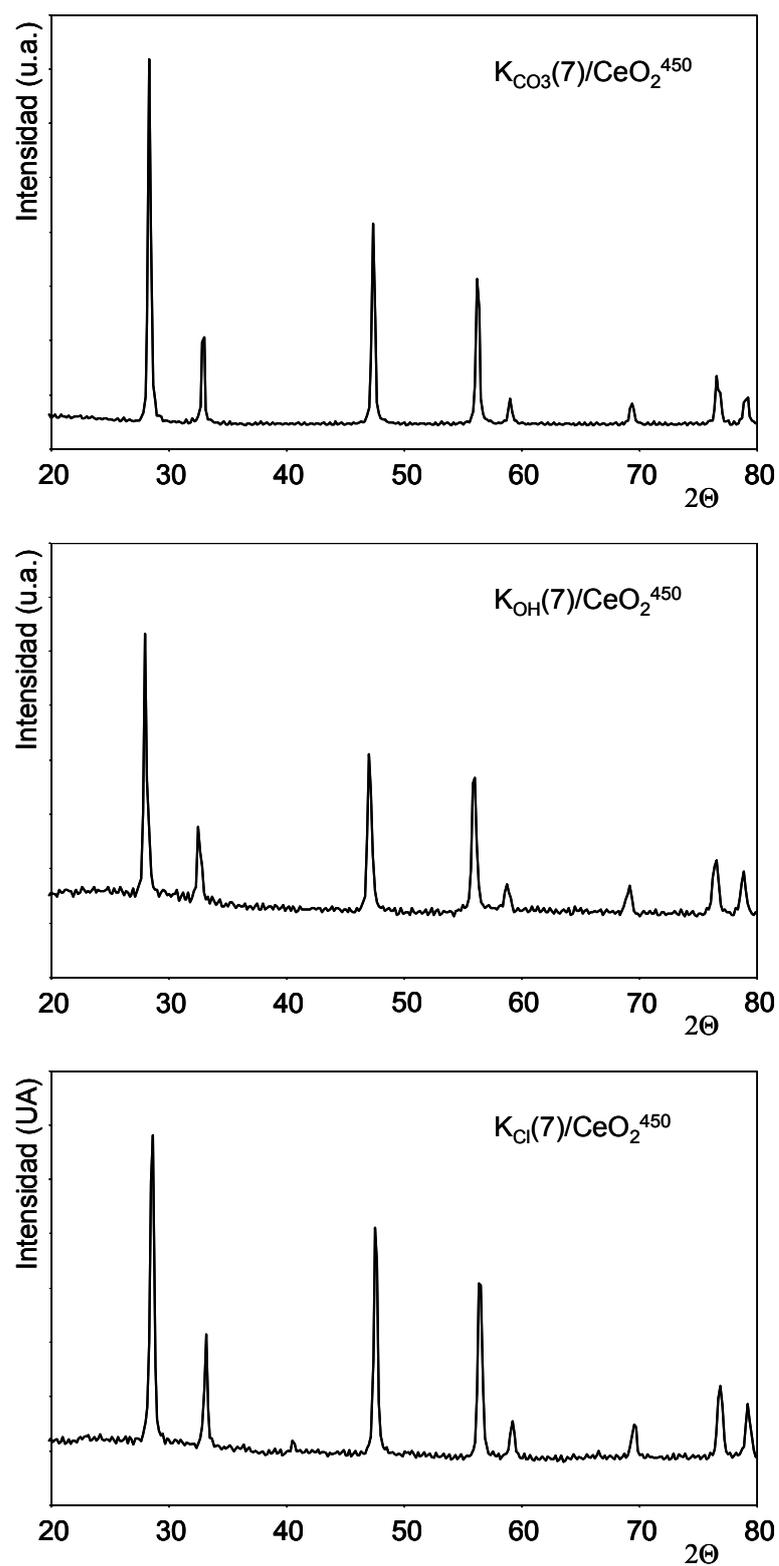


Figura 5.5: Difractogramas de los catalizadores preparados con diferentes precursores de potasio.

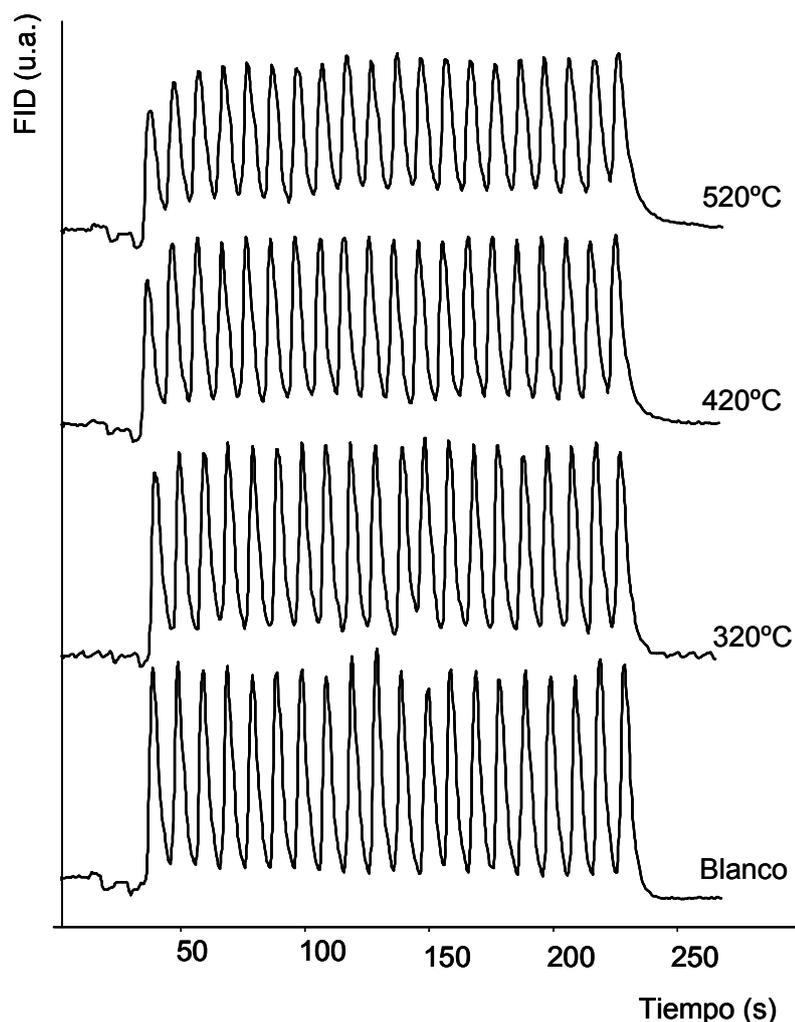


Figura 5.6: Pulsos de CO₂ a alta frecuencia para el catalizador K_{CO3}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

Se realizaron pulsos de dióxido de carbono a alta frecuencia para poder observar como este gas interacciona con la superficie del catalizador. En la **Figura 5.6** se muestran las experiencias realizadas para el catalizador K_{CO3}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

Se puede ver que la interacción del dióxido de carbono es mayor a temperaturas superiores a TM, hecho que se manifiesta en la menor amplitud de los pulsos a 520°C comparados con el blanco. Luego a medida que la temperatura disminuye a valores cercanos al valor de TM (420°C) la interacción es menor y prácticamente no existe interacción a valores de temperaturas muy por debajo de TM (por ejemplo 320°C). A temperatura ambiente (no mostrado) el catalizador no presenta interacción con el dióxido de carbono (los pulsos realizados fueron similares a los obtenidos con el reactor vacío, blanco)

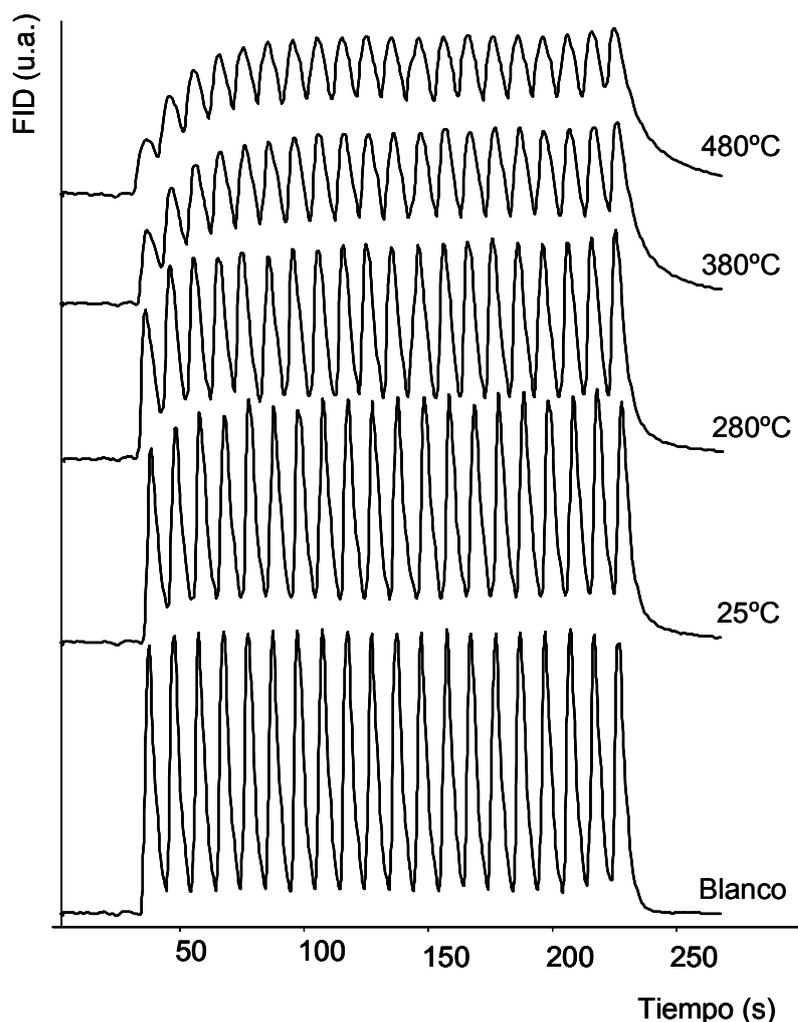


Figura 5.7: Pulsos de CO₂ a alta frecuencia para el catalizador KOH(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

En la **Figura 5.7**, se puede ver que el CO₂ interacciona de manera más fuerte si se lo compara con el catalizador anterior. Para temperaturas mayores al valor de TM (480°C) puede verse que la interacción es muy fuerte, debido a que la amplitud de los pulsos es mucho menor si se la compara con la amplitud de los pulsos para el blanco.

A medida que la temperatura disminuye se puede ver como la intensidad de la interacción va disminuyendo, lo que se manifiesta en que la amplitud de los pulsos se va haciendo mayor. En todos los casos se puede ver que se alcanza un estado pseudo-estacionario, lo que estaría indicando que la velocidad de los procesos de adsorción es igual a la velocidad de los de desorción. Es notable que para este precursor se pueda apreciar una leve interacción entre el CO₂ y el catalizador aún a temperatura ambiente. Estos resultados estarían poniendo en evidencia que cuando se emplea hidróxido de

potasio como precursor, posiblemente la formación / descomposición de especies carbonatos (creadas / descompuestas con la adsorción desorción de CO_2) sean etapas importantes en el mecanismo de reacción en la combustión catalítica de hollín.

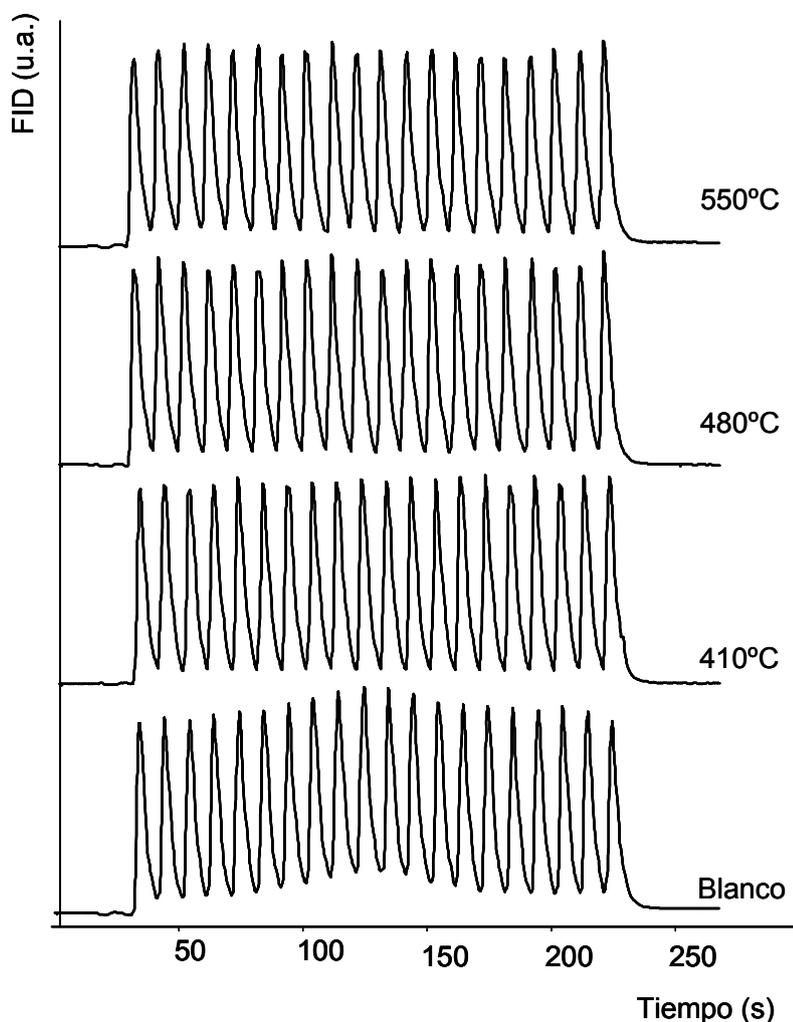


Figura 5.8: Pulsos de CO_2 a alta frecuencia para el catalizador $\text{K}_{\text{Cl}}(7)/\text{CeO}_2^{450}$.

Para el caso en el que se ha empleado cloruro de potasio como precursor del metal alcalino (**Figura 5.8**) se puede ver que no existe interacción del CO_2 con la superficie del catalizador a las temperaturas próximas a la combustión catalítica.

Estas diferencias en la interacción del dióxido de carbono con la superficie de los distintos catalizadores posiblemente de una explicación a lo que se había observado en las **Figura 5.1** y **Figura 5.2**. Los perfiles de combustión para los catalizadores preparados con hidróxido o carbonato de potasio son más anchos que el resto de las formulaciones catalítica debido a que en los primeros el dióxido de carbono generado en la reacción de

oxidación de hollín interacciona de manera más intensa con el catalizador, dando como resultado perfiles más anchos y menos definidos.

5.3.4 Ensayos de actividad con catalizadores K_{xx}(7)/CeO₂⁸⁰⁰. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Para analizar la estabilidad térmica de los catalizadores preparados con los diferentes precursores de potasio, los catalizadores fueron calcinados a 800°C. Los resultados de los TPO se muestran en la **Figura 5.9**.

Comparando los perfiles de TPO que se muestran en **Figura 5.2A** y **Figura 5.9A**, se puede ver que al aumentar la temperatura a la que se realiza la calcinación la forma del perfil prácticamente no se modifica, los picos son esbeltos y bien definidos. En cambio puede observarse que hay variaciones en los valores de las temperaturas características, con un corrimiento a valores menores. Esto se puede apreciar comparando los valores de la **Tabla 5.3** con los de la **Tabla 5.7**. Es decir que, empleando cloruro de potasio como precursor del metal alcalino, al aumentar la temperatura de calcinación el catalizador mejora su actividad. Este mismo efecto de la temperatura de calcinación fue observado en el óxido de cerio.

Si se comparan los perfiles de combustión para el caso en el que se ha empleado hidróxido de potasio (**Figura 5.2B** y **Figura 5.9B**) nuevamente se puede comprobar que los perfiles no presentan mayores cambios, y se mantienen picos pocos definidos y anchos. De la misma manera que para el caso en el que se empleó KCl, los perfiles se encuentran levemente corridos a menores temperaturas (comparar los valores de las temperaturas características listados en la **Tabla 5.4** y **Tabla 5.8**), indicando que el catalizador calcinado a 800°C ha mejorado la actividad si se lo compara con el respectivo calcinado a 450°C.

Tabla 5.7: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador K_{Cl}(7)/CeO₂⁸⁰⁰.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	250	430	490
8°C/min	250	460	495
12°C/min	250	470	530
16°C/min	250	475	550

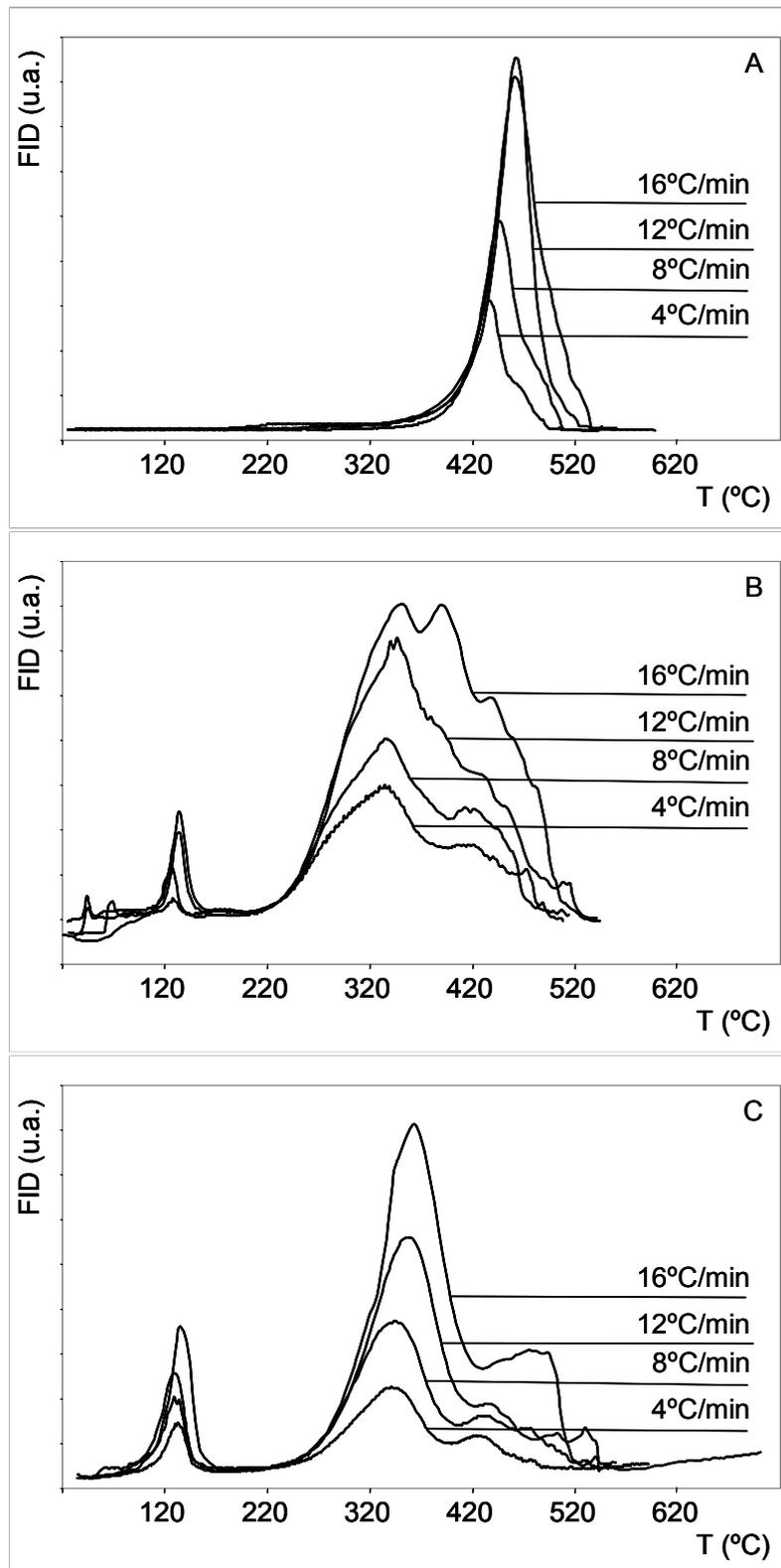


Figura 5.9: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{800}$ con diferentes precursores de potasio: A) KCl; B) KOH; C) K_2CO_3 .

Tabla 5.8: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador K_{OH}(7)/CeO₂⁸⁰⁰.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	220	330	490
8°C/min	220	335	490
12°C/min	220	340	520
16°C/min	220	350	525

Tabla 5.9: Valores de temperaturas características de los perfiles de TPO para el catalizador K_{CO₃}(7)/CeO₂⁸⁰⁰.

velocidad de calentamiento	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
4°C/min	210	330	460
8°C/min	210	335	490
12°C/min	210	340	500
16°C/min	210	350	515

Los perfiles de TPO para los catalizadores preparados con carbonato de potasio (mostrados en **Figura 5.2C** y **Figura 5.9C**, **Tabla 5.5** y **Tabla 5.9**) presentan el mismo comportamiento que los dos casos anteriores.

Debido a que no se producen mayores cambios en las formas de los perfiles de TPO para los catalizadores calcinados a 450°C ó a 800°C, se puede inferir que la temperatura de calcinación no introduce modificaciones en la estructura superficial del catalizador y por lo tanto el mecanismo de reacción es el mismo para ambos catalizadores. El corrimiento del perfil a temperaturas menores indica que se produce una disminución en la energía de activación de las etapas controlantes del mecanismo de reacción.

Los espectros FTIR obtenidos con los diferentes catalizadores calcinados a 800°C (**Figura 5.10**), muestran que las especies superficiales en cada uno de ellos son las mismas que para los respectivos catalizadores calcinados a 450°C (**Figura 5.4**). Esto esta poniendo en evidencia que las diferentes temperaturas de calcinación analizadas (450°C y 800°C) no tienen influencia sobre las especies presentes en el catalizador, detectables por esta técnica de FTIR.

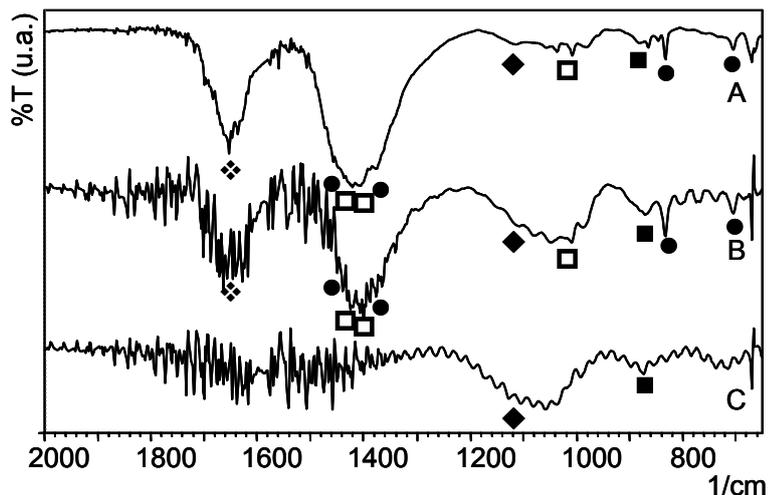


Figura 5.10: Espectros de FTIR para los catalizadores:
 A) $\text{KCO}_3(7)/\text{CeO}_2^{800}$, B) $\text{KOH}(7)/\text{CeO}_2^{800}$, C) $\text{KCl}(7)/\text{CeO}_2^{800}$.
 ❖ agua fisisorbida; ● carbonatos máxicos; □ carbonatos monodentados;
 ◆ superóxidos; ■ peróxidos.

5.3.4.1 Combustiones parciales empleando $\text{K}_{\text{XX}}(7)/\text{CeO}_2^{800}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Los resultados de las combustiones parciales realizadas con los catalizadores preparados con KCl refuerzan la hipótesis de que al aumentar la temperatura de calcinación no hay alteraciones en el mecanismo de reacción. En la **Figura 5.11** se muestran los perfiles obtenidos para diferentes temperaturas finales.

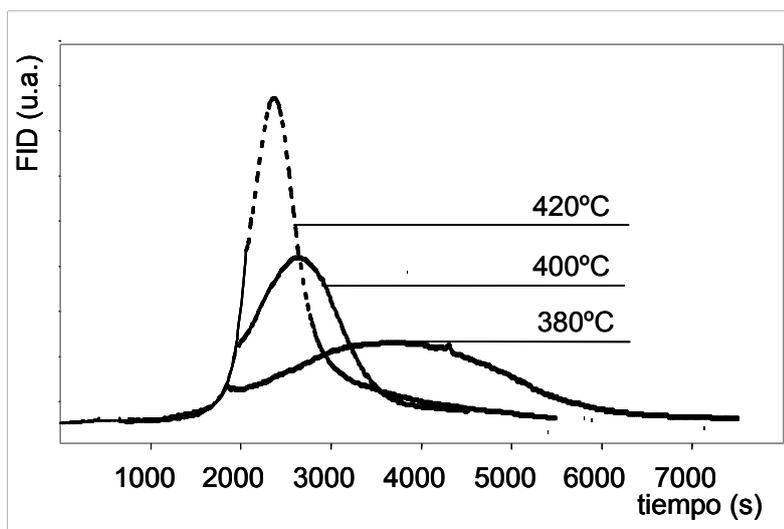


Figura 5.11: Combustiones parciales empleando el catalizador $\text{KCl}(7)/\text{CeO}_2^{800}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ\text{C}/\text{min}$, en línea de trazos condiciones isotérmicas.

Se puede ver que a diferencia de lo que ocurría con los otros catalizadores (CeO₂⁴⁵⁰ y KNO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰) analizados en los capítulos anteriores, para el caso que se emplea cloruro de potasio, cuando el catalizador es calcinado a 800°C se continúa observando el aumento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas para determinados valores de temperaturas finales. Como es de esperar, a medida que aumenta el valor de la temperatura que se mantiene constante, el tiempo necesario para consumir la totalidad del hollín es menor.

Otro comportamiento que se puede ver es que para valores de temperaturas mas elevados, el aumento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas es mayor. Esta modificación en el comportamiento con respecto a los catalizadores anteriores se podría atribuir a la gran electronegatividad del cloruro, que al tener una mayor afinidad con el potasio, disminuye la interacción de éste con el cerio.

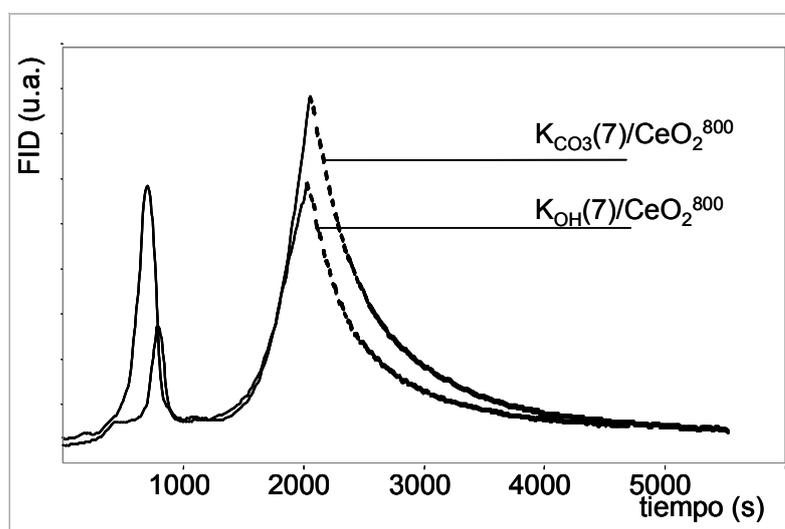


Figura 5.12: Combustiones parciales a 310°C empleando los catalizadores K_{OH}(7)/CeO₂⁸⁰⁰ y K_{CO₃}(7)/CeO₂⁸⁰⁰.

También se realizaron combustiones parciales con los catalizadores preparados con hidróxido y carbonato de potasio. Los resultados se muestran en la **Figura 5.12**, por una cuestión de claridad sólo se muestran las experiencias realizadas a 310°C, pero se han obtenido resultados similares para todas las temperaturas analizadas. Como era de esperar, no se observa el crecimiento de la velocidad de reacción a temperatura constante ya que este fenómeno tampoco se había visualizado con estos catalizadores calcinados a 450°C.

5.3.5 Ensayos de actividad a catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.

Se evaluó la actividad y comportamiento de los catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$ en condiciones de contacto flojo. En la **Figura 5.13** se presentan los perfiles de combustión para los distintos precursores empleados. En esta figura se puede ver que según el catalizador que se emplee, el perfil de combustión no sigue un patrón determinado según se varíe la velocidad de calentamiento. Esto estaría poniendo en evidencia que cuando las condiciones de contacto entre el catalizador y el hollín son del tipo 'flojo' existen otros fenómenos gobernantes que no son netamente químicos. Estos fenómenos que ahora se manifiestan, sobre todo en la etapa final de la combustión, están relacionados con limitaciones de transferencia de masa de las especies activas en la superficie del catalizador y el hollín. Comparando con los resultados ya mostrados correspondientes a contacto íntimo, puede verse que las temperaturas características muestran un notable aumento. Otro aspecto de importancia que se desprende de estos resultados, es que para contacto flojo los valores de TM y TF no son muy diferentes unos de otros según sea el precursor empleado, a diferencia de lo encontrado para las mismas mezclas en contacto íntimo. Esta es una evidencia clara de que los fenómenos que gobiernan el mecanismo de combustión ya no dependen del tipo de precursor, sino del modo en el que el catalizador y el hollín interactúan.

Si se comparan los precursores de carbonato e hidróxido de potasio (**Figura 5.13A y B**) a grandes rasgos no existen mayores diferencias entre ellos, y a su vez con los respectivos en contacto íntimo (**Figura 5.2B y C**), los perfiles siguen siendo anchos y poco definidos. Para el caso en el que se ha empleado cloruro de potasio como precursor las diferencias entre los perfiles de oxidación para las mezclas en contacto íntimo y contacto flojo son más notorias, para el segundo caso (**Figura 5.13C**) los picos son mas anchos que para el primero (**Figura 5.2A**).

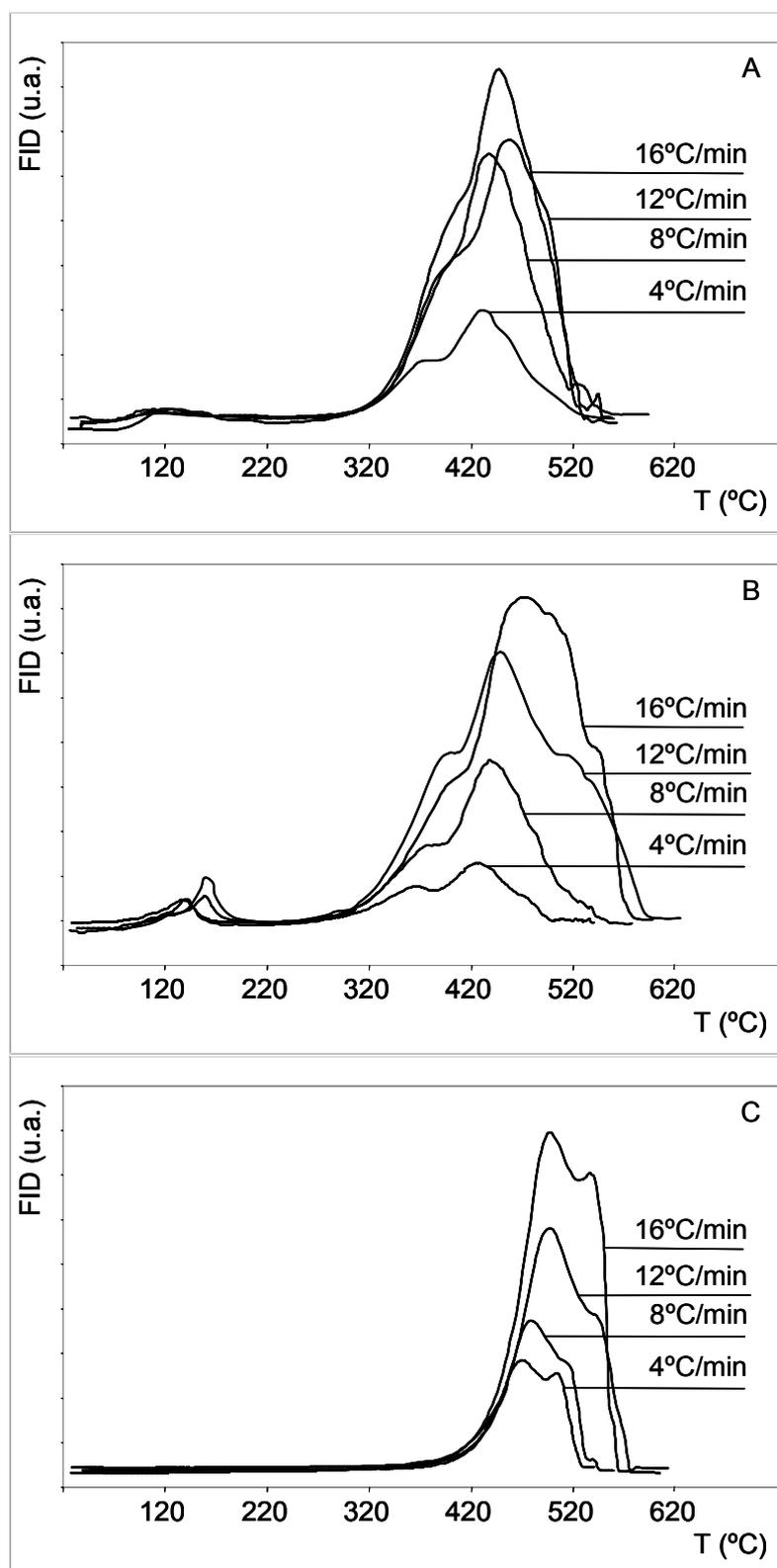


Figura 5.13: Combustiones completas de mezclas catalizador:hollín en contacto flojo con diferentes catalizadores A) K₂CO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰; B) KOH(7)/CeO₂⁴⁵⁰; C) KCl(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

5.3.5.1 Combustiones parciales empleando catalizadores $K_{XX}(7)/CeO_2^{450}$. Mezclas catalizador:hollín en contacto 'flojo'.

Las mezclas catalizador:hollín en contacto flojo también fueron sometidas a las experiencias de combustiones parciales, con el fin de verificar si también en esta situación se observan los fenómenos ya analizados en contacto íntimo. Para los precursores de carbonato e hidróxido de potasio, en el caso que la mezcla era del tipo contacto íntimo, cuando se alcanzaba el régimen isotérmico la velocidad caía en forma exponencial, en la **Figura 5.14** se puede ver que para estos mismos precursores cuando las condiciones de contacto son del tipo flojo el comportamiento del sistema es similar, la velocidad de reacción disminuye exponencialmente cuando la temperatura se mantiene constante.

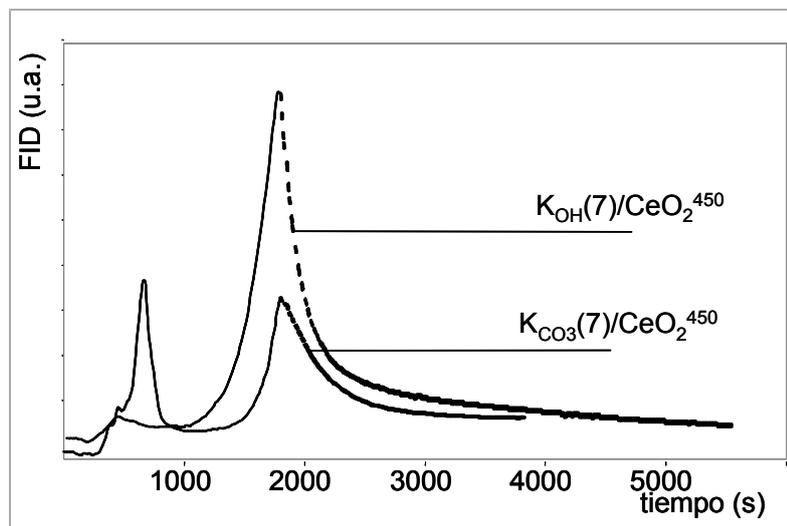


Figura 5.14: Combustiones parciales con mezclas catalizador:hollín en contacto flojo para los catalizadores preparados con carbonato e hidróxido de potasio. En línea continua calentamiento a $12^{\circ}C/min$, en línea de trazos condiciones isotérmicas a $370^{\circ}C$.

Como los valores de las temperaturas características son mayores en el modo de contacto flojo que en el modo de contacto íntimo, los valores de temperatura que se adoptan para trabajar en condiciones isotérmicas son también mayores, ya que como se ha mencionado anteriormente este tipo de experiencias se hace para valores de temperaturas comprendidos entre T_I y T_M .

En la siguiente figura se muestran las combustiones parciales realizadas con las mezclas catalizador:hollín, utilizando el catalizador preparado con cloruro de potasio.

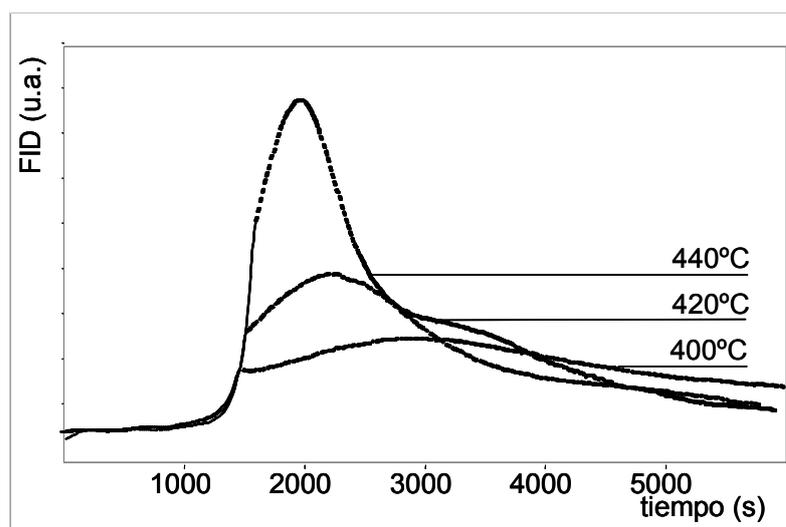


Figura 5.15: Combustiones parciales para mezclas catalizador:hollín en contacto flojo utilizando el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$. En línea continua calentamiento a $12^\circ C/min$, en líneas de puntos condiciones isotérmicas a la temperatura indicada

Puede verse que el modo de contacto entre el catalizador y el hollín no tiene influencia sobre el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante, ya que este fenómeno que se había observado para la mezcla catalizador:hollín en contacto íntimo se sigue observando para esta nueva condición de contacto, incluso para los mismos valores de temperatura.

5.3.6 Catalizadores MA(7)/CeO₂⁴⁵⁰. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

En esta sección se estudiarán los catalizadores preparados con otros metales alcalinos, el sodio y el cesio. Las sales que se han usado como precursores de cada uno de estos metales, son para el caso del sodio nitrato, cloruro e hidróxido, y para el caso del cesio se ha empleado acetato. El objetivo que se persigue es comparar la actividad de los diferentes metales alcalinos (se tomará el nitrato de sodio y el nitrato de potasio para esta serie de comparaciones), y además comparar si los resultados obtenidos para el potasio con diferentes sales precursoras tienen alguna correlación con los resultados obtenidos para el sodio también con diferentes precursores.

En la **Figura 5.16** se muestran los perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores con diferentes metales alcalinos MA(7)/CeO₂⁴⁵⁰, (MA: sodio, potasio o cesio).

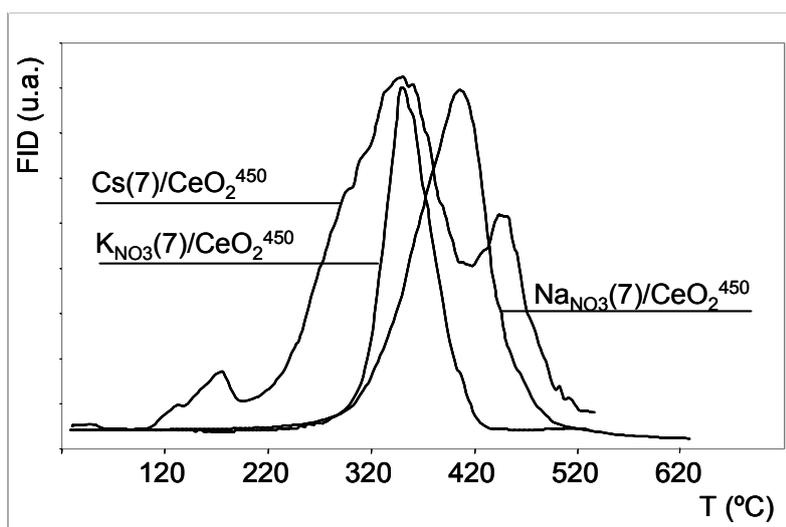


Figura 5.16: Perfiles de TPO para los catalizadores MA(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

Se puede observar que el catión empleado para la formulación del catalizador tiene influencia sobre la actividad del catalizador ya que los perfiles de TPO son diferentes. El valor de TI más bajo corresponde al cesio, no obstante el valor de TF para este mismo catalizador es el más elevado, es decir que el material carbonoso se agota a mayor temperatura. Este perfil ancho y poco definido podría estar indicando que en la superficie del catalizador existen especies carbonatos (como se ha visto con anterioridad para algunos catalizadores calcinados a 800°C y para los preparados con carbonato o hidróxido de potasio). Los catalizadores preparados con nitrato de potasio y nitrato de sodio comienzan a quemar el hollín a la misma temperatura (mismo valor de TI), pero se puede ver que los valores de TM y TF para el primero son notablemente menores que para el segundo, por lo tanto se puede decir que el catalizador preparado con la sal de potasio es mucho más activo que el preparado con la sal de sodio. En la siguiente tabla se muestran los valores de las temperaturas características de los perfiles mostrados en la **Figura 5.16**.

Tabla 5.10: Valores de las temperaturas características de los perfiles de TPO mostrados en la **Figura 5.16**.

catalizador	TI (°C)	TM (°C)	TF (°C)
NaNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	230	405	510
KNO ₃ (7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	230	350	440
Cs(7)/CeO ₂ ⁴⁵⁰	200	350	520

Los valores de las temperaturas listados en la **Tabla 5.10**, muestran que el catalizador más activo es el preparado con nitrato de potasio, debido a que es el que presenta un pico más definido y angosto que el resto (**Figura 5.16**).

Cuando se realizó el análisis de los catalizadores K_{xx}(7)/CeO₂⁴⁵⁰, se había encontrado que para el caso en el que se empleó KOH y K₂CO₃ los perfiles de combustión eran notablemente más anchos que para el preparado con KNO₃, con similares valores de TI, pero mayores valores de TM y TF (ver sección 5.3.1). Teniendo en cuenta estas observaciones, y asumiendo que para el caso del cesio el comportamiento sea similar, se podría esperar entonces que un catalizador preparado con nitrato de cesio sea más activo que el preparado con acetato de cesio y que posea un pico definido y esbelto tal como los de NaNO₃ y KNO₃. De esta manera, un catalizador preparado con CsNO₃ sería más activo que el preparado con KNO₃, y los cationes se podrían ordenar según la actividad de la siguiente manera: Cs⁺ > K⁺ > Na⁺, lo que estaría de acuerdo con lo publicado con Moulijn y Kapteijn [3].

Se analizó también la influencia que tiene el anión de la sal precursora para el caso en el que se emplea sodio como promotor, empleando cloruro, nitrato e hidróxido de sodio. En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos de los TPO para las mezclas catalizador:hollín realizados a 12°C/min.

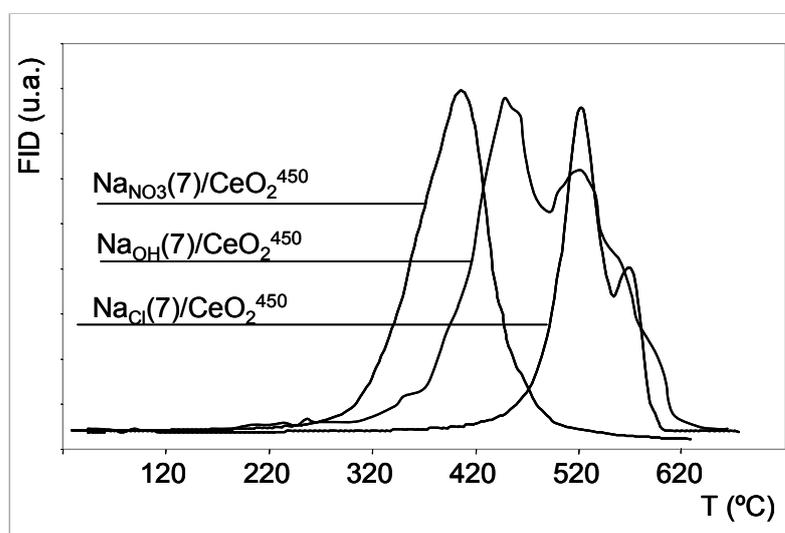


Figura 5.17: Perfiles de TPO a 12°C/min para catalizadores preparados con diferentes precursores de sodio.

Se puede observar que el comportamiento que poseen los catalizadores preparados con diferentes sales precursoras de sodio siguen un comportamiento similar al analizado anteriormente para los catalizadores preparados con diferentes sales precursoras de potasio. El catalizador que presenta mejor actividad es el obtenido a partir de nitrato de sodio, luego en orden de actividad le sigue el catalizador preparado con hidróxido de

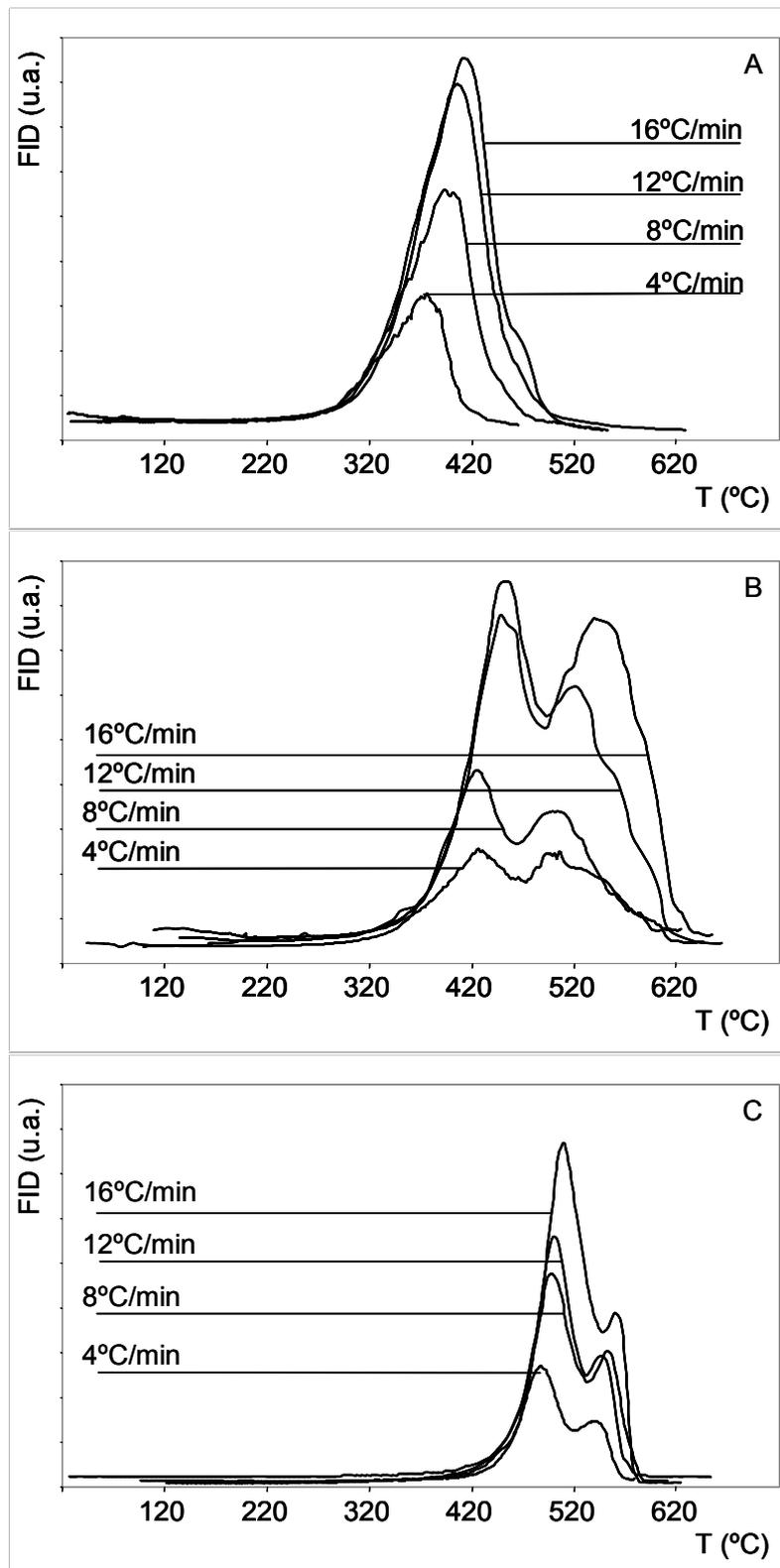


Figura 5.18: Perfiles de TPO a diferentes velocidades de calentamiento para los diferentes precursores de sodio empleados:
 A) $\text{NaNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$, B) $\text{NaOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$, C) $\text{NaCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$.

sodio, con un perfil de combustión característico de los catalizadores que poseen carbonatos en su superficie, lo cual es consistente con el hecho de que el hidróxido se

carbonata con mucha facilidad. Finalmente, se encuentra el cloruro de sodio, el cual aparentemente no modifica las propiedades catalíticas del óxido de cerio.

Se realizaron además TPO empleando diferentes velocidades de calentamiento, que como en los casos anteriores fueron 4, 8 y 16°C/min (además de las de 12°C/min que ya han sido mostradas). En forma general se puede decir que para los casos en los que se ha empleado nitrato y cloruro de sodio (**Figura 5.18A** y **C** respectivamente) se puede observar que con el aumento de la velocidad de calentamiento no se modifica el valor de TI, y los valores de TM son mayores. Los valores de TF siguen en general la tendencia esperada, es decir un corrimiento a mayores valores al aumentar la velocidad de calentamiento, si bien se observa alguna dispersión de valores.

Este mismo tipo de experiencias se realizaron con el catalizador preparado con acetato de cesio. En la **Figura 5.19** se muestran los resultados obtenidos. En este caso se puede observar que los valores de las temperaturas características de los perfiles de TPO no se modifican sustancialmente, siendo prácticamente iguales para las tres velocidades de calentamiento analizadas.

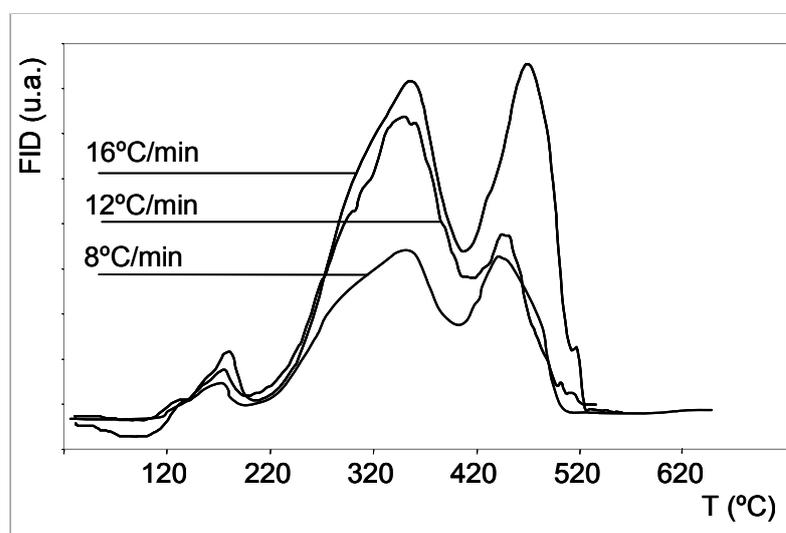


Figura 5.19: Perfiles de TPO para el catalizador preparado con acetato de cesio como precursor.

De esta manera, la información experimental presentada indica que el mecanismo de reacción varía no sólo con el catión de la sal del metal alcalino empleado, sino que además también lo hace con el anión de la misma sal.

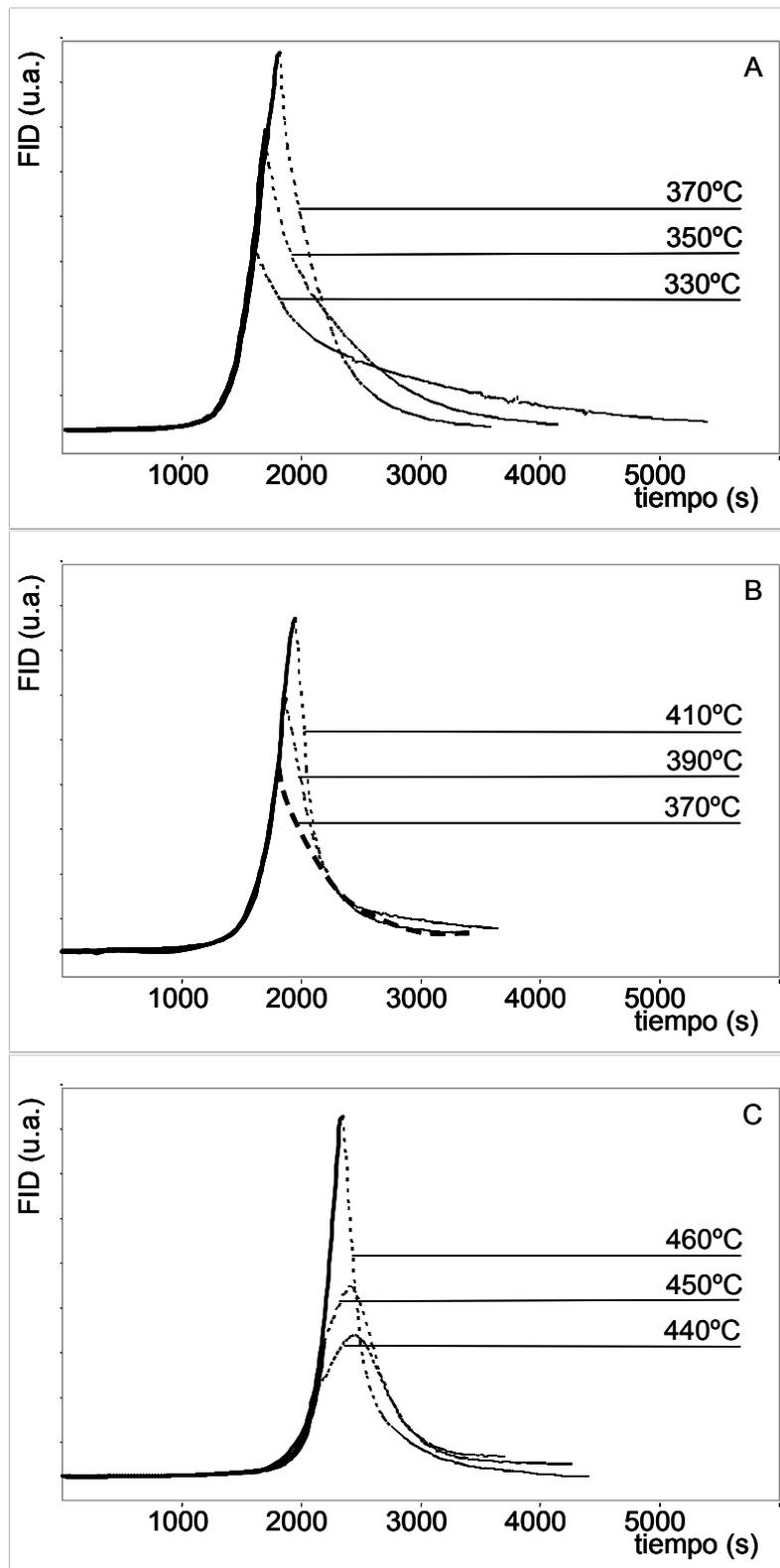


Figura 5.20: Combustiones parciales para diferentes catalizadores, A) $\text{NaNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$, B) $\text{NaOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$, C) $\text{NaCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$. En línea completa calentamiento a 12°C/min, en línea de puntos condiciones isotérmicas.

Los resultados de las combustiones parciales realizadas con los catalizadores preparados con las diferentes sales de sodio y cesio se muestran en las **Figura 5.20** y **Figura 5.21**.

Puede verse que para el caso en el que se ha empleado nitrato de sodio (**Figura 5.20A**), una vez que se han alcanzado las condiciones isotérmicas la velocidad de reacción comienza a disminuir en forma exponencial, comportamiento muy diferente al que se había observado con el nitrato de potasio para los mismos valores de temperatura (**Figura 4.18**). Este cambio en el comportamiento puede ser debido al cambio de electronegatividad del catión. El catión de sodio es más electronegativo que el catión de potasio y posiblemente esta mayor electronegatividad le confiera más estabilidad al ion nitrato. El nitrato de sodio másico funde a 308°C y se descompone a 380°C.

Para el caso del catalizador preparado con hidróxido de sodio (**Figura 5.20B**), la respuesta es la misma que la observada previamente para el caso de la misma sal de potasio. También cuando se usa cloruro de sodio, se obtiene un resultado similar al del cloruro de potasio, con un aumento de velocidad de reacción en condiciones isotérmicas (**Figura 5.20C**). Debido a la elevada temperatura a la que ocurre este fenómeno (comparable a los valores para los catalizadores CeO₂⁴⁵⁰ y K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰) se puede decir que este comportamiento es atribuible al óxido de cerio y no a la sal precursora.

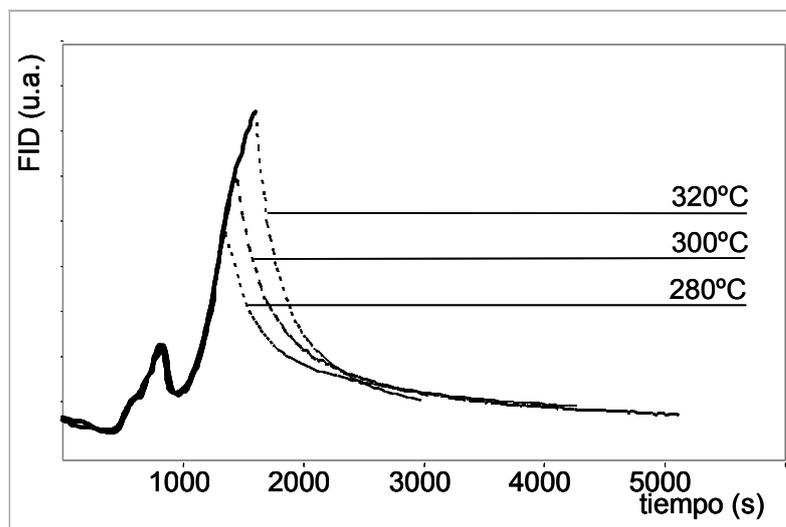


Figura 5.21: Combustiones parciales con el catalizador Cs(7)/CeO₂⁴⁵⁰. En línea completa calentamiento a 12°C/min, en línea de puntos condiciones isotérmicas.

Para el caso en el que se ha empleado el catalizador preparado con cesio (**Figura 5.21**), no se observan el crecimiento de la velocidad de reacción a temperatura constante

para ningún valor de temperatura comprendido entre TI y TM. Posiblemente este comportamiento se deba al anión de la sal precursora, y no al catión (Cs^+).

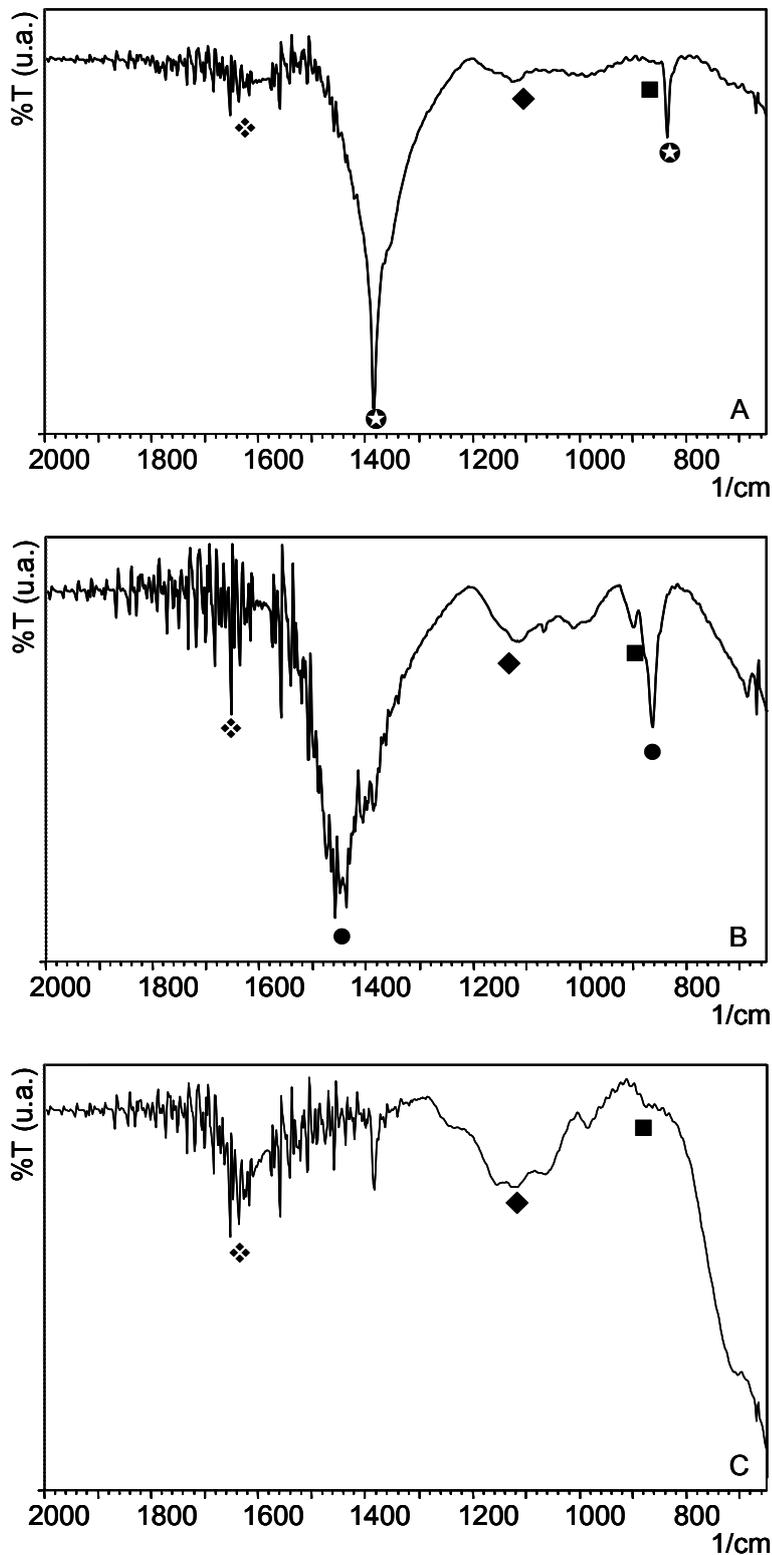


Figura 5.22: Espectros de FTIR de los diferentes catalizadores:

A) $\text{NaNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$, B) $\text{NaOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$, C) $\text{NaCl}(7)/\text{CeO}_2^{450}$

◇ agua; ◆ superóxido; ■ peróxido; ☆ nitrato de sodio; ● carbonato de sodio.

En todos los espectros FTIR de los catalizadores preparados con distintas sales de Na, (**Figura 5.22**) se distinguen las señales asociadas a los oxígenos tipo superóxido (1120 cm⁻¹) y peróxido (885 cm⁻¹) de la superficie del soporte, CeO₂ [9-12] y al agua fisisorbida (1630 cm⁻¹) junto a otras señales. Para el catalizador NaNO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰ (**Figura 5.22A**), se observa dos bandas extras bien definidas a 1385 y 840 cm⁻¹, que corresponden al compuesto NaNO₃ [14]. Mientras que las señales extras para el catalizador NaOH(7)/CeO₂⁴⁵⁰ indican que una fracción importante de sodio se encuentra como Na₂CO₃ [15] (bandas IR a: 1440 y 880 cm⁻¹, **Figura 5.22B**).

Por otro lado, el espectro del catalizador NaCl(7)/CeO₂⁴⁵⁰ (**Figura 5.22C**) no presenta señales adicionales, lo que indica que el sodio está como NaCl, debido a que este compuesto es inactivo al infrarrojo en el rango de medición del equipo utilizado.

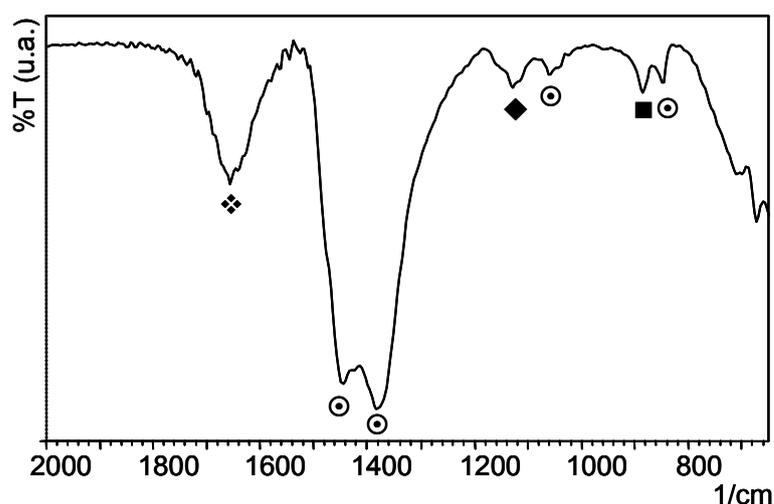


Figura 5.23: Espectros de FTIR del catalizador Cs(7)/CeO₂⁴⁵⁰.
 ♦ agua; ⊙ carbonatos superficiales; ◆ superóxidos; ■ peróxidos.

Se espera que el acetato de cesio soportado sobre CeO₂, al calcinarlo a 450°C se descomponga y oxide, dando el óxido y/o carbonato de cesio (**Figura 5.23**). La ausencia del ion acetato se comprueba porque no se observan las señales características del acetato de cesio asociada al CH₃ alrededor de 2950 cm⁻¹ (no mostrado) [16]. Hay 4 señales, 1443, 1377, 1059 y 845 cm⁻¹, que están asociadas a diferentes especies carbonatos adsorbidas en la superficie con una contribución baja del compuesto Carbonato de Cs. La señal a 1654 cm⁻¹ corresponde al H₂O adsorbida y las señales a 885 y 1127 cm⁻¹ se atribuyen a los peróxidos y superóxidos sobre el CeO₂ [9-12]. Todo pareciera indicar que el Cs esta como óxido cubierto con especies carbonato.

5.3.7 Formulación de los modelos cinéticos.

Se propondrán modelos cinéticos para los catalizadores $K_{xx}(7)/CeO_2^{450}$, con el fin de determinar el efecto del anión de la sal precursora de potasio en el mecanismo de reacción ya desarrollado, correspondiente al caso en el que se emplea nitrato de potasio como sal precursora del metal alcalino. Como punto de partida se tomará el mecanismo propuesto para el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2^{450}$.

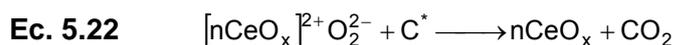
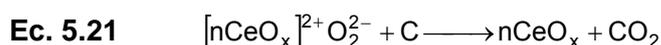
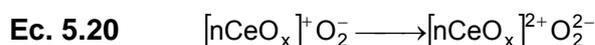
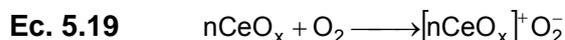
En el capítulo anterior se había encontrado que en el mecanismo de reacción se encuentran involucradas especies como nitratos, nitritos, carbonatos y óxidos de potasio. Se había propuesto además que el óxido de potasio es la especie con elevada movilidad superficial y además que el potasio favorece la formación y difusión de los superóxidos y peróxidos sobre la superficie del óxido de cerio.

Evidentemente al cambiar la sal precursora, el mecanismo propuesto en el capítulo anterior debe ser modificado, dado que con algunos precursores, cloruro de potasio por ejemplo, algunos intermediarios de reacción como los nitritos, obviamente no pueden ser formados.

5.3.7.1 Formulación del modelo cinético para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$.

En la **Figura 5.1** se había visto que el perfil de TPO para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$ es similar al perfil obtenido con CeO_2^{450} , con una diferencia entre ambos perfiles en el lado de alta temperatura, es decir cuando el material carbonoso se está agotando. Se pudo observar además el mismo comportamiento entre ambos catalizadores cuando las mezclas catalizador:holín fueron sometidas a combustiones parciales. Por otra parte con las experiencias de pulsos de CO_2 a alta frecuencia se había determinado que este gas no interacciona con la superficie de ninguno de estos dos catalizadores. Se había visto también que el agregado de cloruro de potasio así como las otras sales de potasio analizadas, no afectan el tamaño del cristal del óxido de cerio. Todas estas evidencias hacen pensar que el mecanismo de reacción no se modifica sustancialmente, es decir que el mecanismo de reacción para la combustión catalítica de hollín que se propone para el

caso en el que se emplea como catalizador al K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ es básicamente el mismo que el propuesto en el **Capítulo 3** para el caso del CeO₂⁴⁵⁰. A continuación se detallan nuevamente las expresiones.



Siendo este el mecanismo simplificado que se había encontrado para el caso en el que se empleaba óxido de cerio calcinado a 450°C como catalizador. No se vuelven a escribir las expresiones de velocidad porque son las mismas que las mostradas en el **Capítulo 3**, identificando en este caso los parámetros con diferentes subíndices.

5.3.7.2 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

El mecanismo de reacción que se plantea es el mismo que el encontrado y discutido anteriormente en el **Capítulo 3**. Dada la elevada estabilidad del cloruro de potasio, se supone que el potasio solo favorece la difusión superficial de los iones peróxidos, y por lo tanto se puede admitir que los parámetros cinéticos de las etapas que describen la formación de los iones peróxidos y superóxidos son los mismos. Es decir que se supone que el agregado de KCl afecta sólo los valores de los parámetros cinéticos correspondientes a las etapas de combustión del material carbonoso. Por otro lado, como se vio en la **Figura 5.1** es de esperar que la variación de los valores de los parámetros en cuestión no sea muy significativa. En la **Figura 5.25** se muestra la curva de ajuste tomando como referencia los datos experimentales del perfil de combustión obtenido con una velocidad de calentamiento de 12°C/min, y en la **Tabla 5.11** los valores de los parámetros cinéticos.

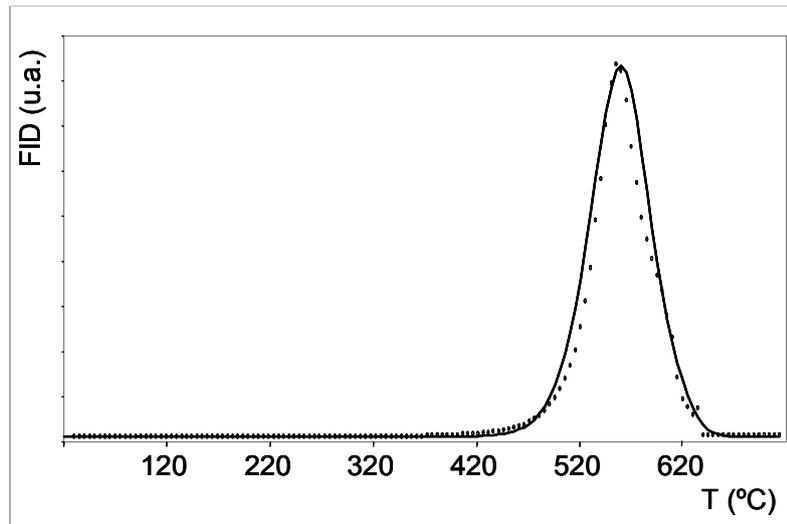


Figura 5.24: Curva de regresión (línea continua) a partir de los datos experimentales (puntos) del perfil de TPO a 12°C/min con el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$.

Tabla 5.11: Valores estimados de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$.

Parámetro	Etapas	Valor estimado
A_{19}^* ($atm^{-1} \cdot s^{-1}$)	Formación	3475
E_{19}^* ($cal \cdot mol^{-1}$)	Superóxido	18564
A_{20}^* (s^{-1})	Formación	5649
E_{20}^* ($cal \cdot mol^{-1}$)	Peróxido	19199
A_{21} ($g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Combustión del carbono C	5106
E_{21} ($cal \cdot mol^{-1}$)		15783
A_{22} ($g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Combustión del carbono C^*	4013
E_{22} ($cal \cdot mol^{-1}$)		18346
A_{23}^* (s^{-1})	Conversión de C^* a C	3351
E_{23}^* ($cal \cdot mol^{-1}$)		21428
C_0 ($mol \cdot g^{-1}$)		$2,0 \cdot 10^{-3}$
C_0^* ($mol \cdot g^{-1}$)		$1,1 \cdot 10^{-3}$

* los valores señalados corresponden a los que han sido calculados para el CeO_2^{450} y se mantuvieron constantes

Comparando los valores de los parámetros correspondientes a las etapas de combustión que se muestran en la **Tabla 5.11** con los respectivos obtenidos para el CeO_2^{450} , se puede ver que efectivamente las variaciones son muy pequeñas. Para el caso de la combustión del carbono C (carbono que se consume con el peróxido que difunde en la superficie del catalizador) para el $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$ los valores de A y E son $5106 g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ y $15783 cal \cdot mol^{-1}$ respectivamente y para el CeO_2^{450} son $4145 g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ y $15131 cal \cdot mol^{-1}$. Como se puede ver la diferencia de los valores de las energías de activación es tan sólo de unos cientos de $cal \cdot mol^{-1}$, no siendo muy significativo. En cambio el valor del factor pre-exponencial es unas 1000 unidades menor para el catalizador con potasio que para el catalizador sin el metal alcalino, lo que estaría indicando que el cloruro de potasio hace

que disminuyan las colisiones efectivas entre los peróxidos y el carbono. Comparando ahora los parámetros de combustión del otro tipo de carbono (C*, es el que se consume con el peróxido que llega mediante spill-over) se puede ver que para el K_{Cl}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ los valores de A y E (4013 g·mol⁻¹·s⁻¹, 18346 cal·mol⁻¹ respectivamente) estarían indicando que esta etapa se encuentra más favorecida que para el catalizador sin potasio, cuyos valores son 3001 g·mol⁻¹·s⁻¹ y 20459 cal·mol⁻¹. Es decir que a pesar de no observarse una notable mejora en la actividad del catalizador, el agregado de potasio estaría favoreciendo el spill-over de los iones peróxidos, aumentando el número de colisiones efectivas y disminuyendo la barrera energética.

En la **Figura 5.25** se muestran las simulaciones realizadas de los TPO a diferentes velocidades de calentamiento. Para una mejor comparación en la misma figura se muestran los respectivos datos experimentales.

En general se puede ver que la predicción del modelo es mejor a medida que las condiciones de operación se aproximan a aquellas a las que los parámetros fueron obtenidos. Para el caso de la simulación realizada a 4°C/min (**Figura 5.25A**) se puede ver claramente como el modelo se anticipa a los datos experimentales, cosa que no ocurre con las simulaciones realizadas a 8°C/min y 16°C/min (**Figura 5.25B y C**). Cuando se había analizado el catalizador de cerio en el **Capítulo 3**, se había observado un comportamiento similar, las desviaciones del modelo eran más grandes cuanto más alejadas están las condiciones operativas de las condiciones en las que fueron obtenidos los parámetros.

Los resultados de las simulaciones de las combustiones parciales fueron satisfactorios. En la **Figura 5.26** se muestran las curvas simuladas y los datos experimentales.

En general se puede apreciar que el modelo propuesto tiene una buena capacidad predictiva. Se destaca que se logra reproducir el fenómeno para los valores de temperaturas para los cuales se observa, y una vez más se remarca que los parámetros cinéticos que se emplean para realizar las simulaciones fueron obtenidos con otro catalizador (CeO₂⁴⁵⁰), lo que muestra la gran capacidad predictiva del modelo, y consecuentemente que representa bien la química real del sistema.

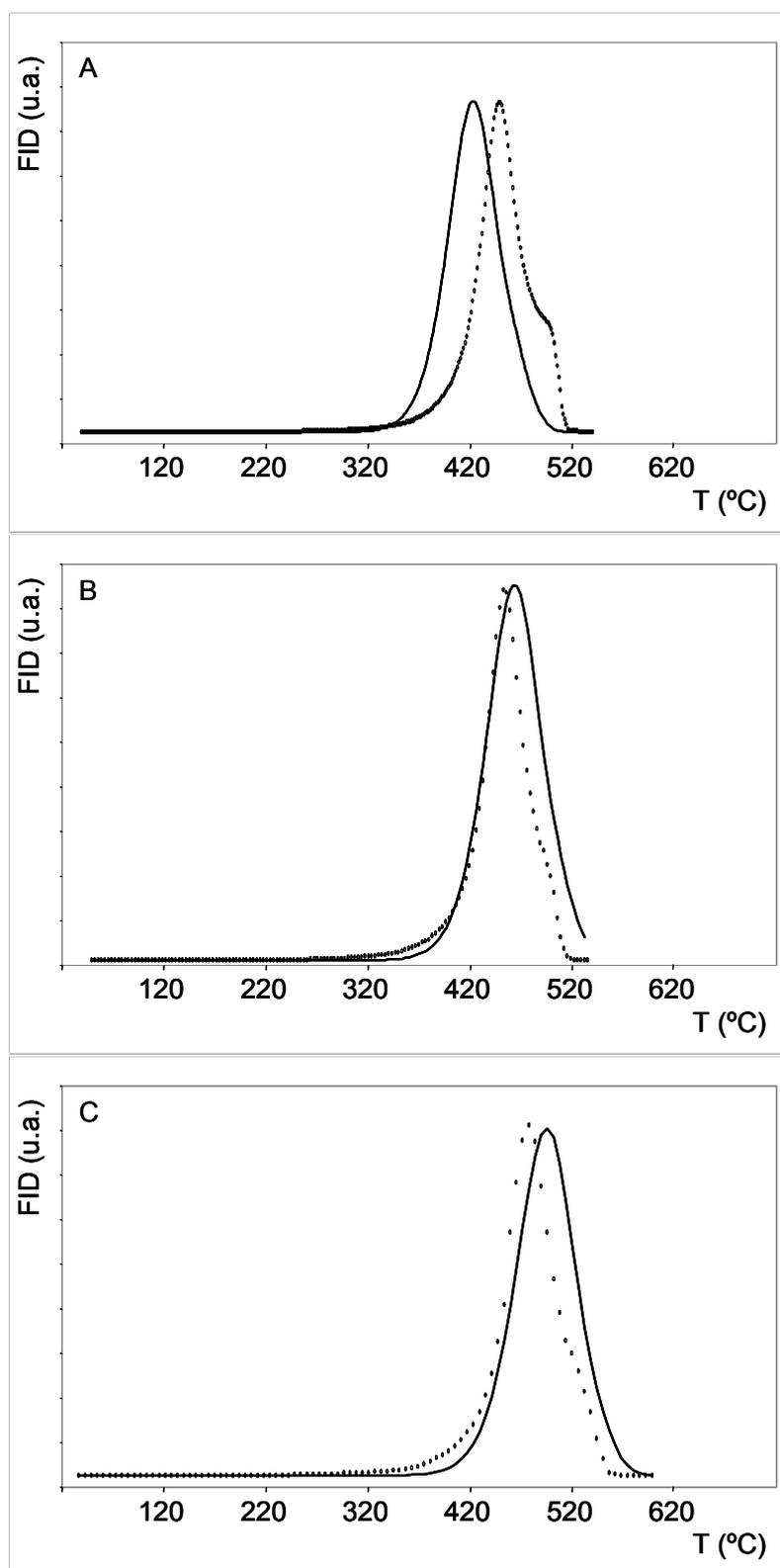


Figura 5.25: Simulaciones de los perfiles de TPO para el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$ realizados con diferentes velocidades de calentamiento: A) 4°C/min, B) 8°C/min, C) 16°C/min. Con puntos valores experimentales, en línea continua curva simulada.

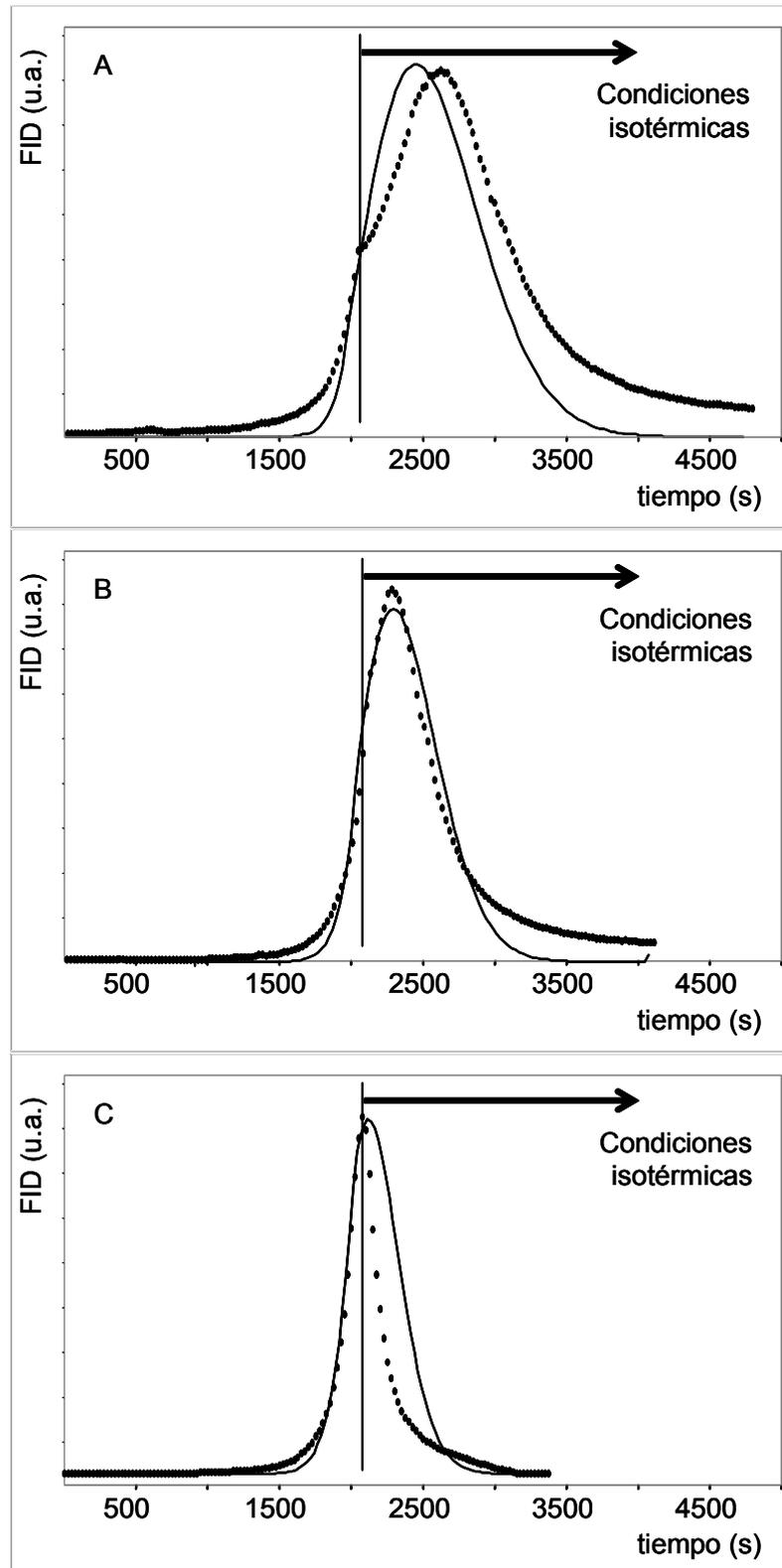


Figura 5.26: Simulaciones de combustiones parciales con el catalizador $K_{Cl}(7)/CeO_2^{450}$ a diferentes valores de temperaturas constantes, A) 420°C, B) 440°C, C) 460°C. Con puntos valores experimentales, en línea continua curva simulada.

5.3.7.3 Formulación del modelo cinético para los catalizadores $\text{KCO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$

Anteriormente se vio que los catalizadores $\text{KCO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ y $\text{KOH}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ presentan un comportamiento muy distinto de los catalizadores analizados hasta ahora (**Figura 5.1**). Por esta razón es necesario formular un modelo cinético distinto. Por otra parte, en la **Figura 5.27** se puede ver con mayor claridad que ambos catalizadores presentan un comportamiento similar. En la misma figura se observa que al inicio de la combustión estos dos catalizadores podrían estar siguiendo una cinética similar a la del catalizador preparado con nitrato de potasio, mientras que al final de la combustión, cuando el material carbonoso se esta agotando o, lo que es lo mismo, se alcanza conversión unitaria, el comportamiento cinético se parece mas bien al del catalizador preparado con cloruro de potasio.

Basado en las observaciones anteriores y en lo encontrado en el **Capítulo 4** para el catalizador $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$, el modelo cinético que se plantea para el carbonato o hidróxido de potasio es el que se detalla a continuación.

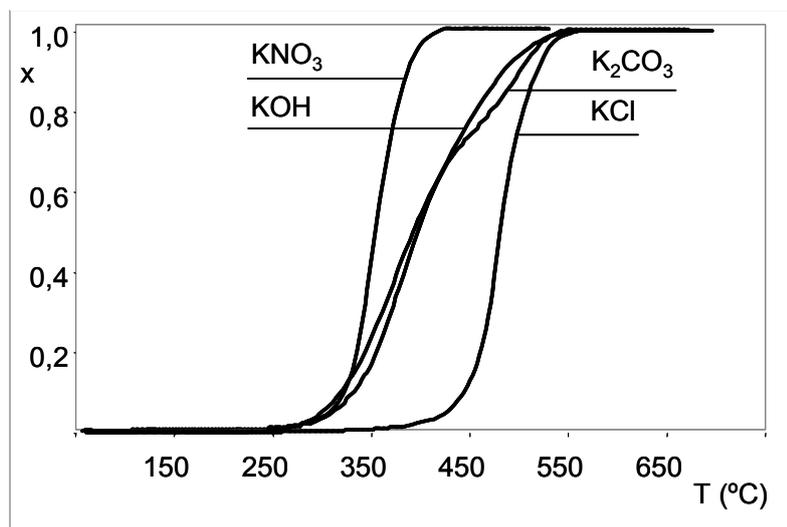
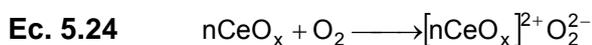


Figura 5.27: Curvas de conversión en función de la temperatura para los catalizadores preparados con los diferentes precursores de potasio.

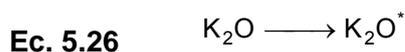


En esta etapa se representa la formación de los iones peróxidos. Como ya ha sido discutido en el capítulo anterior, se encuentran implícitas otras etapas que se ven favorecidas por la presencia del potasio.

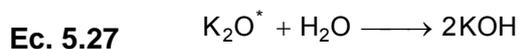
La otra etapa que se plantea es la descomposición del carbonato de potasio para dar óxido de potasio y dióxido de carbono. Esta etapa se considera reversible debido a la evidencia que se tiene de la interacción del CO₂ con el catalizador.



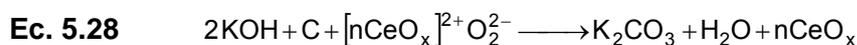
Se considera también la difusión superficial del óxido de potasio hacia un sitio propicio para la reacción (simbolizado con K₂O^{*})



Luego el óxido de potasio se hidrata para dar hidróxido de potasio. El agua necesaria para esta etapa es la que proviene de la combustión del hollín, y como se pudo ver en los espectros de IR queda en la superficie del catalizador.



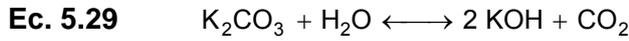
Finalmente el hidróxido de potasio reacciona con el hollín y los iones peróxidos para formar nuevamente el carbonato de potasio:



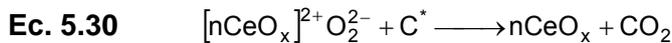
De esta manera se puede decir entonces que para el caso en el que se ha empleado carbonato de potasio como precursor, la etapa de iniciación del mecanismo de reacción sería la reacción dada en la **Ec. 5.25**, mientras que, si el precursor empleado es el hidróxido de potasio el mecanismo de reacción se inicia por la reacción dada en la **Ec. 5.28**.

En el capítulo anterior se había considerado que la etapa de difusión superficial del potasio (**Ec. 5.26**) es lo suficientemente rápida, por lo que no interfiere en la velocidad de

reacción global. Por otra parte los valores de energía libre de reacción indican que la etapa de hidratación del óxido de potasio (**Ec. 5.27**) se encuentra muy favorecida, es decir que también se la puede considerar como muy rápida. Por lo tanto, las expresiones **Ec. 5.25-Ec. 5.27** se pueden condensar en la siguiente expresión:



Se considera además la combustión de carbono mediante el spill-over de los peróxidos, por lo tanto también es factible la conversión de un tipo de carbono en otro (**Ec. 5.22** y **Ec. 5.23**). Debido a que el precursor puede tener influencia en la facilidad con la que los iones peróxidos alcanzan los átomos de carbono, se plantea la etapa correspondiente a la combustión mediante spill-over. En cambio los valores de los parámetros que corresponden a la etapa de conversión de un tipo de carbono en otro se supone que se mantiene constante, es decir son los mismos que los empleados anteriormente.



Entonces, para el caso en el que se emplean como sales precursoras al carbonato o hidróxido de potasio las expresiones de velocidad son:

Ec. 5.31

$$\frac{\partial [n\text{CeO}_x]}{\partial t} = -k_{24} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} + k_{28} \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot [\text{C}] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}] + k_{30} \cdot [\text{C}^*] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}]$$

Ec. 5.32

$$\frac{\partial [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}]}{\partial t} = k_{24} \cdot [\text{CeO}_x] \cdot P_{\text{O}_2} - k_{28} \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot [\text{C}] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}] - k_{30} \cdot [\text{C}^*] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}]$$

Ec. 5.33

$$\frac{\partial [\text{K}_2\text{CO}_3]}{\partial t} = -k_{29} \cdot \left\{ [\text{K}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - \exp \left[\frac{\Delta G^0_{29}}{R \cdot T} \right] \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \right\} + k_{28} \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot [\text{C}] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}]$$

Ec. 5.34

$$\frac{\partial [\text{KOH}]}{\partial t} = 2 \cdot k_{29} \cdot \left\{ [\text{K}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - \exp \left[\frac{\Delta G^0_{29}}{R \cdot T} \right] \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \right\} - k_{28} \cdot [\text{KOH}]^2 \cdot [\text{C}] \cdot [[\text{CeO}_x]^{2+}\text{O}_2^{2-}]$$



$$\text{Ec. 5.36} \quad \frac{\partial [C^*]}{\partial t} = -k_{30} \cdot [C^*] \cdot [CeO_x]^{2+} O_2^{2-} - k_{23} \cdot [C^*]$$

$$\text{Ec. 5.37} \quad F_{CO_2} = w_c \cdot k_{28} \cdot [KOH]^{2+} \cdot [C] \cdot [CeO_x]^{2+} O_2^{2-} + k_{30} \cdot [C^*] \cdot [CeO_x]^{2+} O_2^{2-}$$

5.3.7.4 Regresión y obtención de los parámetros cinéticos para los catalizadores K_{CO₃}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ y K_{OH}(7)/CeO₂⁴⁵⁰

Como se detalló más arriba, se considera que algunos parámetros ya obtenidos con otros catalizadores permanecen constantes. En este caso, los parámetros correspondientes a la etapa de formación de los iones peróxidos (**Ec. 5.24**), se consideran los mismos que los obtenidos para el catalizador K_{NO₃}(7)/CeO₂⁴⁵⁰. Los parámetros correspondientes a la conversión de un tipo de carbono en otro, como ya se mencionó, son los mismos que los utilizados para el catalizador K_{Ci}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ y que a su vez son los mismos que para el CeO₂⁴⁵⁰.

De esta manera los parámetros de ajuste son A₂₈, E₂₈, A₂₉, E₂₉, ΔG^o₂₉, A₃₀, y E₃₀. En la **Figura 5.28** se muestran la curva de ajuste y los datos experimentales correspondientes al perfil de TPO obtenido con el catalizador K_{CO₃}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ con una velocidad de calentamiento de 12°C/min.

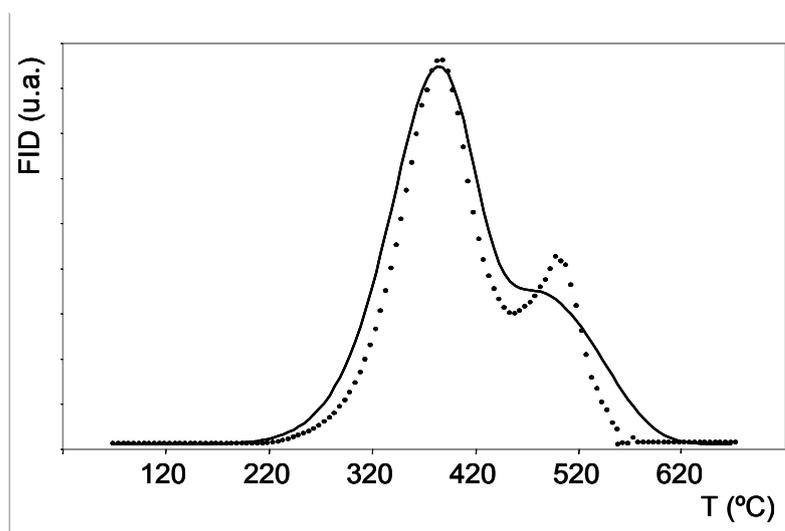


Figura 5.28: Curva de regresión (línea continua) y datos experimentales (puntos) del perfil de combustión obtenidos con el catalizador K_{CO₃}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ a 12°C/min.

Tabla 5.12: Valores de los parámetros cinéticos para el catalizador $K_{CO_3(7)}/CeO_2^{450}$.

Parámetro	Etapas	Valor estimado
A_{24}^* ($atm^{-1}\cdot s^{-1}$)	Formación	172240
E_{24}^* ($cal\cdot mol^{-1}$)	Peróxido	18145
A_{28} ($g^3\cdot mol^{-3}\cdot s^{-1}$)	Formación de	215668
E_{28} ($cal\cdot mol^{-1}$)	Carbonatos	12581
A_{29} ($g\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)	Descomposición de Carbonatos	377051
E_{29} ($cal\cdot mol^{-1}$)		20191
ΔG_{29}° ($cal\cdot mol^{-1}$)		-6000
A_{30} ($g\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)	Combustión del carbono C^*	2987
E_{30} ($cal\cdot mol^{-1}$)		20104
A_{23}^{**} (s^{-1})	Conversión de C^* a C	3351
E_{23}^{**} ($cal\cdot mol^{-1}$)		21428
C_0 ($mol\cdot g^{-1}$)		$2.0 \cdot 10^{-3}$
C_0^* ($mol\cdot g^{-1}$)		$1.3 \cdot 10^{-3}$

* corresponden a los valores que han sido calculados para el $K_{NO_3(7)}/CeO_2^{450}$ y se mantuvieron constantes

** corresponden a los valores que han sido calculados para el $K_{Cl(7)}/CeO_2^{450}$ y se mantuvieron constantes

Se puede ver que el ajuste es bueno, lográndose una buena reproducción de los valores de las temperaturas a la cual se inicia la combustión y a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, no siendo así para el caso de la temperatura a la cual se agota el material carbonoso. Se observa además que se logra reproducir adecuadamente bien el perfil de TPO, con la diferencia de que los datos experimentales muestran un segundo pico, y en la simulación se visualiza un hombro. En la **Tabla 5.12** se listan los valores de los parámetros empleados y encontrados.

Los valores de los parámetros que corresponden a la etapa de combustión del hollín mediante spill-over (combustión del carbono C^*) para el caso en el que se emplea carbonato de potasio como precursor (A_{xx} y E_{xx}), estarían indicando que esta etapa se encuentra desfavorecida con respecto a la homóloga para el catalizador preparado con cloruro de potasio. Para el caso del factor pre-exponencial en el primer catalizador toma un valor de $2987\ atm^{-1}\cdot s^{-1}$ mientras que para el segundo $4013\ atm^{-1}\cdot s^{-1}$, lo que estaría indicando que la cantidad de choques efectivos ha disminuido. Si se comparan los valores de las energías de activación se puede observar que existe un incremento, siendo para el primer catalizador $21428\ cal\cdot mol^{-1}$ mientras que para el segundo $18436\ cal\cdot mol^{-1}$.

Como se ha hecho para los catalizadores anteriores, se ha evaluado la capacidad predictiva del modelo. A continuación se muestran las simulaciones realizadas a diferentes velocidades de calentamiento.

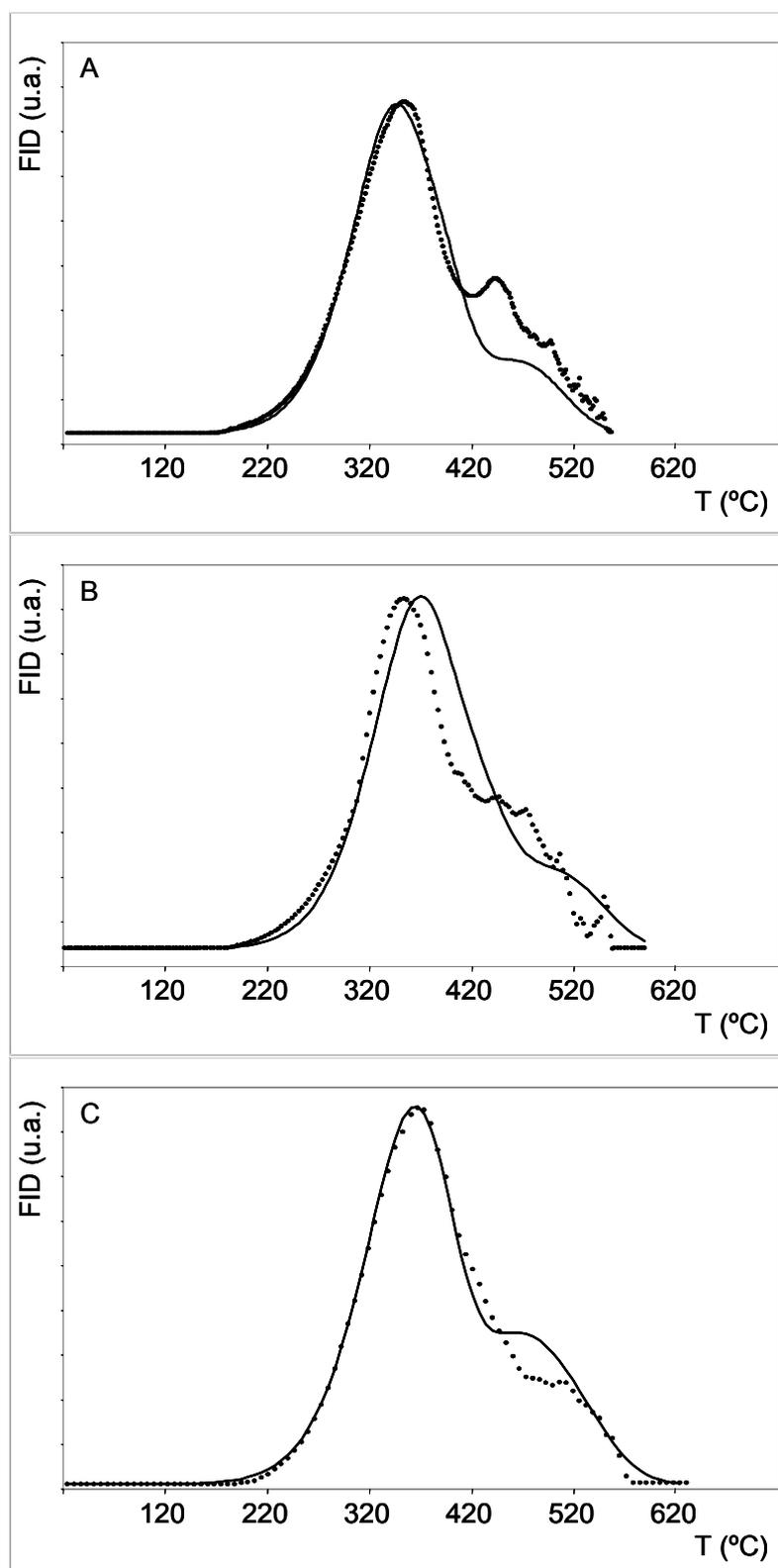


Figura 5.29: Simulaciones de los perfiles de TPO para el catalizador $K_{CO_3}(7)/CeO_2^{450}$ realizados con diferentes velocidades de calentamiento: A) 4°C/min, B) 8°C/min, C) 16°C/min.

Puede verse que la predicción del modelo es muy buena. Las diferencias que se observan sobre el lado derecho de los picos (zona en donde el material carbonoso

comienza a agotarse) se puede adjudicar a problemas de heterogeneidad de la mezcla catalizador:hollín. Si bien las experiencias fueron hechas con una misma mezcla, al tratarse de un sólido es muy difícil garantizar que todas las porciones tomadas posean las mismas características. Se atribuye a la heterogeneidad de la mezcla reaccionante, ya que los datos experimentales muestran que se pueden observar diferencias entre las distintas experiencias. Por ejemplo para el caso del TPO realizado a 4°C/min (**Figura 5.29A**) se puede observar un pico, mientras que para las dos experiencias restantes (**Figura 5.29B y C**) se aprecia un hombro (más marcado para el caso de 8°C/min que para el de 16°C/min). Estas diferentes respuestas tal vez sean debidas a limitaciones de transferencia de masa que no se encuentran contempladas en el modelo propuesto.

Se realizaron también simulaciones de las experiencias de combustiones parciales. En la **Figura 5.30** se muestra el resultado de una simulación. En general se han obtenido resultados similares para el resto de las temperaturas analizadas. La velocidad de reacción comienza a disminuir en forma exponencial una vez que se alcanzan las condiciones isotérmicas. Puede verse que la señal experimental se encuentra por debajo de la curva simulada, lo que se debe a que en el modelo se ha considerado orden uno en el carbono, y evidentemente este orden de reacción es menor que uno.

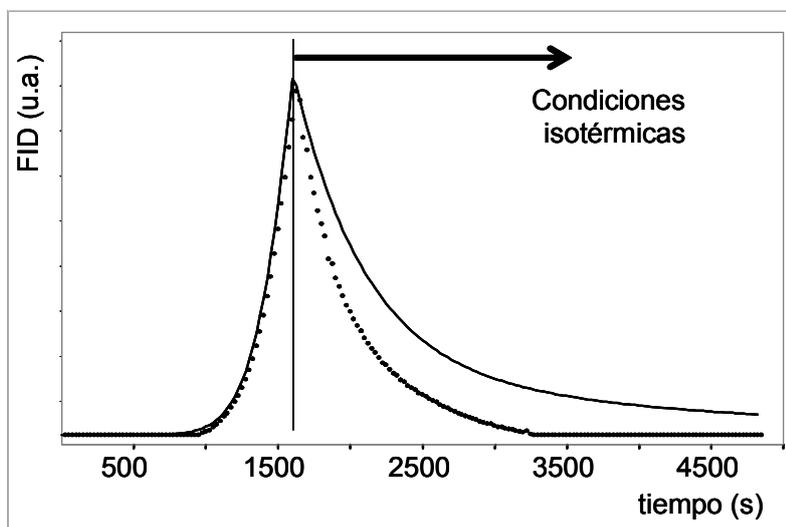


Figura 5.30: Simulación de una combustión parcial a 340°C con el catalizador $K_{CO_3}(7)/CeO_2^{450}$. En línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

En el comienzo de esta sección se había mencionado que los catalizadores preparados con carbonato e hidróxido de potasio poseen un comportamiento similar y por lo tanto es de esperar que respondan al mismo modelo cinético, entonces para corroborar esta hipótesis se realizaron las simulaciones empleando los parámetros encontrados para el

catalizador K_{CO₃}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ y los datos experimentales del catalizador K_{OH}(7)/CeO₂⁴⁵⁰. Antes de realizar las simulaciones se hizo una regresión tomando los datos experimentales del TPO a 12°C/min. Esta regresión se realizó dejando variables sólo los parámetros correspondientes a la combustión del hollín mediante spill-over de los iones peróxidos. Este ajuste se hizo debido a que posiblemente la sal precursora de potasio tenga influencia sobre esta etapa. En la **Figura 5.31** se muestran los datos experimentales y la curva de ajuste, en la **Tabla 5.13** se muestran los valores de los parámetros de ajuste (los restantes son iguales a los listados en la **Tabla 5.12**).

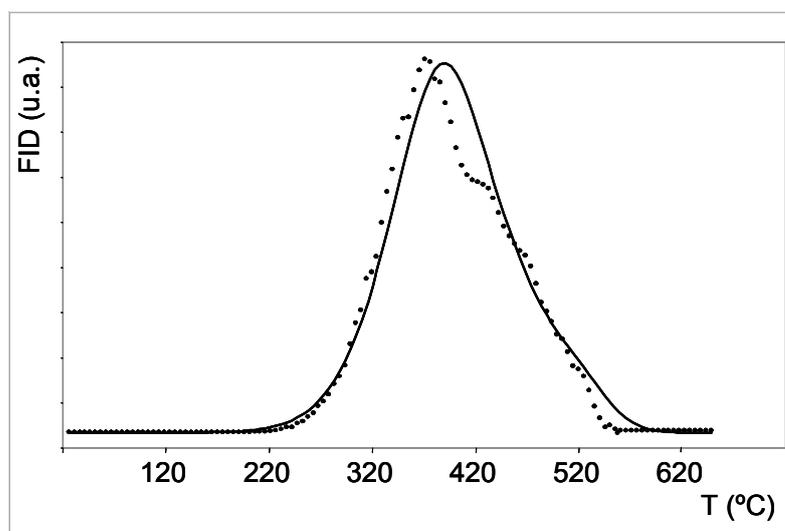


Figura 5.31: Curva de regresión (línea continua) y datos experimentales (puntos) del perfil de combustión obtenidos con el catalizador K_{OH}(7)/CeO₂⁴⁵⁰ a 12°/min.

El ajuste de la curva simulada es bueno, el valor de TM se reproduce con una diferencia de unos pocos grados Celsius, lo que se encuentra dentro del margen de error experimental. El hombro que se observa en el perfil experimental no se logra reproducir con el modelo, posiblemente debido problemas de contacto entre el hollín y el catalizador.

Tabla 5.13: Valores de los parámetros cinéticos de la etapa de combustión del carbono C* para el catalizador K_{OH}(7)/CeO₂⁴⁵⁰.

Parámetro	Etapa	Valor estimado
A ₃₀ (s ⁻¹)	Combustión del	5050
E ₃₀ (cal·mol ⁻¹)	carbono C*	20185

Se puede ver que con el hidróxido de potasio como precursor se mejora el factor preexponencial de la combustión del carbono C*. Comparando los valores que se muestran en la **Tabla 5.12** con los de la **Tabla 5.13** se puede ver que es prácticamente el

doble. En cambio el valor de la energía de activación prácticamente no sufre modificaciones.

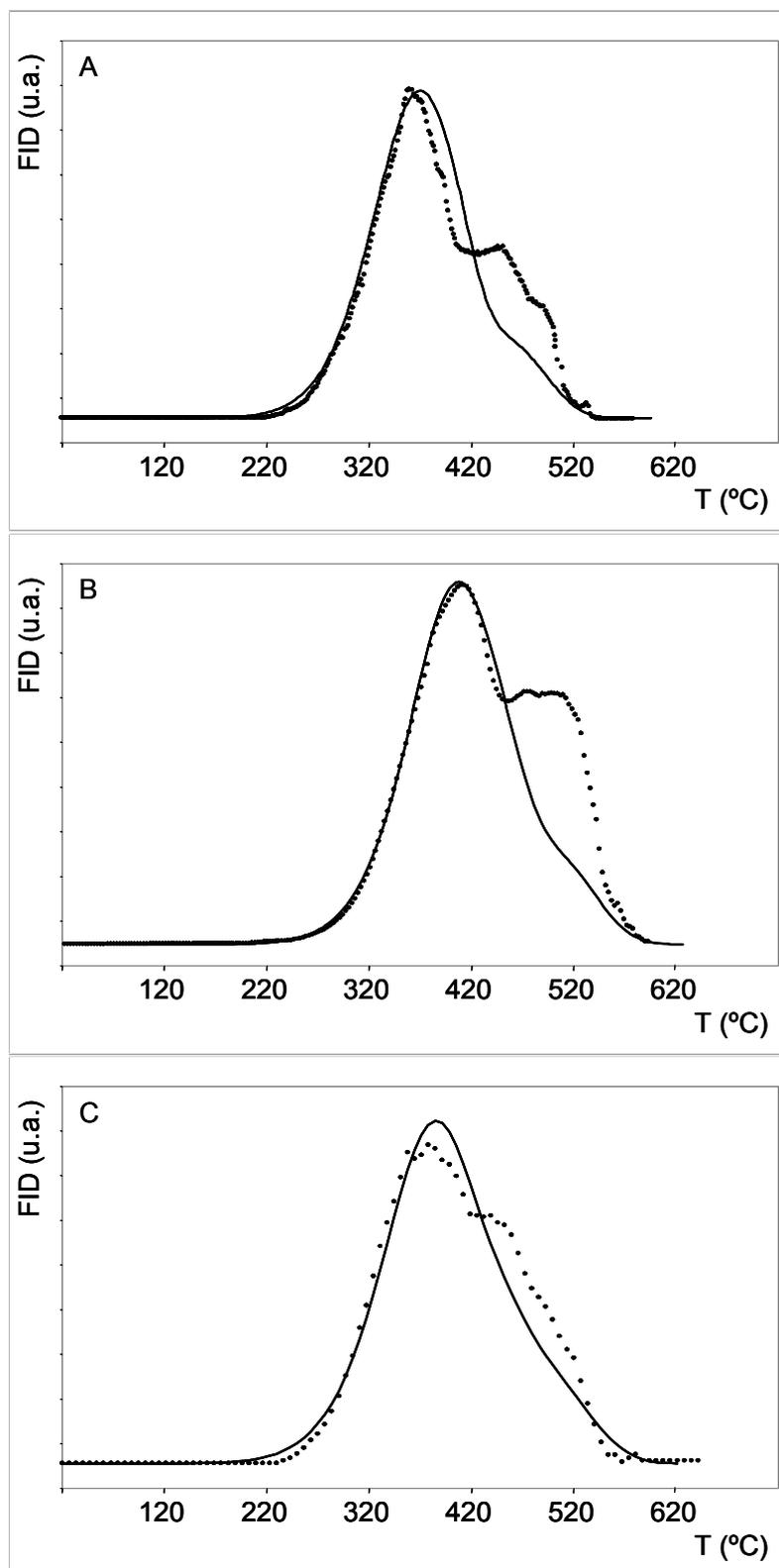


Figura 5.32: Simulaciones de los perfiles de TPO para el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ realizados con diferentes velocidades de calentamiento: a) 4°C/min, b) 8°C/min, c) 16°C/min.

En la **Figura 5.32** se muestran las curvas simuladas. En general se puede observar el mismo tipo de respuesta que para el catalizador anterior (K₂CO₃(7)/CeO₂⁴⁵⁰). La predicción del modelo es muy buena hasta el valor de TM, pero luego, cuando la velocidad de reacción comienza a disminuir la curva simulada se aleja de los datos experimentales.

Los resultados de las simulaciones de las combustiones parciales fueron satisfactorios. Los mismos se muestran en la **Figura 5.33**. Al igual que para el catalizador preparado con carbonato de potasio, con el modelo para este catalizador también se consigue el mismo tipo de respuesta para todas las temperaturas analizadas, es decir que la velocidad de reacción disminuye de manera exponencial una vez que se alcanza el régimen isotérmico. También se observa que el orden de reacción en el carbono real es menor que el propuesto (uno) [17].

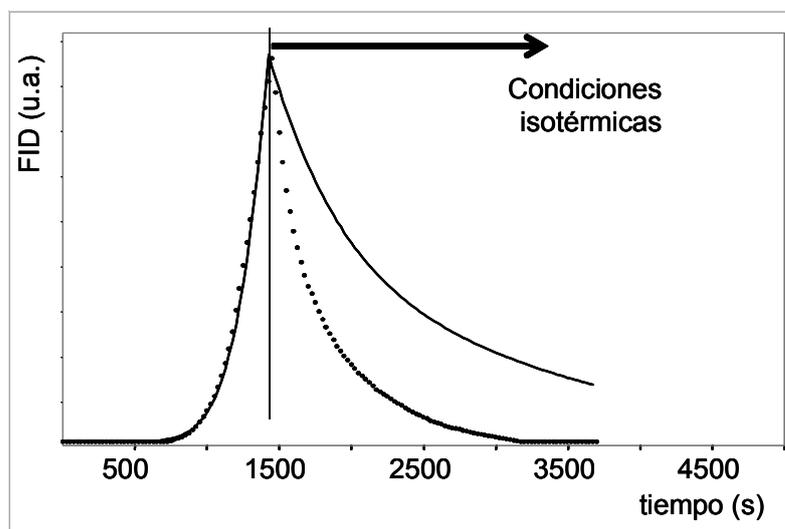


Figura 5.33: Simulación de una combustión parcial a 330°C con el catalizador K_{OH}(7)/CeO₂⁴⁵⁰. En línea continua curva simulada, con puntos datos experimentales.

5.4 Conclusiones.

Se han encontrado modelos cinéticos que contemplan la influencia que tiene el anión de la sal precursora en la combustión catalítica de hollín. Se ha supuesto que esta influencia es sobre alguno de los parámetros cinéticos y posiblemente las alteraciones de la superficie catalítica estén relacionadas con la estabilidad de la sal precursora. Los diferentes precursores de potasio se pueden ordenar de la siguiente manera según la actividad de los catalizadores obtenidos: KNO₃ > K₂CO₃ ≈ KOH > KCl ≈ CeO₂.

Se ha encontrado además que la electropositividad de los cationes de los metales alcalinos también tiene influencia sobre la actividad del catalizador. Debido a las diferentes respuestas del sistema reaccionante es de esperar que este cambio de actividad vaya acompañado de un cambio de mecanismo de reacción, o bien, si siguen el mismo mecanismo que el encontrado para el caso del potasio, debe existir una gran variación de los parámetros cinéticos.

Una vez más se ha visto que el modo de contacto entre el hollín y el catalizador no tiene influencia sobre el mecanismo de reacción. Los fenómenos que se ven para el modo de contacto íntimo se visualizan también para el modo de contacto flojo.

Referencias

- [1] Y. Zhang, X. Zou, L. Sui, *Catalysis Communications* 7, 2006, 855
- [2] K.J. Hüttlinger, R. Mingos, *Fuel* 65, 1986, 1112
- [3] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33, 1995, 1155
- [4] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 1996, 57
- [5] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Arita, M. Inoue, I. Mochida, *Energy and Fuels* 11, 1997, 832
- [6] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 136, 2008, 3
- [7] Lange Handbook of Chemistry, 10^o Edición, McGraw-Hill, 1961, 213
- [8] C.A. Querini, S.C. Fung, *Applied Catalysis A General* 117, 1994, 53
- [9] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today* 50, 1999, 207
- [10] V. Pushkarev, V. Kovalchuk, J. d'Itri. *Journal of Physics and Chemistry B* 108 (2004) 534
- [11] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kašpar, *Journal of Physics and Chemistry B* 104 (2000) 9186
- [12] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Journal of Catalysis* 123, 1990, 436
- [13] *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. A. Davydov. Ed. N.T. Sheppard. John Wiley & Sons Ltd, 2003, 135
- [14] Course noted on the interpretation of infrared and Raman spectra. D.M. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, Ed. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 320.
- [15] Course noted on the interpretation of infrared and Raman spectra. D.M. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, Ed. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 316.
- [16] Course noted on the interpretation of infrared and Raman spectra. D.M. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, Ed. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey.
- [17] B. Sánchez, M.S. Gross, B. Dalla Costa, C.A. Querini, *Applied Catalysis A: General*, en prensa

6

Catalizadores de

K/MgO,

K,Co/MgO K/La₂O₃

6.1 Introducción

En este capítulo se estudiarán otros soportes de catalizadores que se emplean en la eliminación catalítica de hollín. Estos materiales son óxido de magnesio y óxido de lantano. Se estudiará además el efecto del agregado de cobalto al óxido de magnesio, y el efecto promotor del potasio en ambos soportes. Se evaluará la actividad catalítica de estos materiales. El objetivo que se persigue es verificar si existe algún otro compuesto que logre reproducir los fenómenos encontrados con los catalizadores preparados con óxido de cerio estudiados en los capítulos anteriores.

El óxido de magnesio, a diferencia del óxido de cerio, no participa en el mecanismo de reacción en la combustión catalítica de hollín [1], sin embargo se ha reportado una leve disminución en la temperatura de máxima velocidad de reacción atribuyéndoselo a la adsorción de O₂ presente en la fase gaseosa sobre la superficie del óxido metálico y generando especies que son capaces de oxidar el material carbonoso. Debido a esto, el MgO no presenta actividad catalítica en ausencia de oxígeno gaseoso [2]. El esquema de reacción que proponen Pisarello y cols. se muestra a continuación.

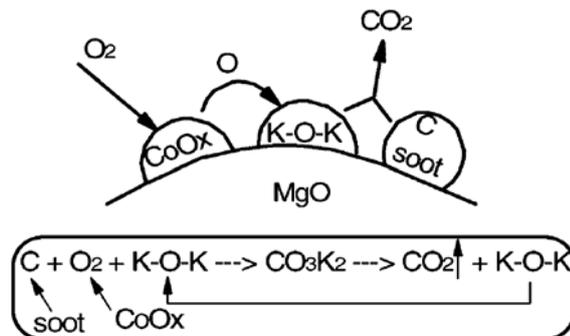


Figura 6.1: Esquema de reacción para catalizadores K/MgO [1].

Cuando el óxido de magnesio se impregna con cobalto y potasio se obtienen catalizadores más activos, obteniéndose el siguiente orden: Co,K/CeO₂ ≥ K/CeO₂, > Co,K/MgO ≥ Co/CeO₂ > Co/MgO > CeO₂ > K/MgO = MgO. Es interesante notar que el agregado de potasio al óxido de magnesio no altera su actividad en forma significativa, en cambio el cobalto, al introducir propiedades redox al catalizador, mejora notablemente la actividad del catalizador [3]. El óxido de cobalto aporta oxígeno activo para la oxidación del hollín. Al comparar los perfiles de reducciones a temperatura programada, se observó que la reducibilidad del catalizador K/CeO₂ es mucho menor que la de los catalizadores

Co/MgO o Co/CeO₂. Sin embargo la actividad del primero es mucho mayor. Esto indica que si bien las propiedades redox son importantes para la combustión catalítica del hollín, no existe una correlación directa entre la reducibilidad del catalizador y su actividad [3]. Los catalizadores Co/MgO no son estables térmicamente. Cuando se aumenta la temperatura de calcinación por encima de 500°C se observa una disminución en la actividad que puede ser atribuida a la pérdida de superficie específica o a la formación de una solución sólida de Co y Mg, la cual fue detectada por EPR y DRX. En esta perovskita el cobalto se reduce a temperaturas elevadas según los resultados obtenidos mediante TPR [4,5]. Para el caso de los catalizadores de Co,K/MgO se ha observado la formación de especies oxidadas volumétricas lo que da como resultado bajas relaciones superficiales de Co/Mg y K/Mg, obtenidas mediante XPS [4,5].

Para el caso en el que se usó CeO₂ como soporte, la relación Co/Ce fue mucho más elevada en el caso de Co,K/CeO₂ que Co/CeO₂. Las relaciones de oxígeno superficial/volumétrico fueron más altas que la relación estequiométrica del CeO₂, lo que no se dio en los catalizadores de MgO [3]. En trabajos previos del grupo [4,5], se había encontrado que existe una relación directa entre la cantidad de Co₃O₄ soportada sobre MgO y la actividad de este catalizador para la combustión catalítica del hollín, lo que indica que las propiedades redox del catalizador juegan un rol central, siendo el cobalto el que ofrece estas características a este catalizador.

En capítulos anteriores se había mencionado que el potasio mejora la actividad de estos catalizadores. Se ha propuesto que las formas en que interviene este metal alcalino son: (i) incremento del área de contacto por generación de especies con elevada movilidad, (ii) preservación de las propiedades redox del Co cuando se calcina a temperaturas superiores a 400°C, (iii) prevención de la sinterización del Co₃O₄, (iv) favorece la combustión de hollín consumiendo carbono para formar especies carbonato [5].

Jiménez y col. [6] estudiaron la influencia de la sal precursora de potasio sobre la actividad de los catalizadores K/MgO para la combustión catalítica de carbón amorfo. Después de comparar al KOH y KNO₃ encontraron que los catalizadores preparados con KNO₃ resultaron ser más activos. Este resultado se atribuyó a: (i) concentración superficial y dispersión más elevadas de potasio (asociado con la fase activa del catalizador), (ii) mayor movilidad de las especies oxigenadas superficiales y (iii) menor estabilidad de los carbonatos y grupos OH superficiales, lo que facilita la formación de especies activas durante la combustión.

La temperatura para la cual se registra la máxima velocidad de reacción (TM) para la combustión no catalítica es 657°C. El MgO mostró una actividad pobre, mostrando un perfil de TPO con una TM de 628°C. En cambio cuando se empleó KOH/MgO en condiciones de contacto íntimo la actividad aumentó notablemente, disminuyendo TM a 440°C [6].

Como se muestra en la **Tabla 6.1** [2], el MgO reduce el valor de la energía de activación (E) en unas 12 Kcal, mientras que el KOH/MgO la reduce en 17 Kcal aproximadamente, lo que muestra una marcada mejora en la actividad con respecto al MgO. Tanto para contacto flojo (LC) como contacto íntimo (TC) los valores de E prácticamente no varían, en cambio el valor del factor preexponencial para TC es cien veces mayor que para LC. Esto puede interpretarse como un aumento en la cantidad de puntos efectivos de contacto entre el carbón y el catalizador. La disminución en el valor de la energía de activación sugiere que se han modificado la naturaleza de los sitios activos [2].

Tabla 6.1: Combustiones de carbón amorfo con y sin catalizador, en aire [2].

Muestra	T _m (°C)	E (Kcal/mol)	A (min ⁻¹ mg _{CB} ⁻¹)	Rango de T (°C) para X de 10-25%
carbón amorfo	657	60.6	5.7·10 ¹³	589-622
MgO (TC)	628	48.8	1.8·10 ¹¹	559-587
KOH/MgO (LC)	545	43.1	7.0·10 ¹⁰	489-514
KOH/MgO (TC)	440	43.4	5.3·10 ¹²	399-415

Experiencias de reducciones carbotérmicas mostraron que el MgO y KOH/SiO₂ son inactivos en ausencia de oxígeno, mientras que KOH/MgO muestra una señal intensa alrededor de 400°C [2]. Los autores atribuyen este comportamiento a una mayor concentración de iones peróxidos sobre la superficie del catalizador que contiene potasio comparado con el catalizador sin el metal alcalino.

El potasio es un buen donante de electrones, esta propiedad favorece la adsorción del oxígeno y su posterior disociación, además la interacción entre el potasio y el magnesio puede debilitar los enlaces Mg-O facilitando la migración de O²⁻ [2]. Esto es consistente con la menor electronegatividad del K, lo que explica la mayor facilidad de liberación de electrones del metal alcalino, resultando en un aumento en la densidad electrónica del oxígeno reticular debilitando los enlaces Mg-O y promoviendo la adsorción de oxígeno molecular. Por otra parte, la presencia de metales alcalinos disminuye la cantidad y

estabilidad de los carbonatos formado sobre la superficie del catalizador [7]. Tal vez esta mayor facilidad de descomposición de los carbonatos sea la responsable de la menor concentración superficial de los mismos.

El mecanismo que se propone para la combustión del carbón amorfo es:

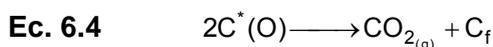
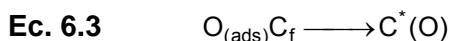
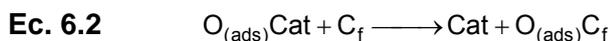
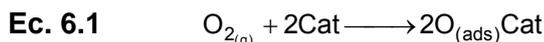
- adsorción de O_2 sobre la superficie del catalizador generando especies activas para la combustión (**Ec. 6.1**)

- mecanismo de transferencia de oxígeno, posiblemente spillover (**Ec. 6.2**)

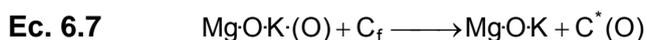
- reacción con el sitio activo del carbón, formación de intermediario oxigenado superficial (**Ec. 6.3**)

- descomposición o desorción de los compuestos oxigenados superficiales (**Ec. 6.4** y **Ec. 6.5**).

Shangguan y cols. usaron un mecanismo similar [8]



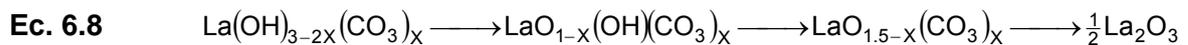
Las siguientes reacciones complementan el mecanismo general y pueden describir el mecanismo de combustión catalítica del carbón amorfo con catalizadores que contienen K [2].



El oxígeno, activado por el metal alcalino (**Ec. 6.6**) migra a la superficie del carbón donde reacciona para formar el intermediario oxigenado superficial (**Ec. 6.7**).

Se ha sugerido que la velocidad de reacción no se encuentra sólo afectada por la concentración de oxígeno superficial sino también por la movilidad y reactividad de los mismos [2].

El óxido de lantano es un buen soporte para catalizadores de Co y K tanto para la eliminación de hollín o eliminación simultánea de hollín y NO_x [9]. Este soporte provee sitios adicionales para la combustión de hollín mediante la formación de intermediarios tipo carbonatos. Es de destacar que el óxido de lantano es muy sensible a la exposición de dióxido de carbono y agua, de hecho la simple manipulación de este óxido al exponerlo al ambiente induce su carbonatación e hidratación [9]. J.P.A. Neeft y col. en su trabajo [10] proponen:



Mediante DRIFT han encontrado que el material de partida para los catalizadores de La₂O₃, en realidad era La(OH)_{3-2X}(CO₃)_X (X ≈ 0.1), bajo las condiciones de reacción este hidróxido se ha descompuesto en LaO_{1-X}(OH)(CO₃)_X. La hidratación del La₂O₃ a La(OH)₃, y la descomposición en dos fases de estos grupos hidróxidos y la formación de carbonatos que se descomponen sólo a altas temperaturas ha sido confirmada por otros autores [11].

El catalizador de K/La₂O₃ es tan activo como el K,Co/La₂O₃, sin embargo la formación de estructuras tipo perovskita (LaCoO₃) luego de tratamientos a elevadas temperaturas conduce a una pérdida en la actividad del catalizador, por lo tanto el cobalto acelera el proceso de desactivación y no debería estar presente [12].

Para los catalizadores de K(x)/La₂O₃ el mecanismo de reacción propuesto es mediante la vía de formación de especies carbonatos intermediarios (más probablemente oxicarbonatos) a expensas del carbono del hollín. Luego estas especies se descomponen para dar CO₂ adsorbido el cual se libera a la fase gaseosa. De esta manera el mecanismo global de reacción es una combinación de fenómenos de adsorción, reacciones y transformaciones superficiales [1,3,9,13].

En la **Figura 6.2** se muestra el esquema simplificado de reacción propuesto por Pisarello y col [1] para los diferentes catalizadores preparados con óxido de lantano. El óxido de lantano participa en el mecanismo de reacción mediante la formación de especies intermediarias tipo carbonato.

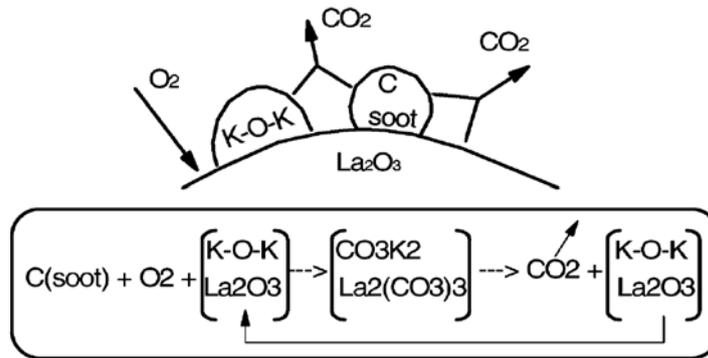


Figura 6.2: Esquemas de mecanismos de reacción de combustión catalítica de hollín con Co,K/La₂O₃ [1].

Neri y cols. [14] estudiaron catalizadores de hierro y vanadio soportados en óxido de aluminio. Los autores sugieren que el mecanismo de reacción de combustión catalítica de las partículas carbonosas sigue un mecanismo del tipo Mars-van Krevelen. El primer paso involucra la combustión de las partículas de carbón con la reducción de los sitios activos. Los autores creen que esos sitios activos son especies amorfas de vanadio en un contacto estrecho con el hierro (III) o que forman fases mixtas. El rol del hierro (III) es favorecer la reoxidación del vanadio reducido reduciéndose a hierro (II). El oxígeno presente en la corriente gaseosa reoxida rápidamente el hierro (II) a hierro (III), completando así el ciclo catalítico. Este mecanismo se representa en la **Figura 6.3**.

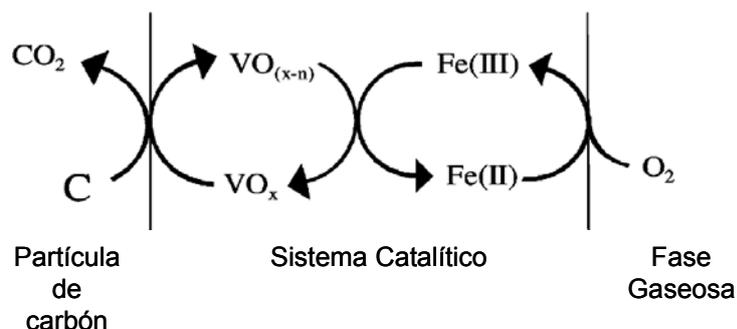


Figura 6.3: Esquema de reacción para el catalizador Fe,V/Al₂O₃ [14].

6.2 Experimental

Los catalizadores preparados con soportes diferentes al óxido de cerio fueron calcinados a 450°C. En este caso los catalizadores promovidos con metales alcalinos fueron preparados con nitrato de potasio y nitrato de cobalto como precursores. Una vez

calcinados, los catalizadores se mezclaron con hollín en proporción 1:20 en condiciones de contacto íntimo.

6.2.1 Ensayos de actividad.

Las diferentes mezclas fueron sometidas a oxidaciones a temperatura programada:

- en forma completa con velocidad de calentamiento de 12°C/min.
- calentando hasta una dada temperatura y manteniendo ésta constante, denominando a estas experiencias como TPO parciales.

6.2.2 Ensayos de caracterización.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante FTIR y DRX, como fue descrito en la Sección 2.3.

6.3 Resultados y Discusión

6.3.1 Ensayos de actividad para los diferentes soportes calcinados a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

En primera instancia se comparan las actividades de los diferentes óxidos. Para esto se realizaron mezclas de catalizador:hollín en proporción 20:1 y se realizaron experiencias de TPO calentando a 12°C/min desde temperatura ambiente hasta que se agota el material carbonoso (entre 600 y 740°C). En la **Figura 6.4** se muestran los resultados obtenidos. En la misma figura, para un mejor análisis comparativo se han agregado además los perfiles de TPO correspondientes a la combustión no catalítica (empleando SiO₂) y a la combustión con CeO₂ como catalizador.

Puede verse que los perfiles de combustión varían mucho según el soporte que se ha empleado. Este es un indicio de que en el mecanismo de combustión participan diferentes especies según sea el catalizador empleado, y por lo tanto el mecanismo de reacción es diferente para cada uno de los catalizadores.

En general todos los soportes hacen que el hollín queime a una temperatura menor que la de la combustión no catalítica (correspondiente al perfil de combustión obtenido con SiO_2^{450}). Para el caso en el que se ha empleado $\text{La}_2\text{O}_3^{450}$ como catalizador se puede ver que la combustión comienza a temperaturas un poco menores que para el caso del CeO_2^{450} , sin embargo, las temperaturas a la cuales se registra la máxima velocidad de reacción (TM) y a la cual se agota el material carbonoso (TF) son mayores si se las compara con el mismo catalizador. Por otro lado, comparando el valor de TM obtenido con $\text{La}_2\text{O}_3^{450}$ con el de la combustión no catalítica, prácticamente no existen diferencias, por lo tanto se puede decir que el óxido de lantano no es activo para la combustión catalítica de hollín. Este mismo resultado ha sido encontrado por Peralta [15].

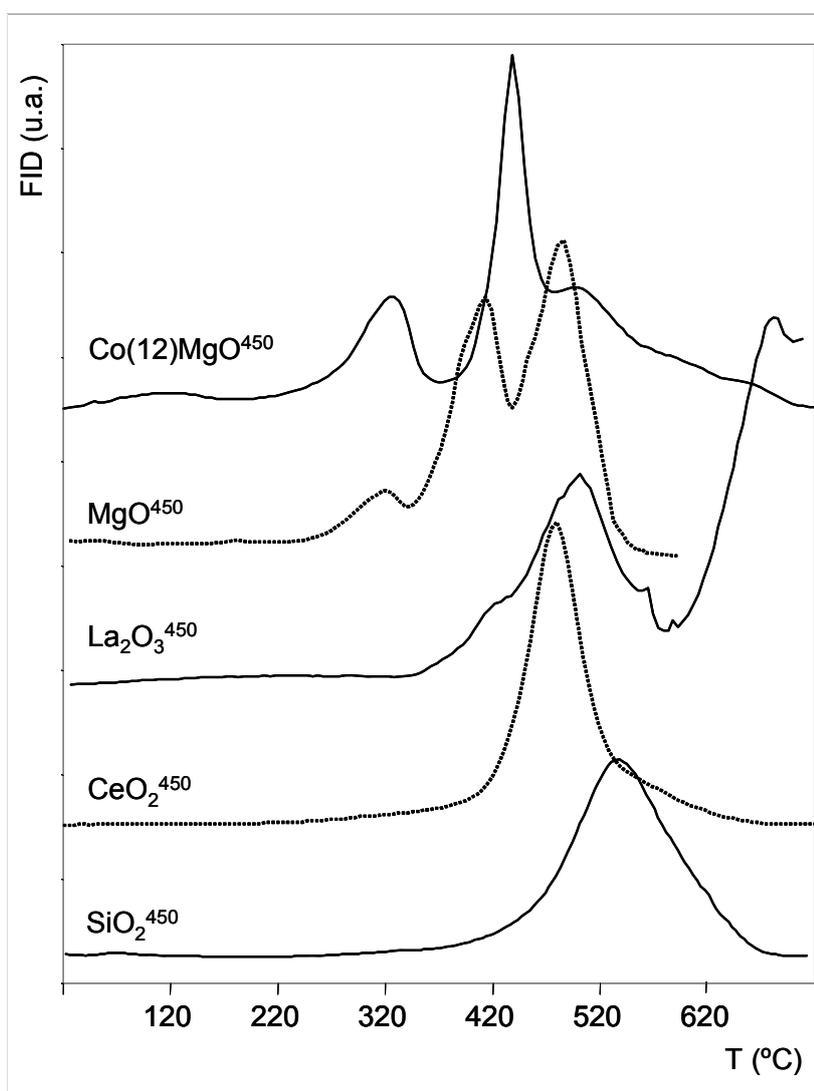


Figura 6.4: Perfiles de TPO para diferentes soportes.

Para el caso en el que se utilizó óxido de lantano, la señal de FID aumenta considerablemente (incluso a valores mayores que la señal correspondiente a la

combustión) para valores elevados de temperatura (mayores a 620°C). Este incremento en la señal de FID se debe a la descomposición de los carbonatos superficiales, que en principio se pudieron haber formado con el dióxido de carbono generado en la combustión o bien con el carbono proveniente del hollín. La descomposición que se plantea es la formación de los oxicarbonatos superficiales a partir de los carbonatos superficiales, que típicamente comienza a 460°C [15].

El perfil de TPO correspondiente al MgO⁴⁵⁰ presenta tres picos, el primero pequeño a 320°C, el segundo a 415°C y el último, coincidente con el del CeO₂⁴⁵⁰, a 480°C. Debido a que el pico que se registra a mayor temperatura es el más importante, se puede decir que el óxido de magnesio no posee actividad suficiente para quemar al hollín a bajas temperaturas.

Para el caso en el que se ha empleado Co(12)/MgO⁴⁵⁰, comparando el perfil con el obtenido para el MgO⁴⁵⁰, el primer pico es notablemente mayor y en lugar de presentar los dos picos a 415°C y 480°C, presenta un solo pico a 430°C y un hombro a 500°C. Estos cambios estarían indicando que el agregado de cobalto introduce modificaciones sobre la superficie del catalizador, y estas modificaciones se traducen en un comportamiento catalítico diferente. En la introducción de este capítulo se había mencionado que el cobalto confiere propiedades redox al catalizador [4,5,16]. Este comportamiento redox podría estar aportando oxígeno activo que facilita el proceso de combustión.

6.3.2 Ensayos de actividad para el catalizador K_{NO₃}(7)/La₂O₃⁴⁵⁰ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

El catalizador de óxido de lantano promovido con potasio posee mejor actividad que el catalizador sin promotores, tal como se muestra en la **Figura 6.5**. En la misma se puede ver que la combustión se inicia a temperatura menores en el caso que se ha introducido nitrato de potasio en la formulación del catalizador, y la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción es igual a 375 °C. Para el catalizador sin potasio la reacción comienza a 340°C y presenta un valor de TM de 500°C. Esto está de acuerdo con lo postulado en trabajos anteriores del grupo [5] y con lo encontrado previamente también para el óxido de cerio, en el cual la presencia de especies de potasio con elevada movilidad favorece la combustión catalítica.

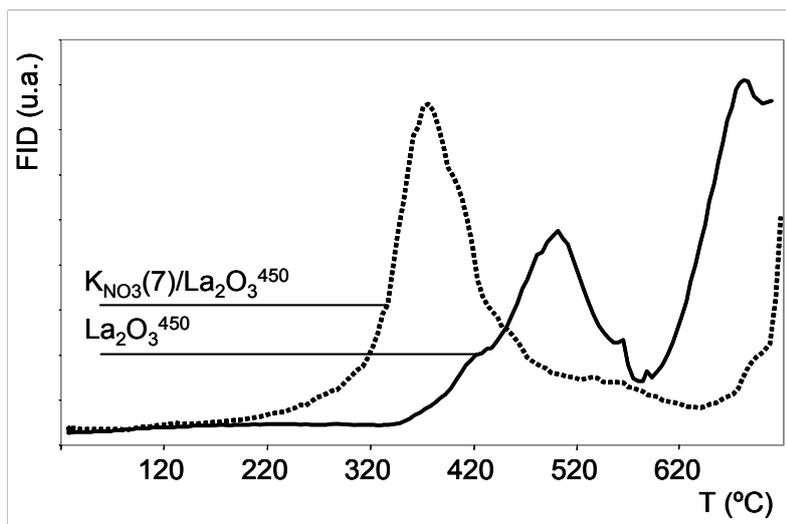


Figura 6.5: Perfiles de TPO a 12°C/min para catalizadores de óxido de lantano con y sin agregado de potasio.

Se puede ver además que no sólo se mejora la actividad, sino que también aparentemente se reduciría la cantidad de carbonatos superficiales que se forman, o bien estos carbonatos se descomponen a las temperaturas a las cuales se conduce la combustión. Jiménez y col. [6] proponen que el KNO_3 modifica la basicidad de la superficie del catalizador, y han demostrado que a menor basicidad, menor estabilidad de los carbonatos superficiales. De acuerdo a los resultados que se observan en la **Figura 6.5**, es de esperar entonces que el catalizador con nitrato de potasio es menos básico que el catalizador sin el promotor alcalino.

Los resultados de las combustiones parciales (**Figura 6.6**) dan como evidencia que el mecanismo de reacción es complejo, tal como se vio para los catalizadores CeO_2^{450} y $KNO_3(7)/CeO_2^{450}$. La velocidad de reacción para determinados valores de temperaturas aumenta en condiciones isotérmicas (**Figura 6.6A**). Esta complejidad en el mecanismo de reacción está relacionada con la gran cantidad de especies superficiales presentes en ese catalizador.

Tal como se vio en los capítulos anteriores, los mecanismos de reacción que dan este tipo de respuestas son los mecanismos en serie que presentan un período de inducción.

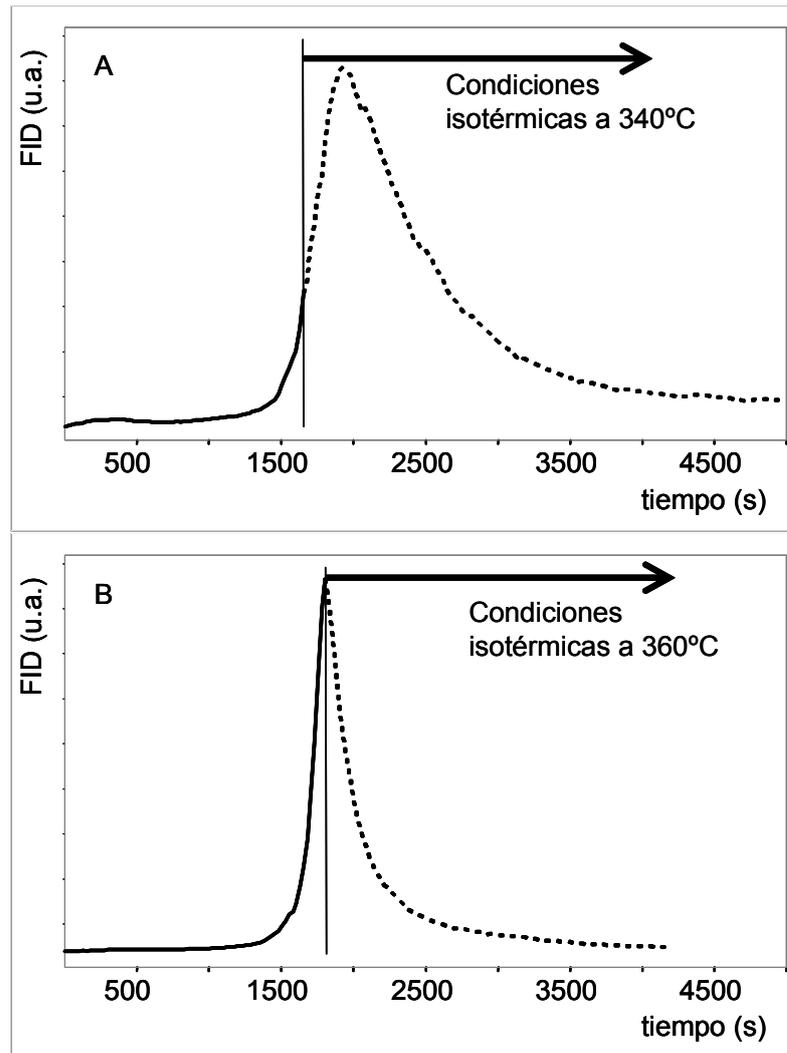


Figura 6.6: Combustiones parciales para el catalizador $K_{NO_3(7)}/La_2O_3^{450}$.

6.3.3 Ensayos de actividad para el catalizador $K_{NO_3(7)}/MgO^{450}$ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

Al agregar nitrato de potasio al catalizador de óxido de magnesio (catalizador $K_{NO_3(7)}/MgO^{450}$) la respuesta del sistema es diferente a la obtenida para el óxido de magnesio (catalizador MgO^{450}).

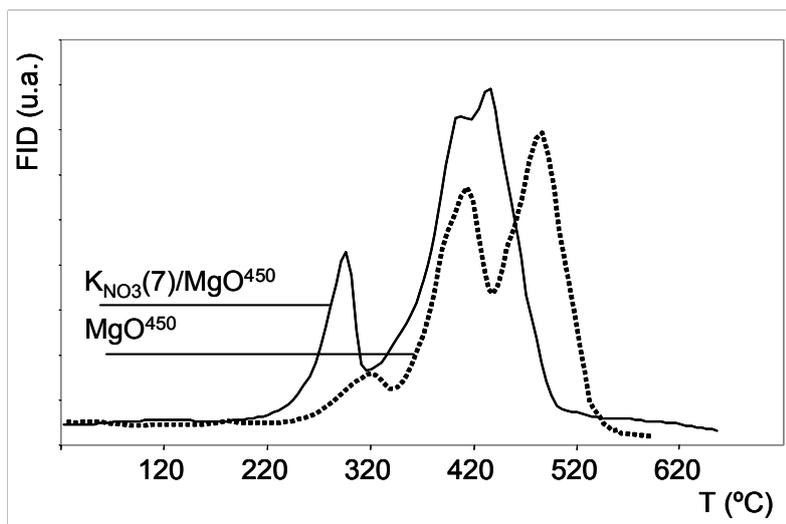


Figura 6.7: Perfiles de TPO a 12°C/min para catalizadores de óxido de magnesio con y sin agregado de potasio.

En la **Figura 6.7** se muestran los perfiles de combustión para ambos catalizadores. El agregado de potasio hace que el perfil completo se desplace a menores temperaturas, al igual que lo visto para los soportes de óxido de cerio y óxido de lantano, aunque en este caso el corrimiento no es tan pronunciado como en los otros casos citados. Se puede observar además que el pico pequeño que sale a 320°C para el MgO^{450} , con el agregado de potasio ahora aumenta su intensidad y se registra a 290°C ($\text{KNO}_3(7)/\text{MgO}^{450}$). Los dos picos que se observan para el MgO^{450} se transforman en una envolvente con un pico principal (440 °C) con un hombro del lado de baja temperatura (400°C).

Estos resultados ponen de manifiesto que el agregado de nitrato de potasio en cierta manera favorece la combustión de hollín y además provoca una modificación en el mecanismo de reacción. Como se ha mencionado anteriormente, estas variaciones se deben a la formación de especies con elevada movilidad superficial, y a la alteración de la basicidad de la superficie del catalizador.

Las experiencias de combustiones parciales dieron como resultado que a las temperaturas analizadas la velocidad de reacción disminuye en forma exponencial, tal como se muestra en la **Figura 6.8**.

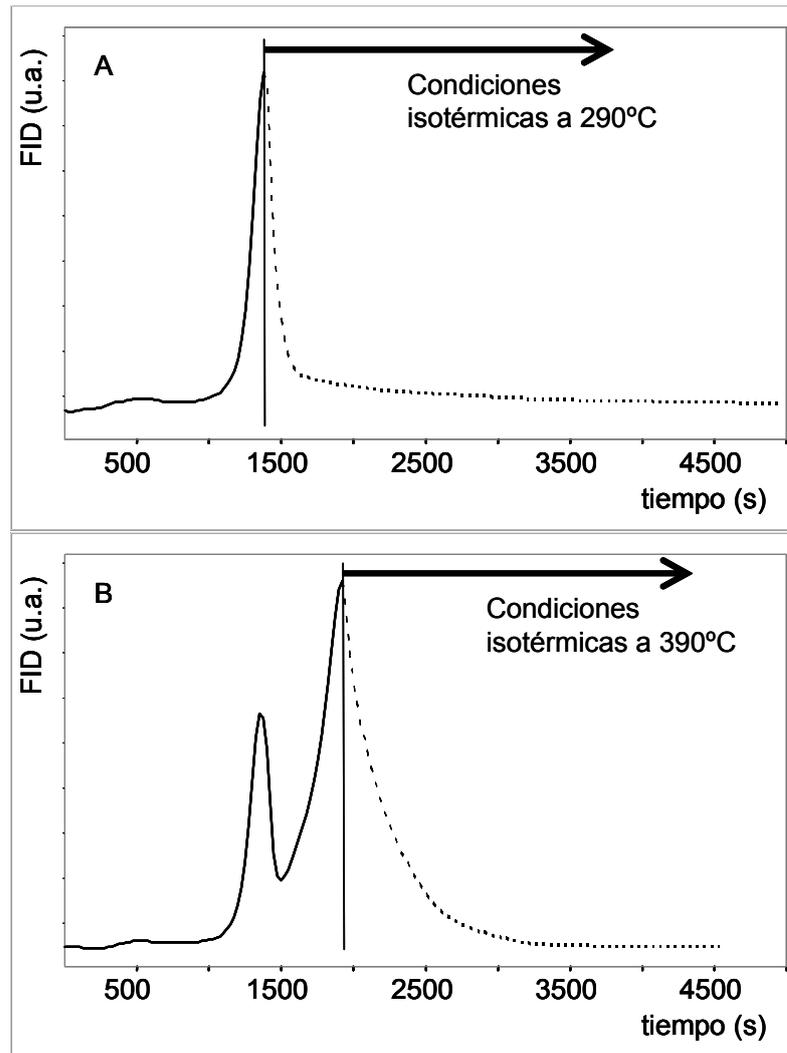


Figura 6.8: Combustiones parciales para el catalizador $K_{NO_3(7)}/MgO^{450}$.

Para el caso en el que se ha realizado la combustión parcial a 290°C (**Figura 6.8A**), que corresponde a la temperatura a la cual se registra el primer pico, se puede ver que la velocidad de reacción disminuye más rápidamente que para el caso en el que la experiencia se ha realizado a 390°C (**Figura 6.8B**), temperatura cercana a la cual se registra la máxima velocidad de reacción. Esta diferencia estaría indicando que el orden de reacción en el carbono no es el mismo en uno y otro caso.

6.3.4 Ensayos de actividad para el catalizador $K_{NO_3(7)Co(12)}/MgO^{450}$ calcinado a 450°C. Mezclas catalizador:hollín en contacto íntimo.

En la introducción de este capítulo se había mencionado que el cobalto se agrega al catalizador con el fin de introducir propiedades redox al mismo. En la siguiente figura se

muestran los perfiles de TPO obtenidos con óxido de magnesio, nitrato de cobalto (soportado sobre óxido de silicio), nitrato de potasio (también soportado sobre óxido de silicio), nitrato de cobalto/óxido de magnesio, nitrato de potasio/óxido de magnesio y nitrato de cobalto y potasio/óxido de magnesio.

En la **Figura 6.9A** se puede ver que cada uno de los componentes del catalizador por separado poseen propiedades catalíticas bien diferenciadas. Se supone que el óxido de silicio es inerte y que por lo tanto la respuesta que se observa se atribuye solamente a las especies de potasio y cobalto en la superficie del soporte.

Se puede decir además que los diferentes compuestos además de presentar diferentes comportamientos en la combustión catalítica, cada uno por separado poseen una pobre actividad para la combustión catalítica de hollín.

Como se vio anteriormente, la combustión catalítica con nitrato de potasio da como respuesta un pico bien definido y esbelto, cosa que no ocurre con los otros componentes. Para el caso del cobalto el perfil de combustión es menos definido, pudiéndose ver que el hollín quema a temperaturas notablemente mayores, comparables con la de la combustión no catalítica. El comportamiento del óxido de magnesio se sitúa entre los dos componentes anteriores.

En la **Figura 6.9B** se muestran los perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores monometálicos ($\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{MgO}^{450}$ y $\text{Co}(12)/\text{MgO}^{450}$) y con el catalizador bimetálico ($\text{K}_{\text{NO}_3}(7)\text{Co}(12)/\text{MgO}^{450}$). De los tres catalizadores el menos activo es el $\text{Co}(12)/\text{MgO}^{450}$. Claramente se puede ver que la respuesta obtenida con este catalizador no es una simple combinación de las respuestas obtenidas con cada uno de los componentes por separado. El pico que aparece a 320°C es mucho más pronunciado para el caso en el que se ha agregado cobalto que para el caso en el que no se ha hecho. Uno de los dos picos que se podía observar para el MgO^{450} , cuando se agrega cobalto ya no se observa, quedando sólo el de mayor temperatura. Sobre el final de la combustión se puede ver un hombro y una cola que en principio se puede atribuir al cobalto. Es notable que el cobalto a pesar de poseer capacidad redox no logre mejorar las propiedades del óxido de magnesio, lo que podría deberse a que una fracción del Co interacciona con el soporte MgO , formando la solución sólida $\text{Mg}(\text{Co})\text{O}$ durante la etapa de calcinación (450°C) disminuyendo su capacidad redox [4]. El catalizador $\text{K}_{\text{NO}_3}(7)/\text{MgO}^{450}$ se ubica en una posición intermedia en la escala de actividad. Una vez más se puede apreciar como el agregado de potasio mejora notablemente el comportamiento del catalizador.

Comparando los catalizadores $K_{NO_3}(7)Co(12)/MgO^{450}$ y $Co(12)/MgO^{450}$, se puede ver que el primero es más activo que el segundo.

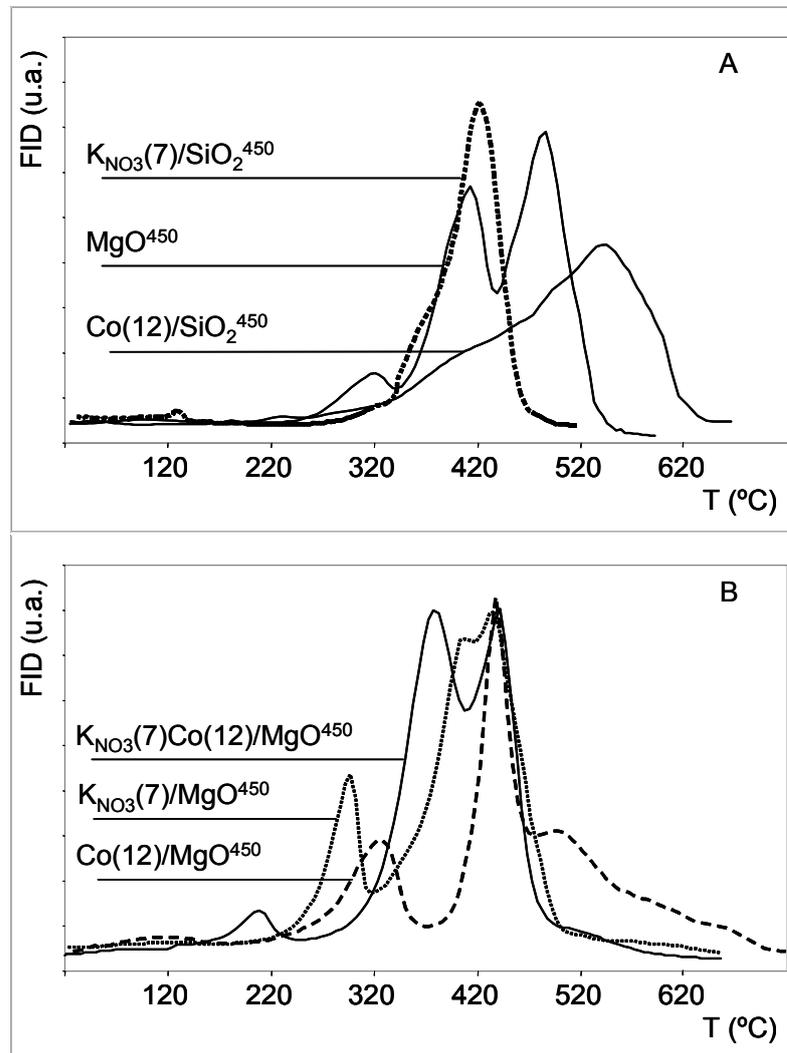


Figura 6.9: TPO realizados a 12°C/min. A) con los diferentes componentes del catalizador por separado; B) catalizadores monometálicos y bimetálico.

Los resultados de las experiencias de combustiones parciales son del mismo tipo que los obtenidos para los catalizadores preparados sin agregar cobalto, es decir, la velocidad de reacción disminuye en forma exponencial una vez que se han alcanzado las condiciones isotérmicas. Se puede ver además que después de un cierto tiempo de mantener la temperatura constante, se presenta una meseta, que es más marcada en la experiencia que se grafica en la **Figura 6.10A**. Este cambio tal vez se corresponda con el carbono que se consume dando el segundo pico en el perfil de TPO completo, y puede estar asociado a un orden de reacción más cercano a cero [17].

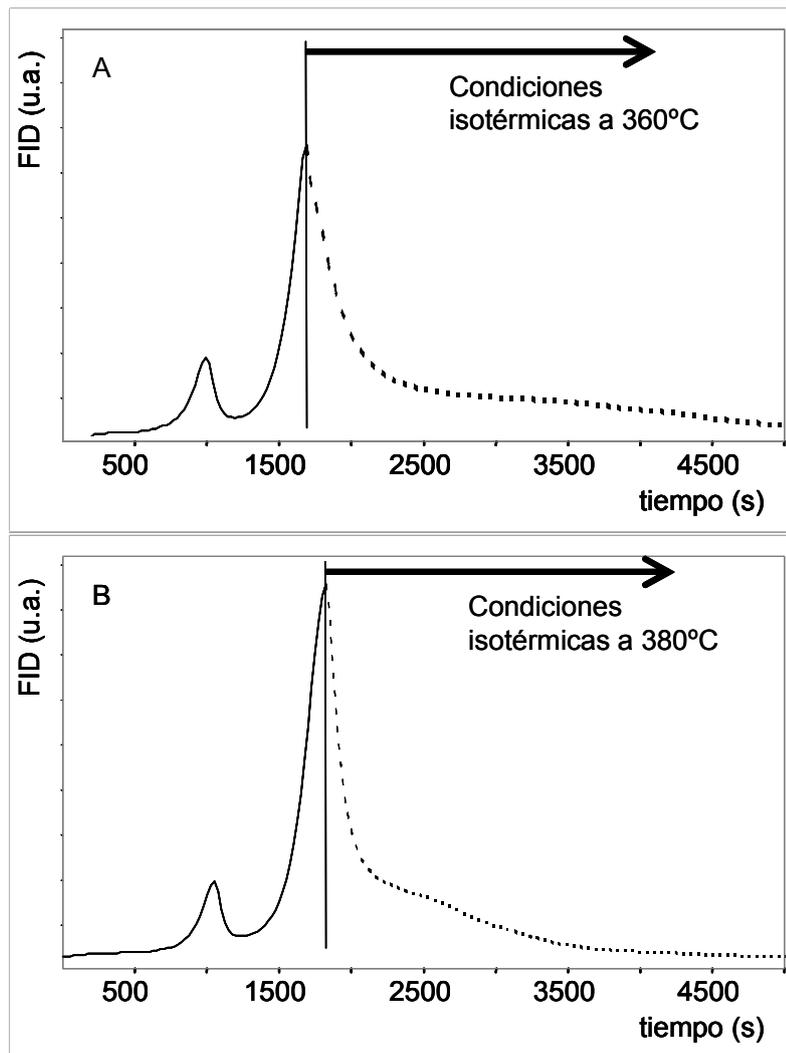


Figura 6.10: Combustiones parciales con el catalizador $K_{NO_3}(7)Co(12)/MgO^{450}$.

6.3.5 Ensayos de caracterización

Los catalizadores fueron analizados mediante DRX. En las siguientes figuras se muestran los diferentes difractogramas obtenidos para cada uno de ellos.

En la **Figura 6.11** se muestra el difractograma para el óxido de lantano calcinado a 450°C. En el mismo se pueden identificar diferentes fases. Se visualizan las señales que se atribuyen al oxicarbonato de lantano a 22,34°, 25,23°, 25,90°, 27,70°, 30,45°, 33,84°, 42,58°, 44,50°, 45,98°, 47,50°, 50,30°, 54,80° y 57,18° que corresponden a los planos (0 0 4), (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (1 0 3), (1 0 4), (1 0 6), (1 1 0), (1 1 2), (1 0 7), (1 1 4), (2 0 0), (2 0 1), (1 1 5), (2 0 3) y (2 0 4) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 22-642 radiación $CuK_{\alpha 1}$). También se pueden ver las señales atribuidas al hidróxido de lantano a 27,36°,

27,97°, 31,70°, 35,92°, 39,60°, 42,31°, 47,29°, 48,31°, 48,69°, 56,41°, 59,02°, 64,14°, 66,23°, 73,00°, 77,55° que corresponden a los planos (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (1 1 1), (2 0 1), (2 1 0), (0 0 2), (3 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 2 0) y (3 2 1) respectivamente (tarjeta JPCDS-ICDD 6-585 radiación CuK_{α1}). Finalmente se identifican las señales atribuidas al óxido de lantano a 26,13°, 29,18°, 30,09°, 39,71°, 46,32°, 52,27°, 53,93°, 55,71°, 56,08°, 60,51°, 62,31°, 67,37°, 72,74°, 74,07°, 75,44°, 79,95° que corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (2 0 1), (0 0 4), (2 0 2), (1 0 4), (2 1 0), (2 1 1), (2 1 2) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 2-688 radiación CuK_{α1}). Peralta en su trabajo de tesis [15] estudió en detalle los efectos del envejecimiento del óxido de lantano, y ha encontrado que en condiciones ambientes el La₂O₃ presenta una fuerte tendencia a hidroxilarse y una tendencia mucho menor a formar especies tipo carbonatos. Estos resultados coinciden con la bibliografía, que indica que las especies predominantes son La(OH)₃ y La₂O₂CO₃ [18,19].

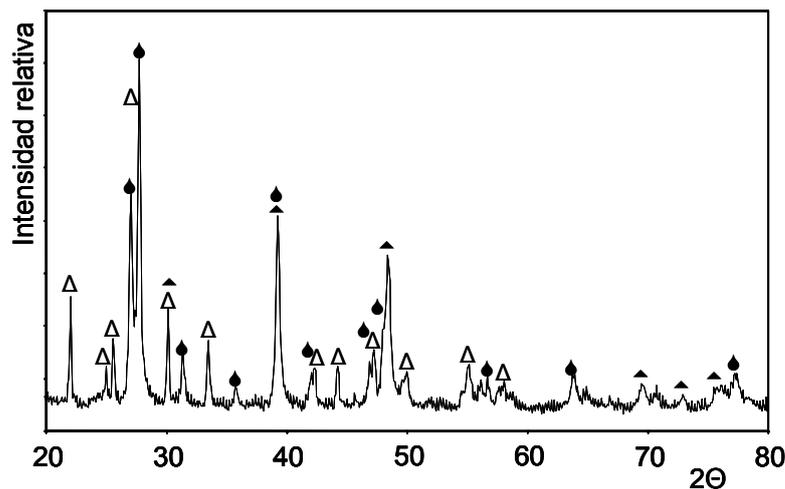


Figura 6.11: Difractograma para el catalizador La₂O₃⁴⁵⁰, oxicarbonato (Δ), hidróxido(●) y óxido(▲) de lantano.

El catalizador de óxido de lantano con un 7% de potasio presenta un difractograma (**Figura 6.12**) similar al catalizador sin potasio. Este resultado estaría indicando que el nitrato de potasio se encuentra uniformemente distribuido sobre la superficie del catalizador y por lo tanto no se aprecian señales que se puedan asignar a fases que involucren al metal alcalino. Por otro lado se puede decir además que la presencia de la sal de potasio no afecta la estabilidad del óxido de lantano debido a que se observan las mismas especies en ambos difractogramas (**Figura 6.11** y **Figura 6.12**).

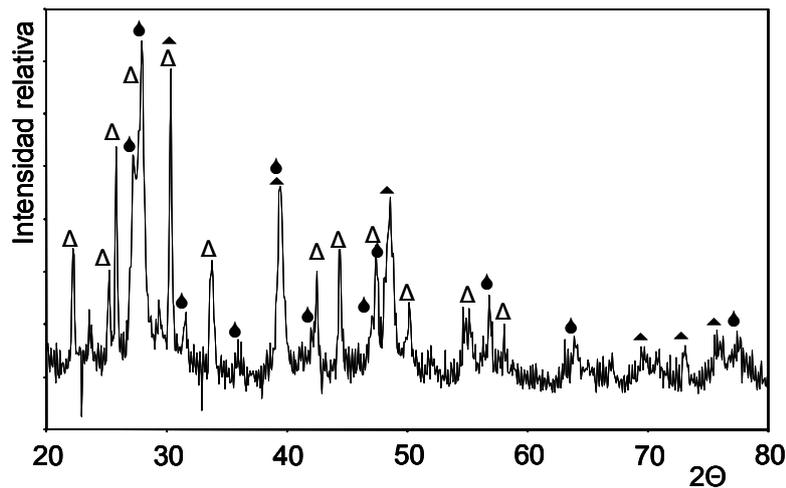


Figura 6.12: Difractograma para el catalizador $\text{KNO}_3(7)/\text{La}_2\text{O}_3^{450}$, oxicarbonato (Δ), hidróxido (\blacklozenge) y óxido (\blacktriangle) de lantano.

El difractograma correspondiente al catalizador MgO^{450} (**Figura 6.13**) sólo muestra las señales atribuidas al óxido de magnesio a $37,15^\circ$, $43,07^\circ$, $62,31^\circ$, $74,75^\circ$ y $79,15^\circ$ correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 1-1235 radiación $\text{CuK}\alpha_1$).

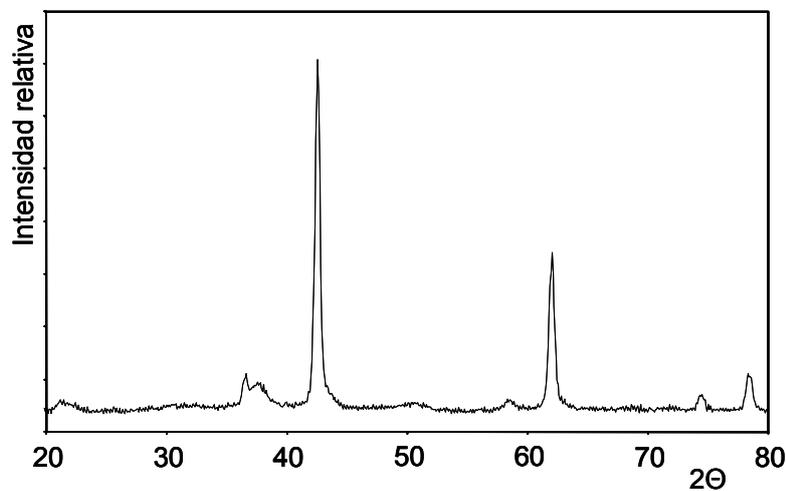


Figura 6.13: Difractograma para el catalizador MgO^{450} .

A diferencia del resto de los catalizadores preparados con un 7% de K, para el catalizador con esta carga metálica sobre óxido de magnesio se pueden visualizar las señales atribuidas a la sal del metal alcalino (**Figura 6.14**). Estas señales son a $23,54^\circ$, $23,86^\circ$, $29,45^\circ$, $33,67^\circ$, $33,86^\circ$, $34,06^\circ$, $41,18^\circ$, $43,71^\circ$, $44,18^\circ$ y $46,65^\circ$, que corresponden a los planos (1 1 1), (0 2 1), (0 1 2), (1 3 0), (1 1 2), (0 2 2), (2 2 1), (2 0 2), (1 3 2) y (1 1 3) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 5-377 Radiación. $\text{CuK}\alpha_1$).

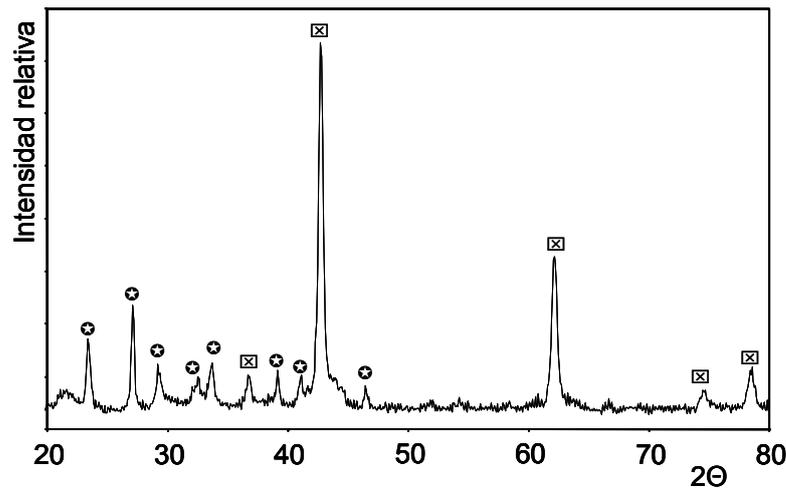


Figura 6.14: Diffractograma para el catalizador $KNO_3(7)/MgO^{450}$. Nitrato de potasio (o) y óxido de magnesio (x).

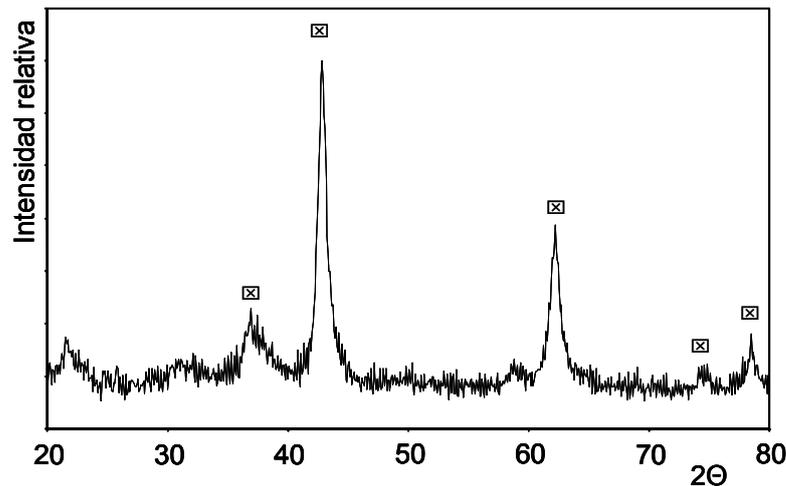


Figura 6.15: Diffractograma para el catalizador $Co(12)/MgO^{450}$.

El diffractograma del catalizador preparado con nitrato de cobalto y óxido de magnesio (**Figura 6.15**) sólo muestra las señales que se atribuyen al óxido de magnesio, y en el diffractograma del catalizador preparado con nitratos de potasio y cobalto sobre óxido de magnesio (**Figura 6.16**) se pueden ver las señales atribuidas al óxido de magnesio y al nitrato de cobalto. Las señales de este último son a $20,70^\circ$, $23,99^\circ$, $26,85^\circ$, $29,48^\circ$, $34,22^\circ$, $36,37^\circ$, $38,47^\circ$, $40,45^\circ$, $42,23^\circ$, $43,95^\circ$, $45,83^\circ$, $49,25^\circ$, $52,27^\circ$, $53,93^\circ$, $55,34^\circ$ y $61,40^\circ$ que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 0 0), (3 1 0), (3 1 1), (2 2 2), (3 2 0), (3 2 1), (4 0 0), (3 3 0), (3 3 1), (4 2 0), (4 2 2) respectivamente (tarjeta JCPDS-ICDD 19-356 radiación. $CuK_{\alpha 1}$). Las señales características del nitrato de potasio no se visualizan, como tampoco las que se puedan atribuir al óxido de cobalto.

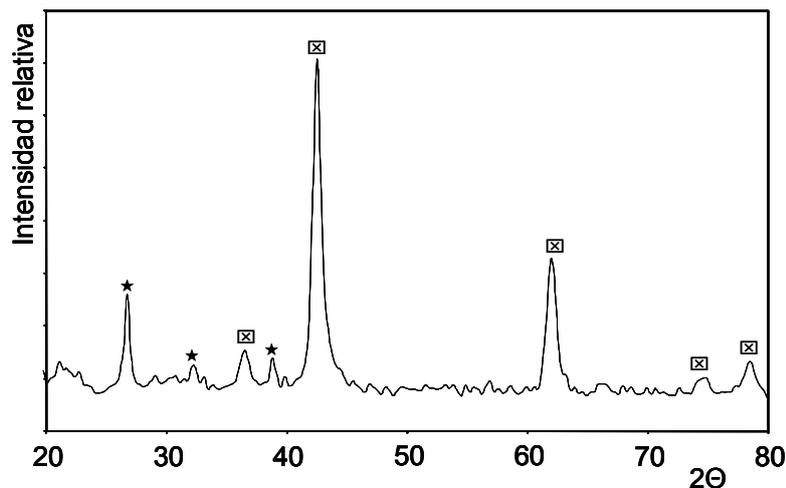


Figura 6.16: Difractograma para el catalizador $K_{NO_3}(7)Co(12)/MgO^{450}$.
 □ óxido de magnesio; ★ nitrato de cobalto.

Los catalizadores fueron analizados también mediante FTIR. A continuación se analizan los espectros.

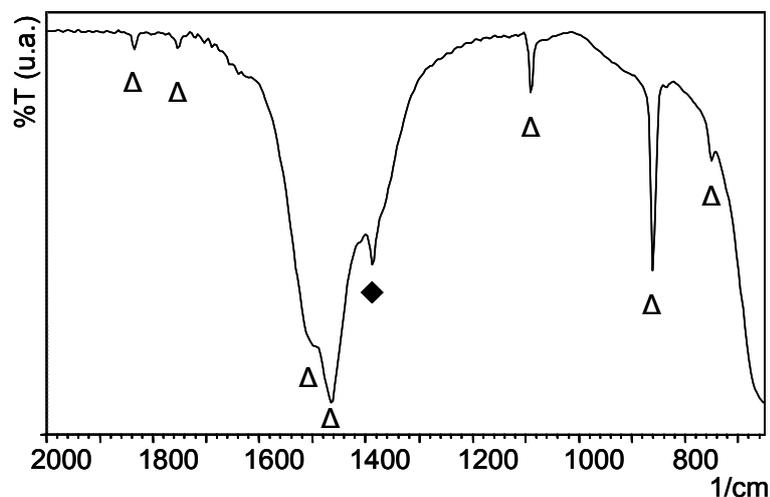


Figura 6.17: Espectro FTIR para el catalizador $La_2O_3^{450}$.
 $La_2O_2CO_3$: estructura II Δ; estructura Ia ◆.

Las bandas vibracionales presentes en el espectro FTIR del catalizador $La_2O_3^{450}$ están asociadas al compuesto $La_2O_2CO_3$ con dos tipos de estructuras: II y Ia. A la primera estructura, que es mayoritaria, le corresponde las señales a 1825, 1750, 1520, 1480, 1093, 865 y 752 cm^{-1} mientras que, la señal a 1390 cm^{-1} está relacionada a la estructura tipo Ia [20]. Por otro lado como las bandas del $La_2O_2CO_3$ tipo I se encuentran superpuestas con las bandas del tipo Ia, no se puede descartar la presencia de este

La₂O₂CO₃ [15]. La información que aporta esta técnica es consistente con los resultados de DRX.

En el catalizador K_{NO₃}(7)/La₂O₃⁴⁵⁰, el K se encuentra principalmente en la superficie como KNO₃, ya que en el espectro IR (**Figura 6.18**) de este catalizador se observan, además de las señales propias del soporte (analizadas en la **Figura 6.17**), dos bandas agudas a 1385 y 826 cm⁻¹, características de esta sal de K [21].

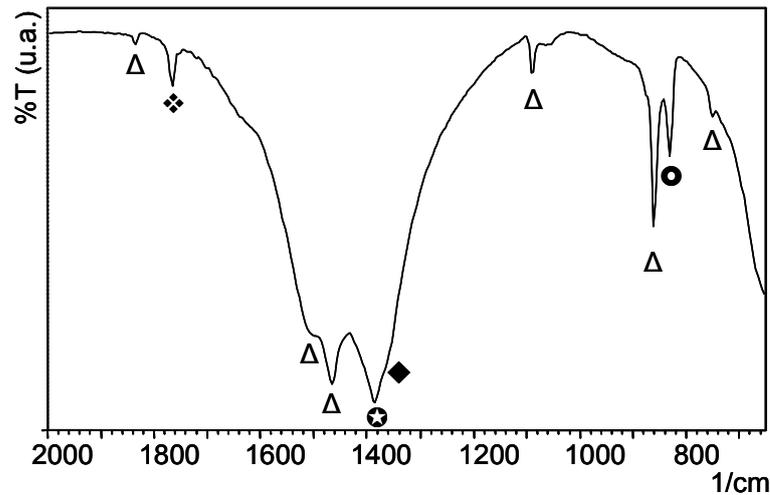


Figura 6.18: Espectro FTIR para el catalizador K_{NO₃}(7)/La₂O₃⁴⁵⁰.
La₂O₂CO₃: estructura II Δ; estructura I ◿; KNO₃ ⊗

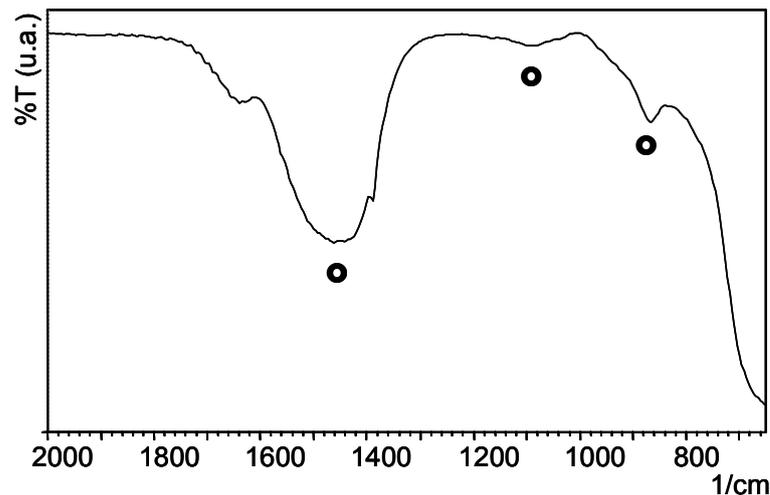


Figura 6.19: Espectro FTIR para el catalizador MgO⁴⁵⁰.
⊗ especies carbonatos superficiales

La superficie del MgO se caracteriza por la presencia de sitios básicos del tipo O²⁻[2], estos sitios interactúan con el CO₂ del aire, generándose así, especies superficiales de

CO_3^{2-} mono y/o bidentados. La existencia de esas especies se confirma por espectroscopia IR. En el espectro FTIR obtenido para este catalizador (**Figura 6.19**) se identifican una banda ancha alrededor de 1490 y dos bandas pequeñas a 1070 y a 865 cm^{-1} , todas ellas atribuidas a especies carbonatos superficiales [4].

En el catalizador $\text{K}_{\text{NO}_3(7)}/\text{MgO}^{450}$ el potasio se encuentra como nitrato de potasio. Las nuevas señales que aparecen en el espectro FTIR de la **Figura 6.20** a 1385 y 826 cm^{-1} están asociadas a esta sal de K.

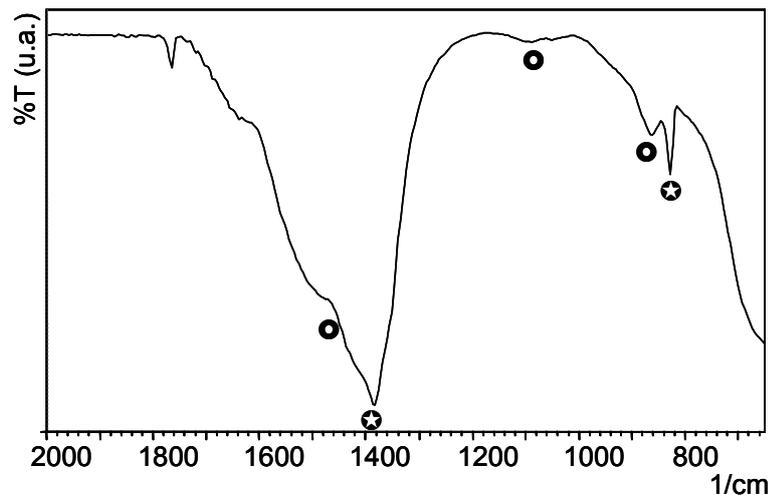


Figura 6.20: Espectro FTIR para el catalizador $\text{K}_{\text{NO}_3(7)}/\text{MgO}^{450}$.
● especies carbonatos superficiales; ⊛ KNO_3 .

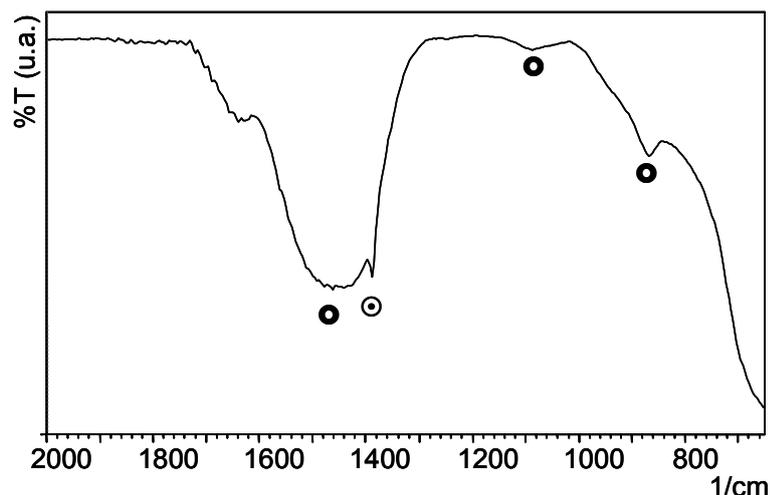


Figura 6.21: Espectro FTIR para el catalizador $\text{Co}(12)/\text{MgO}^{450}$.
● especies carbonatos superficiales; ⊙ nitratos libres.

La incorporación de cobalto al soporte de MgO, se hizo utilizando el nitrato del metal. Aún cuando esta sal se descompone alrededor de 350°C para producir el óxido de cobalto, quedan retenidas en la superficie especies tipo nitratos. Querini y col. informaron que la especie superficial NO₃⁻ tipo libre queda retenida en la superficie del soporte y es necesario tratamientos a temperaturas superiores a 700°C para su eliminación [4]. La banda vibracional característica de esta especie NO₃⁻ tipo libre es a 1385 cm⁻¹. En el espectro FTIR del catalizador K_{NO₃}(7)Co(12)/MgO⁴⁵⁰ la banda a 1385 cm⁻¹ se intensifica como consecuencia del KNO₃.

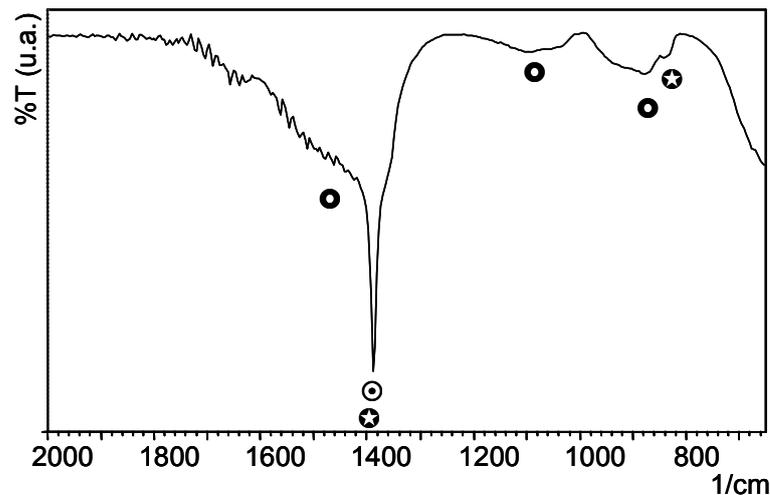


Figura 6.22: Espectro FTIR para el catalizador K_{NO₃}(7)Co(12)/MgO⁴⁵⁰.
 ● especies carbonatos superficiales; ⊙ nitratos libres; ⊗ KNO₃.

6.4 Conclusiones

Se ha encontrado que los perfiles de TPO varían de acuerdo con el catalizador (soporte) que se emplea. Estos resultados estarían indicando que los mecanismos de reacción mediante el cual se conduce la combustión catalítica de hollín no son los mismos que el encontrado en capítulos anteriores para el óxido de cerio y potasio soportado sobre óxido de cerio.

En todos los casos se ha visto que el agregado de potasio mejora notablemente la actividad del catalizador. Posiblemente esto se deba a la formación de las especies con elevada movilidad, a la modificación de la basicidad de a superficie del soporte, o bien que los nitratos formen parte del mecanismo de reacción.

De los catalizadores presentados en este capítulo, el de mejor actividad es el $\text{KNO}_3(7)/\text{La}_2\text{O}_3^{450}$. El resto de los catalizadores quema al hollín a temperaturas muy elevadas.

De los resultados de los ensayos de caracterización para los catalizadores preparados con óxido de lantano, se concluye que el mecanismo de reacción posiblemente es mucho más complejo que el representado en el esquema de la **Figura 6.2** debido a la diversidad de especies involucradas. Es de esperar también que el mecanismo de reacción sea mucho más complejo que el propuesto en el Capítulo 3 para el óxido de cerio.

Un aspecto interesante, surge de la comparación de los catalizadores presentados en este capítulo. Es notable que el cobalto a pesar de poseer propiedades redox no mejore la actividad catalítica del óxido de magnesio. Esto indicaría que es necesario la existencia de especies con capacidad de intercambio de oxígeno, pero además que puedan difundir por algún mecanismo sobre la superficie del catalizador.

Este aspecto es de central importancia al seleccionar componentes para la formulación de catalizadores de alta actividad para la combustión de hollín. En general se ha observado que la formación de compuestos intermediarios muy reactivos con capacidad de difundir sobre la superficie alcanzando el hollín, incluso en contacto flojo, es clave para lograr diseñar catalizadores muy activos para esta reacción.

Referencias

- [1] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E. E. Miró, *Catalysis Today* 75, 2002, 465
- [2] R. Jimenez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 297, 2006, 125
- [3] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53, 1999, 631
- [4] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 1998, 5
- [5] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 1999, 165
- [6] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 314, 2006, 81
- [7] R. Jiménez, X. García, T. López, A.L. Gordon, *Fuel Processing Technology* 89, 2008, 1160
- [8] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997, 237
- [9] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 2003, 397
- [10] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Journal* 64, 1996, 295
- [11] J. van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier, C. Gauthier, *Applied Catalysis B: Environmental* 1, 1992, 117
- [12] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2000, 731]
- [13] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermochimica Acta* 404, 2003, 177
- [14] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 2003, 381
- [15] M.A. Peralta, Tesis: 'Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: Estabilidad de catalizadores', Universidad Nacional del Litoral, 2006
- [16] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99, 1994, 413
- [17] B. Sánchez, M.S. Gross, B. Dalla Costa, C.A. Querini, *Applied Catalysis A: General*, en prensa
- [18] V.G. Milt, R. Spretz, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, *Catalysis Letters* 42, 1996, 57

- [19] S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *Materials Chemistry and Physics* 86, 2004, 440
- [20] R.P. Turcotte, J.O. Sawyer, L. Eyring. *Inorganic Chemistry*. 8, 1969, 238
- [21] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla. *J. Catal.* 220, 2003, 424

7

Conclusiones y
proyecciones
futuras

En este capítulo se presenta un resumen de las principales observaciones y conclusiones obtenidas en el presente estudio, y además algunas cuestiones específicas que surgieron en el desarrollo de la tesis y que necesitan trabajos de investigación adicional para ser respondidas. Por último, se mencionan algunas líneas de investigación que pueden ser abordadas en función de los resultados aquí reportados.

7.1 Conclusiones

7.1.1 Sobre el óxido de cerio

El óxido de cerio posee una actividad moderada para la combustión catalítica de hollín, y si bien logra quemar al material carbonoso a temperaturas menores que en la combustión no catalítica, aun siguen siendo elevadas si se las compara con los valores que se pueden alcanzar en los caños de escape.

Se ha encontrado que al calcinar este óxido a mayor temperatura se logra mejorar la actividad del catalizador. Posiblemente esto se deba a los fenómenos de sinterización que se producen sobre la superficie del catalizador, dejando la superficie de éste más uniforme. Esta mayor uniformidad en la superficie del óxido de cerio mejora la cantidad de puntos de contacto entre el hollín y el catalizador.

Se ha obtenido un modelo cinético 'generalizado' que es capaz de modelar satisfactoriamente la combustión catalítica del hollín con el óxido de cerio calcinado a 450°C y 800°C. Este modelo contempla la formación de iones superóxido y peróxido sobre la superficie del catalizador, siendo estos últimos los que reaccionan con el hollín durante la combustión. Cuando los peróxidos reaccionan con el hollín se forma una vacancia de oxígeno. Tanto las vacancias como los iones peróxidos difunden superficialmente sobre el óxido de cerio. Estos procesos de difusión son tan rápidos que no influyen sobre la velocidad de reacción global. El oxígeno molecular (proveniente de la fase gaseosa) se incorpora a la red cristalina del óxido metálico interaccionando con las vacancias de oxígeno.

El modelo cinético propuesto contempla dos 'tipos' de carbono. El primero hace referencia a los átomos de carbono que se encuentran en la interfase sólido:sólido, y por lo tanto es carbono en contacto con el catalizador, y en el segundo se encuentran aquellos átomos de carbono que están en la interfase sólido:gas, o sea es carbono en

contacto con la fase gaseosa. Los peróxidos alcanzan a los primeros átomos de carbono mediante fenómenos de difusión superficial, mientras que a los restantes llegan mediante spill-over.

Es la etapa de formación de los peróxidos, la que en el óxido de cerio calcinado a 450°C hace que en condiciones isotérmicas para determinados valores de temperatura, la velocidad de reacción continúe aumentando. Esta misma etapa para el óxido de cerio calcinado a 800°C se encuentra favorecida cinéticamente, razón por la que estos fenómenos no se manifiestan. Esta mayor facilidad en la formación de los iones superóxidos, en conjunto con los cambios superficiales mencionados anteriormente, puede ser la causa de la mejor actividad catalítica del catalizador calcinado a elevada temperatura con respecto al mismo calcinado a bajas temperaturas.

El mecanismo de reacción propuesto se puede simplificar en el esquema que se muestra en la **Figura 7.1**:

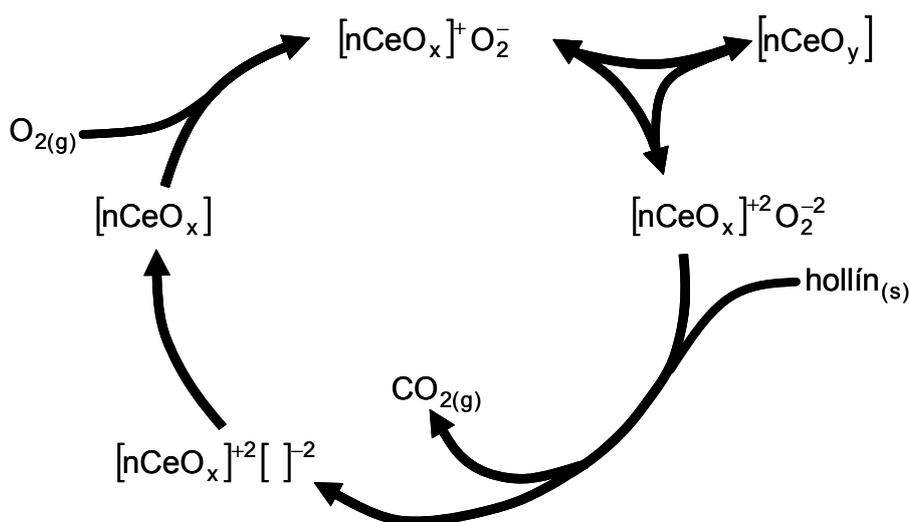


Figura 7.1: Esquema de reacción de combustión catalítica de hollín con CeO_2 como catalizador

7.1.2 Sobre los catalizadores de $\text{KNO}_3(x)/\text{CeO}_2$

La cantidad de potasio que se agrega al catalizador tiene gran influencia sobre su actividad, existiendo una cantidad óptima en este sentido. Para bajas cargas de potasio no existen suficientes sitios móviles del metal alcalino que favorezcan el contacto entre el hollín y el catalizador. Por otro lado, para cargas elevadas del metal alcalino, el oxígeno

tiene el acceso restringido al óxido de cerio, y por lo tanto la etapa limitante es la formación de los iones superóxidos.

Se ha logrado obtener un modelo basado en lo encontrado para el óxido de cerio sin promotores. El modelo cinético propuesto contempla diferentes cargas de potasio y predice muy bien el comportamiento de cada uno de los catalizadores. Para catalizadores con bajas cargas de potasio, la combustión se conduce en forma similar a cuando se emplea sólo óxido de cerio, siendo el rol del potasio favorecer la formación de los iones peróxidos (**Figura 7.2**). En cambio cuando la cantidad de potasio presente sobre la superficie del catalizador comienza a aumentar, las etapas de reacción que se ven favorecidas son: la formación de carbonatos a expensas de los nitratos, descomposición de los carbonatos para dar especies de potasio con elevada movilidad (en este trabajo se adjudica esta facultad al óxido de potasio), y regeneración de los nitratos partiendo de los nitritos y peróxidos (**Figura 7.3**). Cuando la cantidad de potasio es muy elevada, como se menciona más arriba, el acceso del oxígeno al óxido de cerio se encuentra restringida. Por otro lado, los iones peróxidos tampoco pueden alcanzar los átomos de carbono debido a que el catalizador se encuentra mayormente cubierto por especies de potasio (**Figura 7.4**).

Se ha encontrado además que cuando el catalizador formulado con 7% de potasio es calcinado a 800°C, presenta un comportamiento similar al óxido de cerio puro, o lo que es lo mismo, al catalizador con un 4% de potasio.

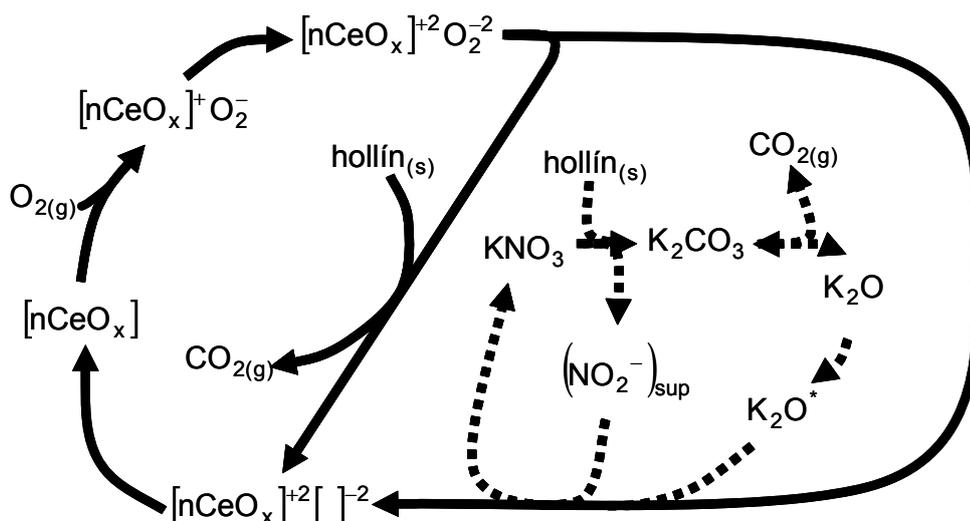


Figura 7.2: Esquema de reacción de combustión catalítica de hollín con $\text{KNO}_3(4)/\text{CeO}_2^{450}$ como catalizador

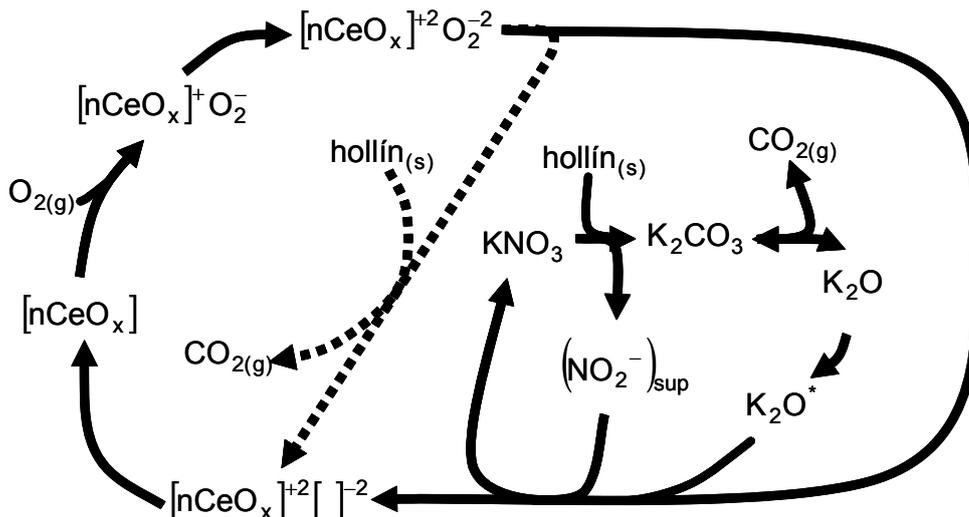


Figura 7.3: Esquema de reacción de combustión catalítica de hollín con $\text{KNO}_3(7)/\text{CeO}_2^{450}$ como catalizador

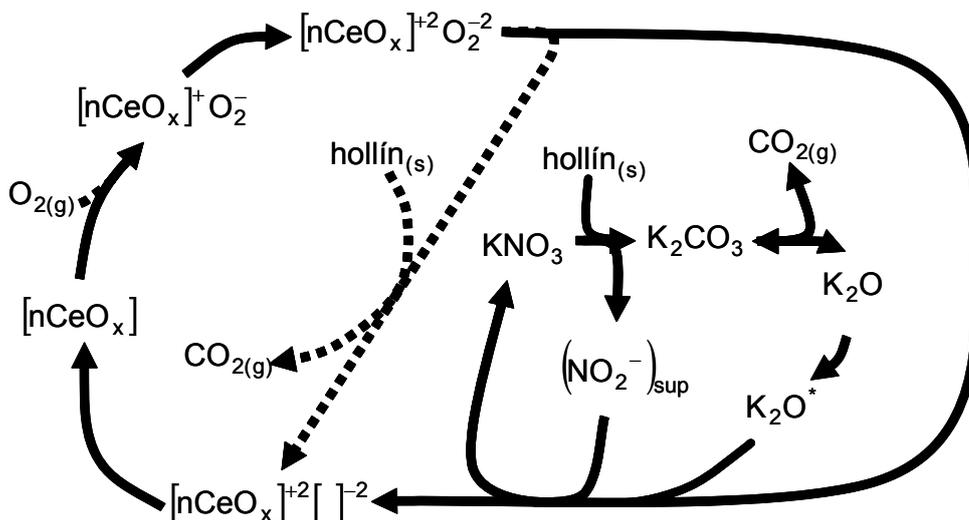


Figura 7.4: Esquema de reacción de combustión catalítica de hollín con $\text{KNO}_3(10-14)/\text{CeO}_2^{450}$ como catalizador

En cada uno de los esquemas se han representado con líneas punteadas las etapas del mecanismo de reacción que no se encuentran muy favorecidas con respecto a las etapas que se representan con líneas continuas.

7.1.3 Sobre los catalizadores de $\text{K}_{xx}(7)/\text{CeO}_2$

Se han encontrado modelos cinéticos que contemplan la influencia que tiene el anión de la sal precursora en la combustión catalítica de hollín. Se ha supuesto que esta

influencia es sobre alguno de los parámetros cinéticos y posiblemente las alteraciones de la superficie catalítica estén relacionadas con la estabilidad de la sal precursora. Los diferentes precursores de potasio se pueden ordenar de la siguiente manera según la actividad de los catalizadores obtenidos: $\text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 \approx \text{KOH} > \text{KCl} \approx \text{CeO}_2$.

El modelo cinético que se propuso para el caso en el que se emplea cloruro de potasio como precursor de potasio es el mismo que el propuesto para el óxido de cerio (**Figura 7.1**). Esto se hizo así porque ambos catalizadores se han comportado de maneras muy similares. En cambio para los casos en que se emplea hidróxido o carbonato de potasio el modelo es el que se representa en la **Figura 7.5**.

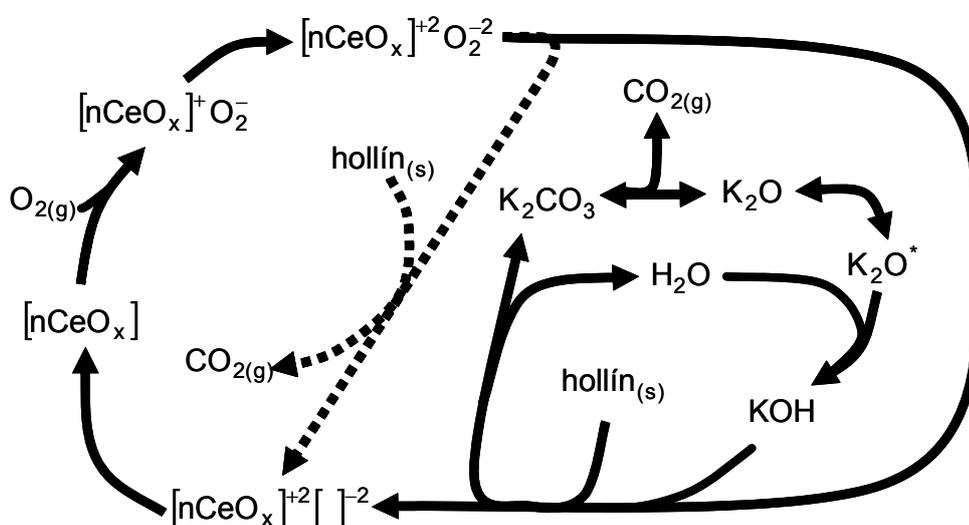


Figura 7.5: Esquema de reacción de combustión catalítica de hollín con $\text{K}_{\text{CO}_3\text{-OH}}(7)/\text{CeO}_2^{450}$ como catalizador

7.1.4 Sobre los catalizadores de MA(7)/ CeO_2

Se ha encontrado además que la electropositividad de los cationes de los metales alcalinos también tiene influencia sobre la actividad del catalizador. Debido a las diferentes respuestas del sistema reaccionante es de esperar que este cambio de actividad vaya acompañado de un cambio de mecanismo de reacción, o bien, si siguen el mismo mecanismo que el encontrado para el caso del potasio, debe existir una gran variación de los parámetros cinéticos.

7.1.5 Sobre los catalizadores de $K_{NO_3}(7)/MgO$, $K_{NO_3}(7),Co/MgO$, $K_{NO_3}(7)/La_2O_3$

Se ha encontrado que los perfiles de TPO varían de acuerdo con el soporte que se emplea. Estos resultados estarían indicando que los mecanismos de reacción mediante el cual se conduce la combustión catalítica de hollín no son los mismos que el encontrado para el óxido de cerio y potasio soportado sobre óxido de cerio.

En todos los casos se ha visto que el agregado de potasio mejora notablemente la actividad del catalizador. Posiblemente esto se deba a la formación de las especies con elevada movilidad, a la modificación de la basicidad de a superficie del soporte, o bien que los nitratos formen parte del mecanismo de reacción.

De los resultados de los ensayos de caracterización para los catalizadores preparados con óxido de lantano, se puede inferir que el mecanismo de reacción es mucho más complejo que el propuesto para el óxido de cerio.

Es notable que el cobalto a pesar de poseer propiedades redox no mejore la actividad catalítica del óxido de magnesio. Esto indicaría que es necesaria la existencia de especies con capacidad de intercambio de oxígeno, pero además que puedan difundir por algún mecanismo sobre la superficie del catalizador.

7.2 Cuestiones Pendientes

El modelo cinético obtenido para los catalizadores preparados con óxido de cerio es robusto, y es capaz de reproducir en forma muy satisfactoria el complejo comportamiento de este sistema heterogéneo. No obstante, la calidad de ajuste se podría mejorar aun más si se incorporan otros parámetros, como por ejemplo tener en cuenta que el orden de reacción para el carbono es variable. Para determinar esta dependencia del orden de reacción con la conversión los datos experimentales obtenidos con las combustiones parciales e isotérmicas deben ser procesados nuevamente incorporando dicha dependencia.

Los catalizadores preparados con óxido de lantano mostraron una buena actividad para la combustión catalítica del hollín. Para lograr obtener un mecanismo de reacción será

necesario realizar más experiencias de actividad y caracterización de manera similar que se ha hecho para el óxido de cerio.

7.3 Proyecciones Futuras

Los estudios realizados hasta el momento han permitido obtener modelos cinéticos heterogéneos muy buenos para el caso en el que se emplean catalizadores preparados con óxido de cerio y potasio. Como ya se mencionó en el punto anterior, el ajuste de los datos experimentales y las predicciones del modelo se podrían mejorar aún más si se considera orden de reacción variable del carbono. La buena actividad de estos catalizadores justifica que sean evaluados en atmósferas más complejas, es decir, analizar cual es la influencia que tienen sobre la actividad y el mecanismo de reacción los óxidos de nitrógeno, vapor de agua y dióxido o monóxido de carbono, en forma separada o conjunta, ya que estas sustancias se encuentran presentes en los gases de escape de los vehículos.

Se pudo ver que la temperatura a la cual se calcinan los catalizadores de $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ afectan la actividad del catalizador. Sería interesante estudiar cual es el efecto de sintetizar los mismos catalizadores partiendo de nitrato de cerio y potasio en lugar de prepararlos por impregnación húmeda como se ha realizado en este trabajo.

Por otro lado, dada la buena actividad de los catalizadores se justifica evaluarlos en una etapa posterior de estudio más aplicado: soportarlos o sintetizarlos 'in situ' en filtros o espumas cerámicas y posterior ensayo en bancos de prueba bajo condiciones reales. Esto último requiere abordar una serie de situaciones completamente nuevas, como lo son la deposición del material activo sobre los soportes cerámicos, el escalado, etc.

Anexo I

Emisiones de Gases de Escape

La composición de las emisiones de los gases de escape de los motores Otto y Diesel es distinta debido a que las condiciones de combustión son diferentes en ambos motores. Las emisiones se pueden clasificar en tres grupos: componentes inocuos, componentes nocivos regulados y componentes nocivos no regulados [1].

Componentes inocuos.

Dentro de este grupo se encuentran los componentes que no tienen efectos adversos directos sobre la salud humana, aunque por supuesto el dióxido de carbono es uno de los responsables del efecto invernadero. Las concentraciones típicas de estas sustancias se listan en la **Tabla AI.1** [1]. Los motores Diesel operan con exceso de oxígeno mientras que los motores Otto lo hacen en condiciones cercanas a la estequiométrica, hecho que se evidencia por los valores de concentración de oxígeno.

Tabla AI.1: Concentraciones típicas de emisiones inocuas de gases de escape de motores de combustión interna (expresadas en % vol.)

Compuesto	Motor Diesel	Motor Otto
O ₂	5 – 15	0.2 – 2
CO ₂	2 – 12	10 – 13.5
H ₂ O	2 – 10	10 – 12
N ₂	70 – 75	70 – 75

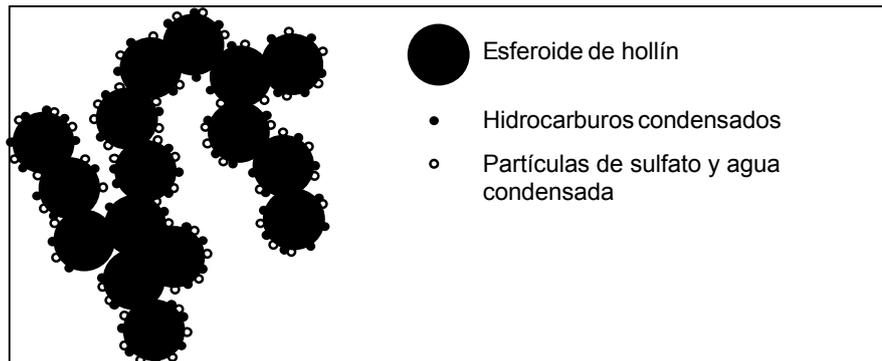
Componentes nocivos regulados

Las emisiones que se encuentran sujetas a regulación se muestran en la **Tabla AI.2**. Dentro del grupo de hidrocarburos (HC) se encuentra un gran número de compuestos livianos (metano, etano, etileno), y también se encuentran, aunque en muy baja concentración, hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs). El material particulado es la combinación del hollín y otros materiales en fase sólida o líquida que son recolectados cuando los gases de escape pasan a través de un filtro. Según la US Environmental Protection Agency (EPA) se define como ‘todos los compuestos colectados en un filtro ubicado en la corriente de gases de escape de un motor Diesel (o vehículo) a una temperatura máxima de 325K’. Este material particulado está compuesto por un núcleo de hollín (carbono) incluyendo material inorgánico, hidrocarburos adsorbidos (usualmente referidos como fracción orgánica soluble), SO₃ (o ácido sulfúrico) y agua. En la **Figura AI.1** se muestra un esquema del material particulado. Las emisiones de óxidos de azufre dependen del contenido de azufre del combustible, el cual se encuentra limitado por la legislación. Una concentración del 0.05% P/P de azufre en el combustible diesel da una concentración de óxidos de azufre en los gases de escape entre 5 y 30 ppm (expresados como SO₂) dependiendo de la relación combustible – aire [1].

Tabla AI.2: Concentraciones típicas de emisiones nocivas reguladas de gases de escape de motores de combustión interna (expresadas en % vol.)

Compuesto	Motor Diesel	Motor Otto
CO	0.01 – 0.1	0.1 – 6
HC*	0.005 – 0.05	0.5 – 1
NO _x	0.003 – 0.06	0.04 – 0.4
Particulados**	20 – 200	1 – 10
SO _x	Proporcional al contenido de S	

*: expresado como metano

: expresado en mg/m³Figura AI.1:** Composición de material particulado*Compuestos nocivos no regulados*

Además de las emisiones nocivas con un límite de concentración máximo permitido, existen otros compuestos presentes en los gases de escape que no se encuentran regulados. Los más importantes son los que se encuentran detallados en la **Tabla AI.3**. Los aldehídos son los responsables del olor típico de los gases de escape. Los PAHs se encuentran tanto en la fase gaseosa como adsorbidos en el material particulado, consiste de combustible que no se ha quemado, radicales de hidrocarburos originados en la combustión, y aceite lubricante. Se cree que estos PAHs tienen efectos negativos sobre la salud, incluso algunos de ellos se han encontrado cancerígenos [1].

Tabla AI.3: Concentraciones típicas de emisiones nocivas no reguladas de gases de escape de motores de combustión interna (expresadas en mg/milla.)***

Compuesto	Motor Diesel	Motor Otto
Aldehídos	0	60
Amoníaco	2	4
Cianuro	1	10
Benceno	6	80
Tolueno	2	240
PAHs	0.3	0.2

***: para un auto Volkswagen de 4-5 cilindros

Hollín

El hollín no es una sustancia claramente definida, pero en términos generales se puede decir que se trata de un sólido compuesto por carbono e hidrógeno. La relación entre estos dos elementos puede ser muy variable, en el rango 1 a 8. El menor valor corresponde a partículas recién formadas y el máximo para partículas 'envejecidas'. Se forma a partir de combustible parcialmente quemado, que se agrupa formando núcleos partiendo de fase vapor, y generando fases sólidas en regiones ricas en combustibles a elevada temperatura.

Los hidrocarburos u otras moléculas pueden condensar o adsorberse (dependiendo de las condiciones del medio) sobre estos núcleos de hollín [2]. Típicamente el SOF (fracción orgánica soluble) es un 55% de la partícula de hollín completa, conteniendo 20% de combustible y 35% de lubricante [1], aunque estos porcentajes son muy variables, ya que dependen del diseño del motor y de las condiciones de operación. Los valores de SOF son muy altos cuando un motor pequeño acelera y la temperatura de los gases de escape es baja [3]. La fracción de particulado que resulta ser hollín generalmente se estima determinando la fracción seca. La fracción de hollín en el material particulado generalmente es variable, pero siempre es mayor al 50% [2].

Procesos de generación de hollín

Como los estudios de la formación de hollín en los cilindros de los motores Diesel poseen una serie de problemas prácticos, se han realizado una serie de estudios bajo condiciones modelo. La formación de hollín en mecheros de llama difusiva no difiere mucho del que se forma en los motores [1].

La formación del hollín ocurre en la zona de reacción cercana a las gotas de combustible en donde la temperatura es elevada y el combustible se encuentra en exceso, es decir los hidrocarburos se oxidan en condiciones subestequiométricas de oxígeno [1]. La evolución desde los hidrocarburos que se encuentran en fase líquida (o vapor) hasta el hollín en fase sólida involucra seis procesos: pirólisis, nucleación, coalescencia, crecimiento superficial, aglomeración y oxidación. Una secuencia de los primeros cinco procesos se muestran en la **Figura A1.2**, mientras que la oxidación puede llevarse a cabo en cualquiera de los cinco puntos anteriores para dar CO, CO₂ y H₂O [2]. Todos estos procesos se producen en diferentes escalas de tiempo, variando desde unos pocos microsegundos (proceso inicial de nucleación) hasta unos milisegundos (formación completa del hollín, oxidación, enfriamiento y expansión del cilindro) [1].

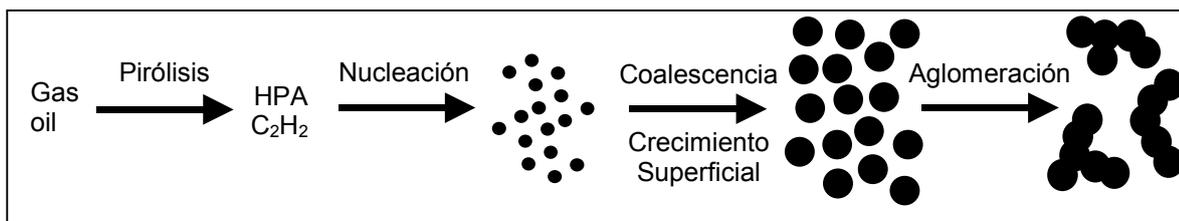


Figura A1.2: Diagrama esquemático de los procesos involucrados en la formación de hollín

Pirólisis

La velocidad de reacción de la pirólisis depende de la temperatura y la concentración. La pirólisis del gasoil da como productos de reacción compuestos que son precursores de la formación de hollín. Tanto la velocidad de reacción de pirólisis como la oxidación se incrementan con la temperatura, pero el aumento de la velocidad de reacción de oxidación es mayor. Esto explica por que en las llamas premezcladas en la que existe cierta cantidad de oxígeno, la formación de hollín es menor que en las llamas en régimen difusivo, en las cuales hay ausencia de oxígeno en la región pirolítica. Los productos de pirólisis de la mayoría de los combustibles son esencialmente hidrocarburos insaturados, poliacetilenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) y especialmente acetileno [2].

Nucleación

La nucleación o iniciación de partículas de hollín es la formación de partículas a partir de reactivos presentes en la fase gaseosa. Estas partículas no contribuyen significativamente a la masa total de hollín pero si tienen influencia en la masa final de hollín, debido a que proporciona nuevos sitios para el crecimiento superficial [2]. Se han comparado una serie de datos experimentales y se ha concluido que el número de núcleos iniciales presentes en el cilindro (a una presión de 6.5Mpa) es aproximadamente $2.5 \cdot 10^{20}$ núcleos·m⁻³, lo que físicamente se traduce en una densidad de 250 núcleos por micrómetro cúbico [1].

Crecimiento Superficial

Es el proceso mediante el cual se incrementa la masa de las partículas nucleadas por adición de nuevas moléculas. No existe una distinción clara entre el fin de la nucleación y el comienzo del crecimiento superficial, en realidad ambos procesos son concurrentes. Durante el crecimiento superficial, la superficie caliente de las partículas continúa adsorbiendo hidrocarburos gaseosos (principalmente acetilenos). Esto conduce a un aumento en la masa de las partículas manteniéndose constante el número de las mismas. Los diámetros de partícula crecen desde 1–2 nm hasta unos 10–30 nm. El crecimiento continúa hasta que la partícula es desplazada a una zona menos reactiva y más fría. El

crecimiento de las partículas más pequeñas es mayor que el de las partículas con tamaños mayores [2]. Durante este proceso la relación carbono–hidrógeno aumenta considerablemente.

Coalescencia y Aglomeración

Ambos son procesos mediante los cuales más de una partícula se combina. La coalescencia sucede cuando dos o más partículas esféricas colisionan y coalescen, generando una nueva partícula de forma básicamente esférica. Como resultado de esto disminuye el número de partículas manteniéndose la masa constante. La aglomeración ocurre cuando partículas individuales (o primarias) se van adhiriendo para formar grandes grupos de partículas primarias generalmente con estructura del tipo cadena. Las partículas primarias mantienen su forma esférica [2].

Principales efectos de parámetros físicos sobre la formación de hollín

Es interesante comprender como diferentes parámetros tales como temperatura, presión, composición del combustible y estequiometría combustible:aire afectan la formación y oxidación del hollín de manera de entender como el diseño del motor y/o cambios del combustible afectan la producción de hollín. Debido a la complejidad de los fenómenos de mezclado y reacciones que ocurren en los motores de combustión interna, esta es una de las aplicaciones más difíciles de estudiar en relación con separar los efectos de las variables individuales [2].

Temperatura

La temperatura es el parámetro que mayor influencia tiene sobre la generación de hollín. Como se dijo anteriormente aumenta tanto la velocidad de formación como de oxidación al aumentar la temperatura.

Presión

En experiencias hechas con llamas, cambios en la presión provocan cambios en la temperatura, velocidad de flujo, estructura de la llama y difusividad térmica. Debido a esto es difícil separar el efecto de la presión sobre la formación de hollín, pero a grandes rasgos se puede decir que un aumento en la presión conduce a un aumento en la generación de hollín con una velocidad que puede ser hasta cuadrática en la presión [2]. Esto concuerda con el hecho que a mayor presión habrá más impactos entre moléculas reactivas y por lo tanto se tendrán mayores velocidades de reacción, y entonces se incrementa la concentración de precursores sólidos. O bien, si se analiza desde el punto

de vista termodinámico, al aumentar la presión en un sistema donde los reactivos son gaseosos y los productos sólidos la velocidad de reacción se ve favorecida.

Estequiometría

El efecto que tiene el oxígeno también es complejo. Se puede aumentar la cantidad de oxígeno mediante cambios en la composición del combustible o bien ajustando la estequiometría de combustión. En forma general, a mayor cantidad de oxígeno menor formación de hollín, sin embargo esto no siempre sucede [2].

Composición del combustible y estructura

Los elementos del combustible que son de interés en los motores de combustión interna son carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre. La cantidad de cada uno de estos elementos determina la composición del combustible mientras que la ubicación y el tipo de enlace que presentan en las moléculas que hacen al combustible determinan la estructura de este último. La literatura sugiere que la composición del combustible tiene mayor influencia sobre la formación de hollín que la estructura. Cuanto más carbono tenga una molécula, mayor será la tendencia a formar hollín. Como se mencionó más arriba, la presencia de oxígeno en las moléculas disminuye la tendencia a formar hollín. De menor importancia que el oxígeno, pero aún así relevante, es el hecho de que cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno menor es la tendencia a formar hollín. El azufre no se encuentra directamente involucrado con la formación de hollín, pero contribuye de manera directa a la formación de los materiales particulados ya que sus productos de oxidación se adhieren a los núcleos de hollín dando como resultado un incremento en el tamaño y masa de las partículas [2]. La emisión de material particulado se puede disminuir bajando el contenido de azufre del combustible mediante hidrodesulfurización o bien agregando combustibles alternativos con bajo contenido de azufre, por ejemplo: metanol, etanol, gas natural comprimido, o biodiesel. Además algunos de estos combustibles pueden utilizarse solos sin necesidad de grandes modificaciones en el motor.

Efectos de parámetros de diseño del motor sobre la formación de hollín

El estudio de los mecanismo de formación y oxidación de hollín tiene relevancia a fin explicar los resultados observados en experiencias realizadas en motores variando diferentes parámetros.

Geometría de la cámara de combustión

Los aspectos más críticos referidos a estos parámetros son los efectos que tienen sobre el torbellino y alimentación de combustible líquido. La entrada de aire se encuentra

dominada por la velocidad en la boquilla y el ángulo del cono formado por el spray y prácticamente no se ve afectado por el torbellino. El torbellino aumenta la turbulencia y el mezclado elevando la velocidad de combustión tardía en el proceso de inyección y después de esta última. Esto permite que el hollín se quemé rápidamente mientras la temperatura del gas se mantiene elevada en la pre-expansión. Si el combustible líquido en la boquilla moja la superficie del pistón o cámara del motor, se reduce el tiempo de spray y la cantidad de aire que ingresa, aumentándose la cantidad de hollín [2].

Tiempo de inyección

Este parámetro puede presentar complejidades en las emisiones de particulados. En forma general, cuanto más adelantado es el tiempo de inyección se obtienen menores cantidades de particulados y mayores cantidades de óxidos de nitrógeno mientras que cuanto mayor sea el retardo de inyección se producen mayores cantidades de particulados y menores de óxidos de nitrógeno, dando como resultado la conocida curva NO_x -particulado de combustión de diesel [2].

Transientes en el motor

Los cambios que más afectan a la emisión de particulados son las aceleraciones bruscas que se producen en cambios bajos (cuando un vehículo comienza a moverse por ejemplo). En este caso se producen grandes cantidades de material particulado debido a dos factores, la turbocompresión y el aumento de la presión de alimentación. Esto produce un retardo en la inyección del combustible dando como resultado:

- el flujo total de combustible excede la disponibilidad de oxígeno en el cilindro
- la baja densidad de carga de aire combinado con alimentaciones elevadas de combustible líquido permite que este último moje las superficies del cilindro [2].

Inyecciones múltiples

Uno de los métodos más recientes y prácticos para reducir la emisión de material particulado es el empleo de múltiples inyecciones en un mismo ciclo. Una estrategia típica de inyecciones múltiples emplea una inyección piloto, una principal y una posterior a pesar de que se han investigado más de tres períodos de inyección. La función de la inyección piloto es aumentar la temperatura antes de la inyección principal de esta manera reducir el retardo de la ignición. El retardo reducido de la ignición principal disminuye la fracción de combustible quemado en la premezcla inicial reduciendo el ruido mediante una disminución del crecimiento de presión y el pico de la misma durante el quemado de la premezcla. La inyección piloto sin embargo da como resultado un aumento en la

formación de hollín, es por esto, que para reducir la emisión de material particulado se realiza una tercera inyección para favorecer la oxidación del hollín [2].

Inyección auxiliar de aire

Se ha demostrado que la inyección de aire breves instantes después de culminada la inyección reduce la emisión de material particulado. Se cree que el mayor beneficio de esta inyección secundaria de aire es aumentar la turbulencia y el mezclado dando como resultado temperaturas mayores al final de la combustión favoreciendo el quemado del hollín [2].

Recirculación de gases de escape (Exhaust Gas Recirculation, EGR)

Se logra disminuir la temperatura de combustión y la presión parcial de O_2 , con lo que disminuye la emisión de NO_x pero aumenta la emisión de material particulado [4]. El efecto es similar al del retardo en el tiempo de inyección, a mayor retardo (mayor EGR) mayor cantidad de material particulado.

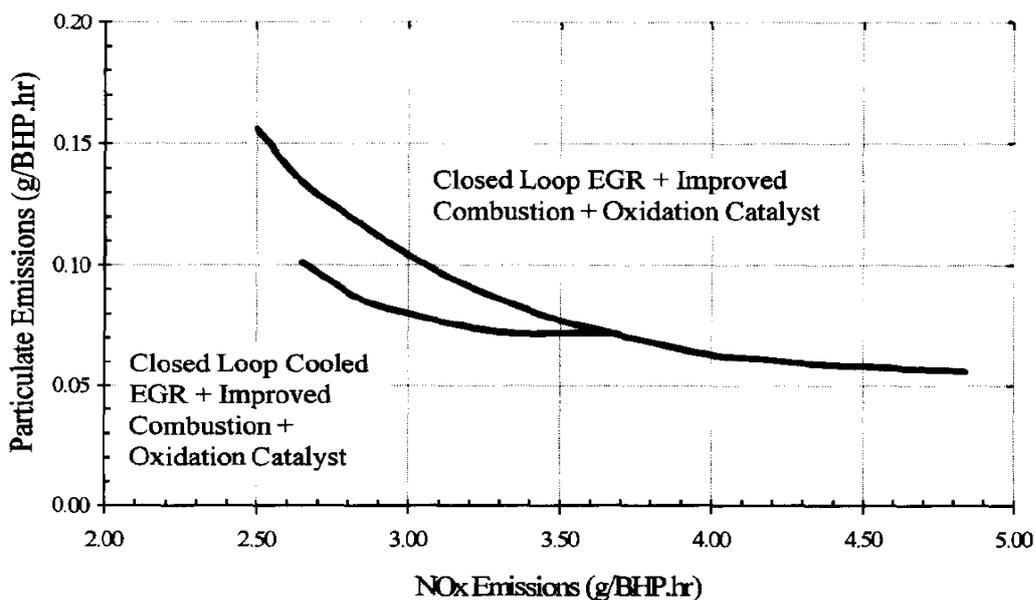


Figura A1.3: Efecto del EGR en las emisiones de NO_x y material particulado [4].

Referencias

- [1] J.P.A Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, Fuel Processing Technology 47 (1996) 1
- [2] D.R. Tree, K.I. Svensson, Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 272
- [3] D.B. Kittelson, Journal of Aerosol Science 29 (1998) 575
- [4] J.C. Summers, S. Van Houtte, D. Psaras, Applied Catalysis B: Environmental 10, 1996, 139

Anexo II

Tratamiento de Gases de Escape

En la introducción general se mencionó que en la actualidad el tratamiento de los gases de escape es la solución más efectiva para la eliminación del material particulado [1-8]. Existen diferentes variantes para el post-tratamiento:

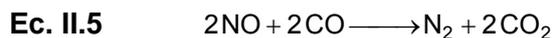
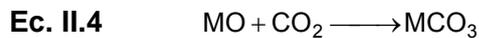
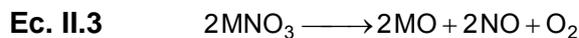
- ☑ Remoción de NO_x y posterior remoción de material particulado
- ☑ Remoción simultánea de NO_x y material particulado

Remoción de óxidos de nitrógeno

Los catalizadores más utilizados para la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno contienen mezclas de metales nobles (platino, rodio, paladio, etc.), siendo el platino y el rodio los más empleados [9-11]. También se emplean catalizadores que contienen platino-rodio-potasio [12].

Existen dos maneras prácticas de convertir el NO_x a N₂ en condiciones 'pobres', es decir, exceso de oxígeno, que representa la condición normal de operación del motor.

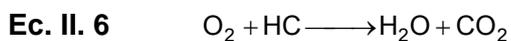
La primera involucra el almacenamiento de NO_x como nitratos durante los períodos 'pobres'. Luego, en forma periódica cuando la trampa de NO_x se va saturando, la composición de los gases de escape es pasada a condiciones reductoras por un corto período de tiempo mediante un exceso de combustible (condiciones 'ricas') [13]. En el siguiente esquema de reacción se muestra lo que posiblemente ocurre:



las expresiones dadas por **Ec. II.1** y **Ec. II.2** corresponden a las condiciones de manejo 'pobre', mientras que las tres restantes (**Ec. II.3**, **Ec. II.4** y **Ec. II.5**) corresponden a las condiciones ricas (reductora). La primera etapa, la oxidación del NO a NO₂, es la etapa más importante del mecanismo. Se encuentra catalizada por platino y determina el comportamiento del catalizador a baja temperatura. A temperaturas un poco más elevadas los nitratos se vuelven inestables descomponiéndose para liberar NO_x, el que es

reducido sobre el rodio para dar N_2 . Con M se ha simbolizado a un elemento básico, los más usados son los metales alcalinos.

La segunda opción consiste en la reducción catalítica selectiva (SCR), ya que la reducción catalítica no selectiva (NSCR) no se puede aplicar de la forma que se hace en los catalizadores de tres vías para los motores Otto. Los agentes reductores más empleados son monóxido de carbono, hidrocarburos o urea. Como catalizador se emplea platino, cobre, iridio [14] y recientemente la plata esta cobrando interés [15]. En la SCR la reducción de los NO_x compite con la reducción del O_2 , afortunadamente la reducción de los NO_x es la dominante a pesar del gran exceso de O_2 . Si el agente reductor son hidrocarburos el esquema de reacción es el que sigue [13]:



Con las condiciones actuales de operación de los motores Diesel, empleando catalizador de platino, sólo es posible alcanzar conversiones moderadas de NO_x . Si se emplean elevadas relaciones de HC/NO_x , la conversión aumenta considerablemente, pero de esta manera el proceso deja de ser económico debido a las grandes cantidades de HC requeridas [13].

Remoción de material particulado

Filtros no catalíticos (trampas)

Estos filtros actúan como trampa del material particulado. Los más difundidos son los monolitos y espumas cerámicas, siendo los primeros mucho más efectivos que las segundas. Es necesario realizar una regeneración periódica para eliminar el hollín acumulado. Debido a las elevadas velocidades de los gases en el caño de escape se deben evitar grandes acumulaciones que provoquen grandes caídas de presión afectando el rendimiento del motor. En la **Figura 1** se muestran los tres tipos más importantes de trampas de hollín disponibles comercialmente. Los monolitos de flujo filtrante (wall flow filters) generalmente se encuentran hechos de carburo de silicio parcialmente sinterizado o granos de cordierita con diámetro de poros de 10-20 μ m (**Figura 1a**). Este tipo de filtro es muy eficiente (mayor al 90%) ya que están basados en un proceso de filtración superficial. Una de las ventajas de este tipo de filtro es su gran superficie de filtración por

unidad de volumen. Estas dos características, hacen que esta opción sea muy atractiva. Las espumas cerámicas pueden ser construidas de diversos materiales, óxido de circonio –óxido de aluminio endurecido, mullita, carburo de silicio, etc. (**Figura 1b**). En estos casos los diámetros de poro son de 100-400 μm , consecuentemente la eficiencia de filtración es mucho menor. El tercer tipo, son los filtros de fibra de alúmina dopada (**Figura 1c**) en donde el diámetro de las fibras es de unos 10 μm . Para este tipo de filtros la eficiencia es también menor si se la compara con los primeros [16]. El sustrato de cordierita tiene un comportamiento satisfactorio en la mayoría de las aplicaciones de grandes motores con temperaturas elevadas de los gases de escape, sin embargo cuando opera a bajas temperaturas, donde se pueden conducir regeneraciones ‘descontroladas’, la cordierita es más susceptible a estrés térmico, lo que se relaciona con daños. El carburo de silicio tiene límites mayores de temperaturas de operación y mejores condiciones de durabilidad en estrés térmico. La desventaja que presenta este material es su mayor peso y costo [17].

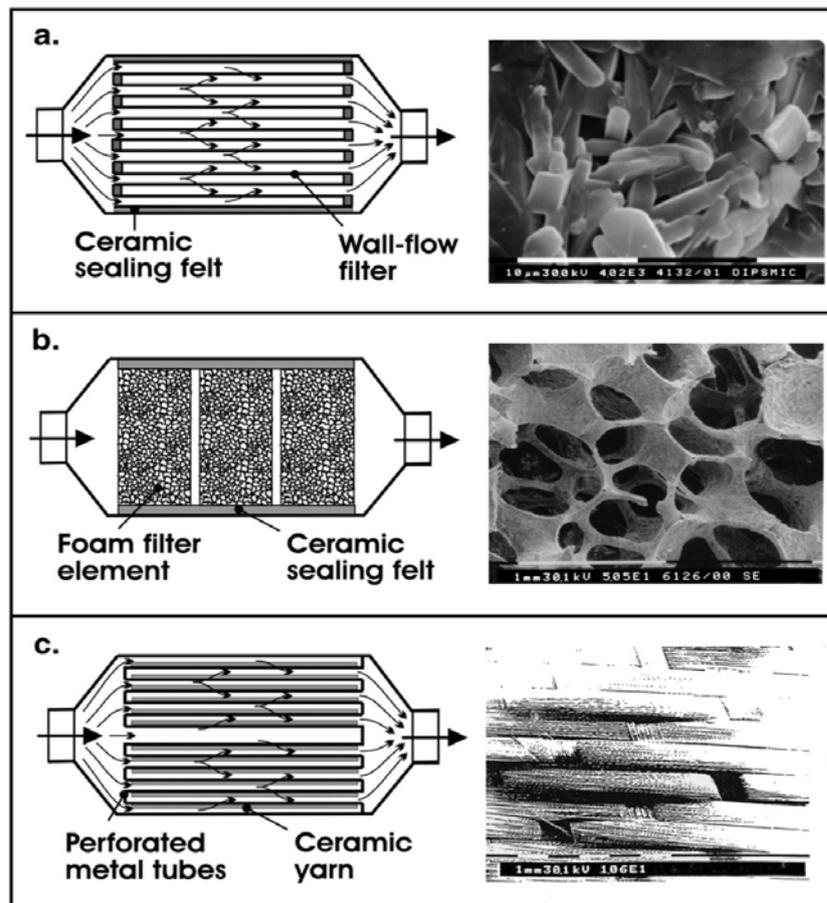


Figura II.1: Esquemas y micrografías de SEM de las principales trampas disponibles comercialmente. a) monolito de cordierita, b) espuma cerámica de SiC, c) filtro cerámico de fibras de Al_2O_3 [16].

Los mecanismos de recolección de material particulado se pueden clasificar como sigue:

- Filtración de lecho profundo: las partículas cuyo diámetro medio es menor que el diámetro medio de poro del filtro se depositan dentro de los canales del material poroso mediante una combinación de mecanismos gobernados por diferentes campos de fuerza.

- Filtración tipo torta: las partículas son retenidas en el filtro debido a que su diámetro medio es mayor que el diámetro medio de poro.

Los mecanismos mediante los cuales se produce la filtración de lecho profundo se pueden resumir en aquellos que gobiernan la deposición de aerosoles (esquematisados en la **Figura II.2**):

- Deposición difusional: **Figura II.2a**. Depende de los movimientos brownianos que exhiben las partículas más pequeñas (diámetro de partícula menor a $0.3\mu\text{m}$). Los movimientos de estas partículas no son uniformes a lo largo de la línea de flujo, pudiéndose mover hacia el cuerpo colector y quedando así retenidas.

- Deposición inercial: **Figura II.2b**. También se lo denomina intercepción inercial. Este mecanismo cobra importancia cuando el tamaño de partícula aumenta (consecuentemente aumenta la masa). Una partícula que sigue la línea de flujo cuando se acerca al cuerpo colector tiende a seguir al flujo, pero puede chocar debido a la inercia quedando así colectada

- Intercepción de línea de flujo: **Figura II.2c**. Ocurre cuando una línea de flujo pasa a una distancia igual a un diámetro de partícula del cuerpo colector. Entonces la partícula que viaja por la línea de flujo cuando se acerca al cuerpo colector puede ser colectada sin la influencia de los fenómenos brownianos o inerciales.

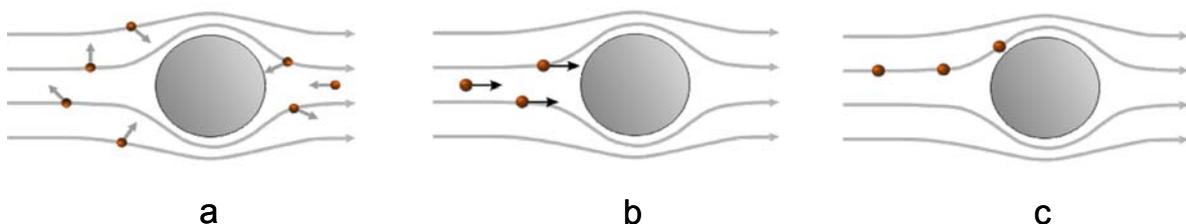


Figura II.2: Esquemas de mecanismos de deposición. El flujo gaseoso (representado con líneas de flujo) rodea el medio filtrante (esferas grandes), las esferas pequeñas representan el hollín que es arrastrado por el flujo gaseoso.

a) deposición difusional; b) deposición inercial; c) intercepción de línea de flujo

Regeneración de Filtros no catalíticos (trampas)

Una trampa filtra mecánicamente el material particulado de la corriente de los gases de escape aumentando la caída de presión en el filtro. Esta caída de presión no es deseable debido a que aumenta el consumo de combustible y disminuye el torque en el motor. Por esto se hace imperioso 'limpiar' periódicamente el filtro quemando el material carbonoso colectado. Esta oxidación de los materiales particulados es el proceso de regeneración. La temperatura de combustión no catalítica del hollín se encuentra cercana a los 600°C, pero la liberación de calor durante la combustión del hollín puede elevar la temperatura hasta 1000°C o más, según la cantidad de material carbonoso existente, lo cual somete al material cerámico a un gran estrés térmico acortando su vida útil debido a la generación de microfisuras. Por otro lado, la temperatura de los gases de escape en los motores pequeños no alcanza valores tan elevados. Entonces con el fin de sortear estos obstáculos se propusieron las siguientes alternativas:

- Agregado de compuestos organometálicos al combustible (Diesel). Los compuestos organometálicos son aditivos catalíticos que disminuyen la temperatura de combustión del hollín. La parte orgánica es quemada conjuntamente con el combustible en el cilindro del motor, quedando solo la partícula metálica (en forma de óxido). De esta manera estas partículas proporcionarían sitios de nucleación quedando así completamente rodeada de material carbonoso. Se han sugerido diferentes metales como aditivos. Los más populares son cerio [2,4,6] y hierro [1,7] debido a su baja toxicidad y bajo costo. Otros metales tales como cobre y molibdeno se caracterizan por una mayor actividad que el cerio y el hierro, pero como desventaja se pueden tener efectos adversos sobre la salud y el ambiente [17] ya que pueden formar dioxinas. A pesar de que con el agregado de los aditivos se logra disminuir considerablemente la temperatura de combustión del material particulado, es necesario realizar un calentamiento adicional de la corriente de los gases de escape ya que en los automóviles modernos las temperaturas de estos gases son muy bajas en todas las condiciones de operación. Una desventaja de los aditivos que se emplean actualmente es la formación de una cantidad extra de cenizas que se van acumulando en el filtro y con el tiempo hacen necesaria una operación de mantenimiento o incluso reemplazo. Otra desventaja es el equipamiento necesario para la dosificación de este aditivo con su correspondiente tanque extra. Una ventaja es que este sistema funciona bien con los niveles actuales de azufre en los combustibles diesel, cosa que no ocurre con los catalizadores de platino. Este tipo de tecnología es la empleada por *Peugeot-Citröen Societé d' Automobiles* [16].

- Sistema de trampa con regeneración continua (CRT): es un filtro de material particulado patentado [20] basado en la presencia de óxidos de nitrógeno en la corriente de los gases de escape. Básicamente consiste de un trampa de material particulado y un filtro catalítico ubicado previo a la trampa comúnmente denominado pre-oxidante (**Figura II.3**), en donde se convierten el 90% de los hidrocarburos y CO presentes en la corriente de los gases de escape a CO_2 . Asimismo también se oxida el NO a NO_2 en un 20 – 50%. El NO_2 es un oxidante mucho más poderoso que el O_2 . El dióxido de nitrógeno reacciona con el hollín para dar NO y CO_2 . Debido a la regeneración continua no existen grandes gradientes de temperatura con lo que se prolonga la vida útil de la trampa. Otra ventaja es que la ventana de temperaturas de operación se encuentra entre 200 y 450°C. El límite inferior viene dado por la oxidación de los HC y CO, mientras que el superior viene dado por el equilibrio entre el NO y NO_2 , que no se encuentra favorecido por encima de esta temperatura. La temperatura de balance es mayor a 200°C y depende del nivel de azufre del combustible [16].

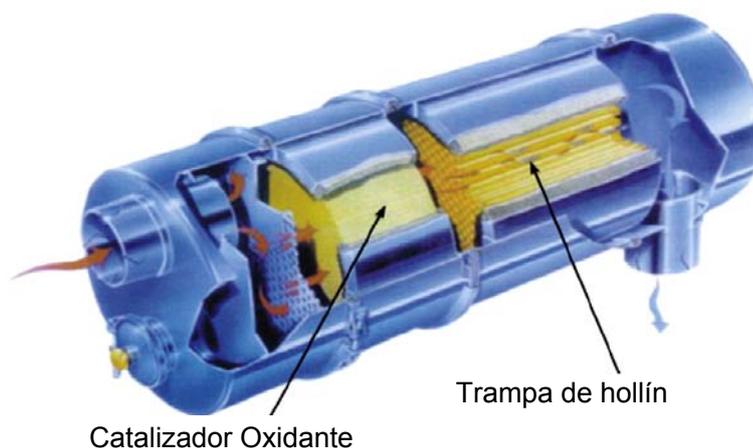


Figura II.3: Sistema de trampa con regeneración continua.

La principal limitación de este tipo de tecnología es la necesidad de combustibles con bajos niveles de azufre requerido por la elevada sensibilidad de los metales nobles presentes en el lecho pre-oxidante a los compuestos derivados del azufre. Sin embargo a pesar que desde 2005 en Europa y Estados Unidos se emplean este tipo de combustibles, pueden surgir problemas para las compañías de transporte internacionales que operen en países donde aun no se haya introducido el combustible con bajo contenido de azufre. Otra limitación es la dependencia que este sistema tiene con los NO_x , ya que en el futuro no se sabe cual será la concentración de estos óxidos en los gases de escape de los motores diesel.

- Filtro TU Delf: este sistema filtrante al igual que el CRT contiene un catalizador de platino que se encuentra situado antes de la trampa de hollín. Las diferencias que existen entre ambos sistemas son [21]:

- en el CRT el platino se encuentra depositado sobre un filtro cerámico de estructura monolítica, mientras que en el TU Delf se encuentra sobre una espuma cerámica

- en el sistema CRT el platino funciona como oxidante sólo apuntando a la generación de NO_x , sin entrapar y oxidar el hollín, en el filtro TU Delf el catalizador Pt/espuma cerámica es diseñado como un reactor multifuncional que no sólo funciona como generador de NO_2 sino que también como filtro de hollín.

Una ventaja específica es que el NO_2 es usado en forma catalítica, es decir cada NO_2 es usado en más de un ciclo de oxidación.

- Calentamiento del filtro mediante microondas o resistencia eléctrica: es otra de las opciones para alcanzar la temperatura de combustión del hollín, en lugar de calentar los gases se procede al calentamiento de la trampa. La generación de microondas no se considera práctica y muy probablemente no sea aplicada.

- Sistemas de regeneración mediante plasma: este es el método más avanzado capaz de reducir el material particulado a bajas temperaturas. El comportamiento de la oxidación del hollín en aire que ha sido previamente ionizado en un arco eléctrico (plasma térmico) en el rango de temperaturas desde 200 hasta 450°C ha sido investigado por Levendis y col. [22]. Se ha encontrado que la velocidad de oxidación puede aumentar más del 100%, atribuyendo este aumento de velocidad a la generación de especies reactivas en el plasma (radicales O, OH, o derivados de NO_x) que facilitan la combustión del hollín. La aplicabilidad del sistema es cuestionable debido a la generación de NO_x . Existen dos posibles configuraciones, la primera consta de un reactor en dos etapas, con la trampa de hollín situada corriente abajo del generador plasma y la segunda un lecho compacto en donde el generador plasma actúa como trampa de hollín. Esta última configuración emplea un lecho de pellets cerámicos que se encuentra entre dos electrodos cilíndricos tal como se puede ver en la **Figura II.4**.

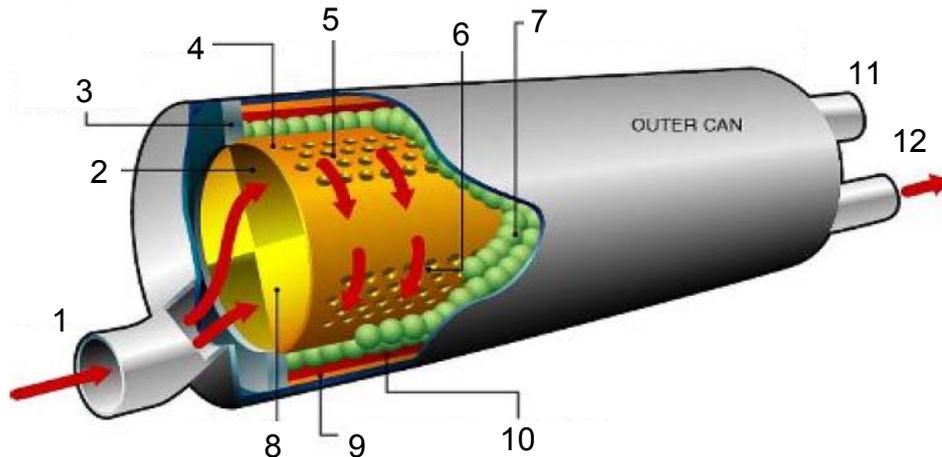


Figura II.4: Esquema de regenerador de plasma de simple etapa [17].

- 1) entrada de gases de escape; 2) canales para gases; 3) aislante;
 4) electrodo perforado; 5) salida de gases; 6) re-entrada de gases; 7) pellets cerámicos;
 8) bafles metálicos; 9) electrodo; 10) capa cerámica; 11) alimentación alto voltaje;
 12) salida gases de escape

Filtros catalíticos

Parece ser la opción más lógica. Lo más obvio es emplear el catalizador impregnándolo en las paredes del filtro. Esto permite llevar a cabo una regeneración continua del filtro sin alcanzar temperaturas elevadas. Actualmente se encuentra en estudio el desarrollo de filtros catalíticos basados en la filtración superficial habiéndose logrado catalizadores que presentan muy buena actividad para la combustión catalítica del hollín, sin embargo, una buena actividad catalítica no es suficiente si la eficiencia de filtrado es baja. Por otro lado el aspecto más importante en este contexto es el contacto entre el hollín y el catalizador. El contacto entre estos sólidos puede ser mejorado mediante el empleo de catalizadores con elevada movilidad superficial, catalizadores que promuevan el spill-over de oxígeno o bien catalizadores multifuncionales que promuevan la oxidación directa (en los puntos de contacto) e indirecta (a través de la formación de NO_2). Estos tres tipos de catalizadores se encuentran esquematizados en la **Figura II.5** [16].

Los catalizadores con elevada movilidad superficial son aquellos capaces de formar fases líquidas o fundidas. Se basan en mezclas eutécticas de óxidos metálicos que se encuentran en estado líquido a temperaturas relativamente bajas. Debido a este estado líquido las partículas de hollín pueden ser mojadas por el catalizador mejorando notablemente el contacto entre ambos compuestos (hollín y catalizador) [25-27].

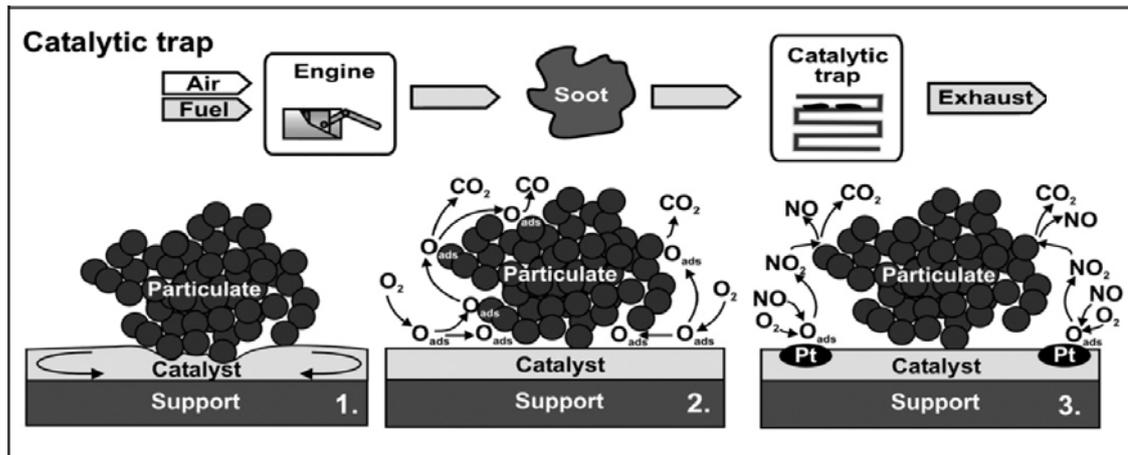


Figura II.5: Esquema de los diferentes tipos de catalizadores que se encuentran bajo estudio en el desarrollo de filtros catalíticos [16].

Remoción de NO_x y material particulado

En este caso, la reducción de los óxidos de nitrógeno y la oxidación del hollín se llevan a cabo en un sólo filtro catalítico, tal como se mostró en el esquema 3 de la **Figura II.5**.

En nuestro grupo de trabajo se han estudiado diferentes catalizadores para lograr la eliminación simultánea de estos contaminantes. Los catalizadores preparados con óxido de lantano, promovido o no con potasio han demostrado buena actividad para la combustión catalítica de hollín y buena capacidad de entrapar los óxidos de nitrógeno bajo la forma de nitratos [28]. Los nitratos formados, en condiciones reductoras se descomponen a nitrógeno molecular. El agregado de cobalto a estos catalizadores disminuye la estabilidad de los nitratos, haciendo que se descompongan a menor temperatura [28]. Se ha agregado bario a los catalizadores de potasio soportados sobre óxido de cerio con el fin de entrapar los NO_x bajo la forma de nitratos, sin embargo en la etapa de descomposición de estos nitratos sólo se han detectado óxidos de nitrógeno [29].

Los óxidos tipo espinela AB₂O₄ (A = Co, Mn; B = Cr, Fe) sintetizados por el método de combustión en solución demostraron ser efectivos para la eliminación simultánea de NO_x y hollín en filtros catalíticos [16]. Los óxidos tipo perovskita (ABO₃) derivados del lantano también han resultado efectivos en la eliminación simultánea de hollín y NO_x, en donde el carbono juega un papel importante en la reducción de los óxidos de nitrógeno [30].

Referencias

- [1] M. Molinier, O.H. Bailey, US Patent 7,189,375, 2007
- [2] J.A. Patchett, J.C. Dettling, E.A. Przybylsky, US Patent 7,229,597, 2007
- [3] W. Zhang, K.C.C. Kharas, US Patent 7,297,656, 2007
- [4] G.S. Son, US Patent, 7,316,106, 2008
- [5] Z. Dang, Y. Huang, A. Bar-Ilan, US Patent 7,332,454, 2008
- [6] W. Zhang, J.A. Imes, T.R. Taubert, T.L. Ricke, T.G. Angelo, US Patent 7,340,888, 2008
- [7] M. Pfeifer, B. van Stetten, C. Kühn, R. Staab, L.M. Ruwisch, P. Kattwinkel, J. Geishoff, E. Lox, T. Kreuzer, US Patent 7,351,382, 2008
- [8] M.V. Twigg, US Patent 7,404,933, 2008
- [9] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, Applied Catalysis B: Environ. 81 (2008) 150
- [10] N. Li, A. Wang, J. Tang, X. Wang, D. Liang, T. Zhang, Applied Catalysis B: Environmental 43, 2003, 195
- [11] L.F. Cordoba, W.M.H. Sachtler, C.M. de Correa, Applied Catalysis B: Environmental 56, 2005, 269
- [12] B.S. Sanchez, E.E. Miró, C.A. Querini, enviado a Applied Catalysis A: General
- [13] M.V. Twigg, Applied Catalysis B: Environmental 70, 2007, 2
- [14] J. Lahaye, S. Boehm, P.H. Chambrion, P. Ehrburger, Combustion and Flame 104, 1996, 199
- [15] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satakawa, A. Satsuma, T. Hattori, Applied Catalysis B: Environmental 54, 2004, 137
- [16] D. Fino, V. Specchia, Powder Technology 180, 2008, 64
- [17] G.A. Stratakis, Tesis Doctoral: Experimental Investigation of Catalytic Soot Oxidation and Pressure Drop Characteristics in Wall-Flow Diesel Particulate Filters, 2004
- [18] H. Jung, D.B. Kittelson, M.R. Zachariah, Combustion and Flame 142, 2005, 276
- [19] J. Zhang, C.M. Megaridis, Combustion and Flame 105, 1996, 528
- [20] B.J. Cooper, H.J. Jung, J.E. Thoss, US Patent 4902487, 1990
- [21] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 51, 2004, 9
- [22] Y. Levendis, C. Larsen, SAE paper 1999-01-0114, 1999
- [23] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Fuel Processing Technology 47, 1996, 1
- [24] B. Jang, T. Yeon, H. Han, Y. Park, J. Yie Catalysis Letters 77, 2001, 21

- [25] G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini, V. Specchia, *Catalysis Today* 60, 2000, 33
- [26] D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco, V. Specchia, *AIChE Journal* 49, 2003, 2173
- [27] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 1999, 165
- [28] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 2003, 397
- [29] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Journal of Catalysis* 220, 2003, 424
- [30] S.S. Hong, G.D. Lee, *Catalysis Today* 63, 2000, 397

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer el apoyo, la confianza y las palabras de aliento de mis directores, Carlos y Ma. Alicia...

Un agradecimiento especial para Lore... por esa infinita paciencia y comprensión...

También quiero agradecer a mis compañeros de trabajo, Adriana, Albana, Ariela, Bárbara, Belén, Bruno, César, Claudia, Eduardo, Evangelina, Ezequiel, Fernanda, Gustavo, Ignacio, Ma. Laura, Ma. Soledad, Natalia, Nicolás, Ramiro, Silvana, Viviana... (seguro que me olvido de alguien) por ayudar con ideas 'locas', por su buen humor y por todos esos muy buenos momentos compartidos

No me puedo olvidar de dar gracias a esos amigos que nos da la vida... Euge, Flaca, Guille, Gustavo, Marcos, Nico, Pablo, Rafa, Rulo, Sil... por ser mis cables a tierra

A mi familia... que desde aquí o allí se que me apoyan de manera incondicional...

A la vida...

